



**HAL**  
open science

# Développement d'une méthode de potentiel-modèle à un électron pour l'étude de systèmes diatomiques excités : application à l'échange de charge d'ions multicharges dans des plasmas astrophysiques

Pierre Valiron

► **To cite this version:**

Pierre Valiron. Développement d'une méthode de potentiel-modèle à un électron pour l'étude de systèmes diatomiques excités : application à l'échange de charge d'ions multicharges dans des plasmas astrophysiques. Astrophysique stellaire et solaire [astro-ph.SR]. Université de Bordeaux 1, 1981. Français. NNT: . tel-00725701

**HAL Id: tel-00725701**

**<https://theses.hal.science/tel-00725701v1>**

Submitted on 27 Aug 2012

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

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

*A. Omont*

**GROUPE D'ASTROPHYSIQUE**  
Université Scientifique  
et Médicale de Grenoble  
CERMO - B.P. 53 X  
38041 GRENOBLE CEDEX  
Tél. (76) 54.81.52 poste 692

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

## L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

### DOCTEUR D'ÉTAT ÈS SCIENCES

PAR

**Pierre VALIRON**

**Développement d'une méthode de potentiel-modèle à un électron  
pour l'étude de systèmes diatomiques excités ;  
application à l'échange de charge d'ions multichargés  
dans des plasmas astrophysiques.**

*Soutenu le 5 mai 1981, devant la Commission d'Examen :*

MM. Ronald McCARROLL, Professeur.....	<b>Président.</b>
Alain BAUDRY, Astronome-Adjoint .....	
Philippe DURAND, Professeur (Université Paul-Sabatier, Toulouse) .....	<b>Examineurs.</b>
Philémon KOTTIS, Professeur.....	
Françoise MASNOU-SEEUWS, Chargé de Recherche au C.N.R.S. (Université Paris-Sud) .....	
Alain OMONT, Professeur (Université Scientifique et Médicale de Grenoble) .....	
Daniel PEQUIGNOT, Docteur d'État (Observatoire de Paris- Meudon).....	



N° d'ordre : 686

GROUPE D'ASTROPHYSIQUE  
Université Scientifique  
et Médicale de Grenoble  
ERA N° 961 du CNRS  
CERMO - B.P. 53 X  
38041 GRENOBLE CEDEX  
Tél. (76) 54.81.52 poste 595

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR D'ÉTAT ÈS SCIENCES

PAR

**Pierre VALIRON**

Développement d'une méthode de potentiel-modèle à un électron  
pour l'étude de systèmes diatomiques excités ;  
application à l'échange de charge d'ions multichargés  
dans des plasmas astrophysiques.

Soutenu le 5 mai 1981, devant la Commission d'Examen :

MM. Ronald McCARROLL, Professeur.....	<b>Président.</b>
Alain BAUDRY, Astronome-Adjoint .....	
Philippe DURAND, Professeur (Université Paul-Sabatier, Toulouse) .....	<b>Examineurs.</b>
Philémon KOTTIS, Professeur.....	
Françoise MASNOU-SEEUWS, Chargé de Recherche au C.N.R.S. (Université Paris-Sud) .....	
Alain OMONT, Professeur (Université Scientifique et Médicale de Grenoble) .....	
Daniel PEQUIGNOT, Docteur d'État (Observatoire de Paris- Meudon).....	



## Remerciements

Je remercie tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches et pour leur analyse critique de ce recueil de travaux. Je remercie particulièrement Messieurs les Professeurs Philippe Durand et Alain Omont d'avoir accepté la tâche de rapporteurs.

Je remercie mon directeur de recherche, Monsieur le Professeur Ronald Mac Carroll, qui m'a accueilli dans son laboratoire, et qui m'a prodigué son soutien et ses conseils en m'initiant au passionnant métier de chercheur.

Je remercie tous les collègues qui ont collaboré étroitement à ces travaux et dont la contribution a été déterminante :  
Françoise Masnou, Martine Philippe et Robert Gayet pour leur participation à l'étude des systèmes alcalin-gaz rare, Muriel Gargaud, Liliana Opradolce et Jocelyn Hanssen pour leur participation à l'étude de l'échange de charge.

Je remercie Monsieur le Professeur Armando Riera et tous les chercheurs de son équipe pour de nombreuses discussions fructueuses lors du séjour que j'ai effectué dans leur laboratoire à Madrid.

Je remercie les chercheurs qui se sont vivement intéressés à nos travaux, pour les nombreux échanges de vues que nous avons entretenus et pour la communication de leurs résultats avant publication. Tous ont ainsi contribué à rompre l'isolement scientifique qui menace les petits laboratoires de province.

Je remercie Nicole Broqua, Jean-Pierre Busset, Jean-Michel Fournier et tous les utilisateurs du mini-ordinateur PDP 11/45 à l'Observatoire pour leur amicale collaboration qui a permis de résoudre de nombreux problèmes techniques et d'exécuter à plusieurs reprises des calculs de très longue durée.

Je remercie Madame Jacqueline Martinez pour la frappe du manuscrit et Madame Josiane Jouvenel qui en a effectué le tirage.

## PLAN

---

<u>I - REACTIONS D'ECHANGE DE CHARGE AVEC LES IONS MULTICHARGES</u>	
<u>DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE</u>	
I.1 - Présentation globale succincte du milieu interstellaire	p 2
I.2 - Où l'interprétation des observations donne du fil à retordre aux théoriciens	p 7
I.3 - Mécanismes de recombinaison des ions multi- chargés. Echange de charge avec l'hydrogène ou l'hélium	p 10
I.4 - "Echange de charge dans le milieu interstellaire"	p 24
I.5 - De l'importance des réactions d'échange de charge dans l'interprétation de nombreuses observations	p 27
<u>II - CALCUL DE STRUCTURE MOLECULAIRE. DEVELOPPEMENT D'UNE</u>	
<u>METHODE DE POTENTIEL-MODELE A UN ELECTRON</u>	
II.1 - Motivations d'un tel travail	p 40
II.2 - Méthode de potentiel-modèle pour le calcul des interactions atome-gaz rare	p 45
II.3 - Calcul par potentiel-modèle de l'interaction H - He. Application à la diffusion élastique à basse énergie de H et D par He	p 61
II.4 - Calcul par potentiel-modèle du système Na - He. Détermination du profil des ailes de la raies de résonance de Na perturbée par He	p 64
II.5 - Calcul par potentiel-modèle du système Na - Ne. Tests spectroscopiques et détermination du profil de la raie de résonance de Na perturbée par Ne	p 74
II.6 - Précision des calculs de structure moléculaire	p 96



III - TRAITEMENT COLLISIONNEL QUANTIQUE DE L'ECHANGE DE CHARGE  
DES IONS C<sup>+2</sup>, Si<sup>+2</sup>, N<sup>+3</sup> et C<sup>+4</sup> AVEC L'HYDROGENE ATOMIQUE  
DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE

- III.1 - Méthodes utilisées p 107
- III.2 - Echange de charge de C<sup>+2</sup> avec H ; p 111  
Remarques
- III.3 - Echange de charge de Si<sup>+2</sup> avec H ; p 116  
Remarques
- III.4 - Echange de charge de N<sup>+3</sup> avec H p 126  
(estimation empirique du couplage diabatique)
- III.5 - Echange de charge de N<sup>+3</sup> et C<sup>+4</sup> avec H p 132  
(calcul exact des couplages dynamiques p 174
- III.6 - Eléments de réflexion

REFERENCES

*Vanité des vanités, dit Qohélet ; vanité des vanités, tout est vanité.*

L'ecclésiaste 1, 2

*Ce qui fut, cela sera,  
ce qui s'est fait se refera,  
et il n'y a rien de nouveau sous le soleil !*

L'ecclésiaste 1, 9

*En plus de cela, mon fils, sois averti que faire des livres  
est un travail sans fin et que beaucoup d'étude fatigue le corps.*

L'ecclésiaste 1, 12

I - REACTIONS D'ECHANGE DE CHARGE AVEC LES IONS MULTICHARGES

---

DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE

---

*Le sable de la mer, les gouttes de la pluie,  
les jours de l'éternité, qui peut les dénombrer ?*

*La hauteur du ciel, l'étendue de la terre,  
la profondeur de l'abîme, qui peut les explorer ?*

L'ecclésiastique, 1, 2-3



REACTIONS D'ECHANGE DE CHARGE AVEC LES IONS MULTICHARGES DANS LE  
MILIEU INTERSTELLAIRE

I. 1 - Présentation globale succincte du milieu interstellaire

Les galaxies ne sont pas constituées seulement d'étoiles, mais contiennent une certaine quantité de gaz et de poussières (très petites particules solides). Cette matière interstellaire est très diluée, en moyenne 1 à 2 atomes par  $\text{cm}^3$  dans notre galaxie, mais elle constitue une part non négligeable de la masse galactique totale, typiquement quelques centièmes de la masse des galaxies spirales telles que la nôtre et beaucoup plus pour les galaxies irrégulières (40 % pour le Petit Nuage de Magellan).

Ce milieu interstellaire (Inter Stellar Medium, ISM en abrégé) est profondément inhomogène, et il est en interaction constante avec la population stellaire. Les étoiles sont créées au cours de la contraction de régions de forte densité, tandis qu'en retour, toutes les étoiles, le Soleil y compris, éjectent de la matière au profit du gaz interstellaire, et plus particulièrement au cours des phases finales de leur évolution. Cette perte peut être progressive, sous forme de vents stellaires (étoiles supergéantes, et géantes rouges, formation de nébuleuses planétaires...) ou explosive (novae et supernovae). Par ces processus, l'ISM s'enrichit en éléments lourds (plus lourds que H ou He) synthétisés dans les étoiles.

En prenant comme référence le nombre d'atomes d'hydrogène, le nombre d'atomes d'hélium est de l'ordre de 1/10 et le nombre d'atomes plus lourds est de l'ordre de  $10^{-3}$ . Leur abondance mesurée au voisinage du Soleil (d'après Watson, 1975) et les potentiels d'ionisation en eV sont données à titre indicatif dans la table ci-dessous :

<u>Abondance</u>	<u>Potentils d'ionisation</u>
H (1)	13.6
D ( $1.4 \times 10^{-5}$ )	13.6
He (0.1)	24.6
C ( $4 \times 10^{-4}$ )	11.3
N ( $1 \times 10^{-4}$ )	14.5
O ( $9 \times 10^{-4}$ )	13.6
Na ( $2 \times 10^{-6}$ )	5.1
Mg ( $3 \times 10^{-5}$ )	7.6
Si ( $3 \times 10^{-5}$ )	8.1
Ca ( $2 \times 10^{-6}$ )	6.1

Les éléments C, N et O viennent en tête, les éléments plus lourds (Ne, Mg, Si, S, Ca, Na, Fe...) sont à l'état de traces. L'existence de mécanismes d'enrichissement du gaz par de la matière d'origine stellaire font que ces abondances "solaires" des éléments ne sont pas toujours transposables dans des régions d'âge différent de l'âge du système solaire (4.6 milliards d'années environ). Cependant les variations restent probablement limitées à un facteur deux, tandis qu'un autre phénomène, la condensation dans les poussières (particulièrement pour Si, Fe, Ca, Ti, Mg...), peut conduire fréquemment à une déficience des abondances dans le gaz de un ou plusieurs ordres de grandeur par rapport aux abondances solaires de référence. La détermination quantitative de cette déficience (to be or not to be depleted...) conditionne souvent la pertinence de l'interprétation des observations, et nourrit les controverses !

Le milieu interstellaire est essentiellement inhomogène, la densité, le degré d'ionisation et la température variant dans des proportions considérables suivant les régions. Une distinction grossière sépare les régions H II, où l'hydrogène est principalement sous forme ionisée, les régions H I où l'hydrogène est principalement sous forme atomique et les nuages d'hydrogène moléculaire.

En l'absence de sources d'énergies propres qui sont l'apanage des régions de très forte densité (formation de proto-étoiles par effondrement gravitationnel) et bien sûr des objets stellaires (étoiles, sources X, quasars, ...) l'ISM n'est visible dans les différentes longueurs d'ondes que parce qu'il interagit avec des sources excitatrices extérieures, le plus souvent des étoiles. La connaissance que l'on a donc de l'ISM est ainsi très fortement dépendante de la connaissance des mécanismes gouvernant ces interactions.

L'image globale de l'ISM couramment admise ces dernières années (Field et al. 1969) était composée de nuages froids ( $T < 100\text{K}$ ) en équilibre de pression avec un "milieu internuage" chaud ( $T \approx 10^4\text{K}$ ) d'hydrogène atomique partiellement ionisé. Le bilan énergétique était contrôlé par un refroidissement radiatif et un chauffage par des rayons cosmiques de basse énergie ( $< 10\text{ MeV}$ , typiquement  $2\text{ MeV}$ ), inobservables depuis la Terre à cause du champ magnétique

solaire (cf. Dalgarno et McCray, 1972). Ce modèle qui rencontrait des difficultés pour rendre compte des observations ultraviolettes (Watson, 1978), a été récemment remis en cause par l'observation d'une composante supplémentaire très chaude ( $T \approx 10^6$  K) détectée principalement par des raies de l'oxygène 5 fois ionisé et par un continuum thermique X.

Mon exposé traitant plus particulièrement de processus physiques impliquant des ions plusieurs fois chargés, je vais tenter une classification succincte des différentes composantes observées en mettant l'accent sur les sources du chauffage et de l'ionisation.

#### a) Le milieu "coronal" très chaud

Ce milieu riche en ions très fortement ionisés a récemment été mis en évidence par des observations dans l'ultraviolet et le domaine X à partir de satellites (satellite OAO3 Copernicus en particulier). Il se manifeste par des raies d'absorption de l'oxygène 5 fois ionisé aux longueurs d'onde de 1032 et 1037 Å dans le spectre de nombreuses étoiles chaudes et par un continuum thermique dans le domaine X. Une raie de  $O^{VII}$  à 0.57 KeV a été également observée.

Les vitesses radiales typiquement observées sont élevées, de l'ordre de 20 à 50 km/s, elles ne sont pas corrélées aux vitesses stellaires. Une excitation par des ondes de choc (une explosion de supernovae tous les 30 ans en moyenne dans notre galaxie, vents stellaires d'étoiles O massives) paraît probable.

Une composante distincte à plus basse température (20 à  $100 \times 10^3$  °K), riche en raies d'absorption de  $Si^{III}$ ,  $C^{II}$ ,  $C^{III}$  et  $N^{II}$  a également été détectée. Les raies de structures fine de  $C^{II}$  font supposer une densité électronique de l'ordre de  $n_e \ll 1 \text{ cm}^{-3}$ .

Les observations portent sur des distances réduites (quelques centaines de parsecs), et mettent en évidence à cette échelle un coefficient de remplissage assez important, au moins la moitié du volume par des cavités très chaudes ( $10^6$  °K) et très diluées ( $10^{-4}$  atomes/cm<sup>3</sup>). Ce milieu coronal aurait donc une importance considérable dans la structure de l'ISM dans notre galaxie (McCray et Snow, 1979) si son existence n'est pas seulement locale.



b) Milieu d'interface nuages froids - milieu coronal

Ce milieu était couramment appelé "internuage" avant la découverte du milieu coronal. Etant observable par la raie à 21 cm de l'hydrogène atomique, il est partiellement neutre. Typiquement la densité d'hydrogène vaut  $n_H \approx 0.1 \text{ cm}^{-3}$ , et la densité électronique vaut  $n_e \approx 0.02 \text{ cm}^{-3}$  pour une température de l'ordre de  $T \approx 2000 - 10000^\circ\text{K}$ . Le chauffage et l'ionisation seraient assurés principalement par un rayonnement X mou diffus et par des rayons cosmiques de basse énergie ( $\approx 2 \text{ MeV}$ ), et une excitation complémentaire serait assurée par le rayonnement ultraviolet des étoiles chaudes et par les sources X galactiques.

L'intensité du rayonnement X mou et des rayons cosmiques est très controversée, car ceux-ci sont inobservables depuis la Terre. Des mesures dans le système solaire ont été obtenues à l'aide de sondes spatiales (par exemple la sonde soviétique Mars 7, cf. Bertaux et al. 1976), mais l'extrapolation de ces mesures locales au milieu interstellaire proprement dit sont hasardeuses en raison des perturbations colossales apportées par le rayonnement solaire et les champs magnétiques dans le système solaire.

Ces rayonnements produisent des ions dans plusieurs états de charge. Des effets de cascade consécutifs à l'ionisation d'un électron en couche interne (effet Auger par exemple) permettent dans certains cas de perdre deux charges d'un seul coup, facilitant la production d'ions très chargés. Ces ions multichargés peuvent être observés en absorption dans l'ultraviolet (mesures à partir de satellites tels que OAO3 Copernicus et IUE), de nombreux résultats sont disponibles (Field, 1975 ; Spitzer et Jenkins, 1975). Des calculs de simulation (Weisheit 1973) prédisent des abondances des espèces plusieurs fois chargées très grandes en comparaison des valeurs déduites des intensités des raies observées. L'étude des bilans d'ionisation des espèces multichargées apparaît ainsi comme un moyen très sensible pour faire progresser notre connaissance de ces régions.

c) Les nuages ordinaires "diffus"

Dans ces nuages, l'hydrogène figure principalement sous forme atomique. Leur caractéristique principale est d'être transparents au rayonnement ultraviolet de longueur d'onde supérieure à  $912 \text{ \AA}$  (seuil d'ionisation de

l'hydrogène). Les UV plus durs sont absorbés par l'hydrogène atomique. En conséquence, toutes les espèces atomiques dont le seuil d'ionisation est inférieur à celui de l'hydrogène (C, Na, Mg, Si, Ca...) sont totalement ionisées. Les températures sont de l'ordre de  $100^\circ\text{K}$  pour des densités d'hydrogène  $n_{\text{H}}$  de  $10$  à  $100\text{ cm}^{-3}$ , parfois  $1000\text{ cm}^{-3}$ . Les densités électroniques sont de l'ordre de quelques  $10^{-4} n_{\text{H}}$ , provenant essentiellement de l'ionisation des espèces ci-dessus.

Les rayonnements X mous et cosmiques sont également présents, pouvant créer des ions multichargés en quantités suffisantes pour être observables. Comme pour le milieu d'interface b), la mesure de la distribution d'un élément dans ses différents degrés d'ionisation apporte des renseignements précieux.

#### d) Objets photoionisés

Les ions multichargés apparaissent comme des traceurs sensibles non seulement pour l'analyse des grandes régions ci-dessus, mais aussi pour l'étude de toutes les régions entourant des sources intenses de photoionisation : régions entourant les sources X galactiques (Hatchett et al. 1976 ; McCray et al. 1977), les galaxies de Seyfert (Péquignot 1980 et Ulrich et al. 1980) les quasars (Dumont et Mathez, à paraître), et plus généralement les régions entourant les étoiles : couronnes et atmosphères stellaires (Baliunas et Butler, 1980), système solaire (Bertaux et al. 1976), régions H II entourant les groupes de jeunes étoiles chaudes ou nébuleuses planétaires entourant les vieilles étoiles devenant naines blanches (Field 1974, Péquignot I, 1978 et II, 1980), etc...

#### e) Les nuages moléculaires denses

Ce sont des régions froides ( $T \approx 10 - 150^\circ\text{K}$ ), denses ( $10^3 - 10^7$  atomes/ $\text{cm}^3$ ), pesant typiquement  $10^3$  masses solaires ou plus. L'absorption visuelle y est forte (au moins 6 magnitudes), les rayons ultraviolets sont donc écrantés. L'hydrogène y est typiquement sous forme moléculaire, les poussières jouent un rôle important dans la chimie de ces nuages, et de nombreuses molécules, radicaux et ions moléculaires, incluant principalement les atomes H, C, N et O, sont visibles par leurs raies de rotation dans le domaine radio.



Les ions une fois chargés jouent un grand rôle dans la chimie en phase gazeuse, les ions multichargés jouent probablement un rôle moindre en l'absence de sources intenses d'ionisation. Ces nuages représentent typiquement la moitié de la masse du gaz.

### I.2 - Où l'interprétation des observations donne du fil à retordre aux théoriciens

Le gaz interstellaire est très éloigné de l'équilibre thermodynamique, notamment dans son interaction avec les champs de rayonnement. Le rayonnement ultraviolet émis par les étoiles chaudes, le rayonnement X mou diffus ainsi que le rayonnement X émis par les sources galactiques ponctuelles, et les rayons cosmiques de basse énergie (quelques MeV) qui baignent probablement la totalité de notre galaxie, constituent les sources principales du chauffage et de l'ionisation du gaz, notamment dans les milieux internuages et les nuages diffus. Dans de nombreux cas, ces mécanismes d'excitation "statique" ne rendent pas compte de la durée de vie des objets étudiés, ou de l'existence de très grands champs de vitesse, et des phénomènes dynamiques (voire hydrodynamiques !) jouent probablement un rôle prépondérant (ondes de choc dans les explosions de supernovae, fronts d'ionisation des régions H II...).

Les conditions physiques régnant dans de tels milieux sont très différentes des conditions que l'on peut reproduire en laboratoire, tant à cause de la variété des mécanismes d'excitation qu'en raison de la très grande dilution du gaz, qui peut mettre en évidence voire rendre dominants des processus totalement masqués par l'influence des collisions et des parois dans les expériences de laboratoire. L'échelle de temps séparant deux collisions est l'année ou le siècle dans les régions H I et H II, contre quelques dizaines de microsecondes dans une cellule de laboratoire, voire quelques millisecondes dans des jets atomiques.

Une conséquence importante est que ces milieux pourtant froids ( $100 - 10\,000^\circ\text{K}$ ) se comportent comme des plasmas où certaines espèces atomiques sont ionisées une ou plusieurs fois, et se manifestent par de nombreuses raies, dans le domaine visible ou même infrarouge (raies de structure fine) et surtout dans l'ultraviolet (nombreuses observations par satellite, notamment les sondes OAO3 Copernicus et IUE).



L'interprétation des observations demande beaucoup de soin, et une bonne dose d'intuition ! Outre les inconnues purement "astrophysiques" (détermination de la distance de l'objet et de sa géométrie, abondances des espèces atomiques, détermination de l'épaisseur optique des raies pour interpréter leur intensité...), il faut identifier les processus physiques prépondérants et déterminer leur taux de réaction ! Ce dernier aspect du travail est passionnant pour les physiciens théoriciens. En raison de la difficulté de faire des expériences de laboratoire sur les processus dont ils suspectent l'importance, ceux-ci disposent de nombreuses occasions de mettre en pratique le pouvoir prédictif de leurs théories.

Ce jeu de devinettes pour physicien ne peut être éludé facilement. Même les raies observées sont inhabituelles. Une grande partie des raies intenses émises par les régions H I sont des raies de très faible probabilité, très difficiles à reproduire au laboratoire et appelées improprement pour cette raison "raies interdites". En effet, en raison de la dilution de l'ISM, les niveaux métastables des atomes ou des ions ont le temps de se stabiliser radiativement et non collisionnellement comme en laboratoire. Par exemple, pour l'ion  $O^{+2}$ , on observe dans la plupart des nébuleuses planétaires des raies intenses à 5007, 4959 Å et 4363 Å, ainsi que dans l'infrarouge à 51.7 et 88.2  $\mu$ , qui sont toutes fortement "interdites".

Lorsque tous les mécanismes physiques importants ont été déterminés, l'observation spectrale des objets dans plusieurs gammes de longueurs d'onde contient en général assez d'informations pour que l'on puisse espérer en déduire la géométrie de l'objet et sa distance, les conditions physiques qui y règnent (température, proportion des différents états de charge d'un même atome, densité des principaux constituants et notamment densité électronique, champs de vitesse...), et l'intensité des sources de chauffage et d'ionisation.

Cette analyse délicate s'appuie généralement sur la mise au point d'un "modèle" de l'objet étudié. Après avoir évalué d'emblée un maximum d'inconnues à partir de recoupements entre des observations différentes et éventuellement à partir d'un classement de l'objet dans une famille connue, toutes les inconnues restantes (portant aussi bien sur la géométrie, les

paramètres physiques ou les sources d'excitation) sont introduites sous forme de paramètres. Les spectres théoriques résultant de ces choix arbitraires sont alors simulés par des calculs numériques prenant en compte les processus physiques que l'on a sélectionnés, et les calculs sont répétés en ajustant les valeurs des paramètres dans le but d'obtenir le meilleur accord possible entre le spectre prédit théoriquement par le modèle et le spectre réellement observé.

Cette démarche s'avère aussi fructueuse dans ses succès que dans ses échecs. En cas de succès, le modèle obtenu fournit une description détaillée de l'objet étudié, et il possède un pouvoir prédictif qui peut être mis à l'épreuve en suggérant de nouvelles observations.

Un échec du modèle est aussi riche d'enseignements et peut être interprété de deux manières : soit l'objet étudié présente des anomalies qui ont été négligées (géométrie bizarre, spectres altérés par la présence de nuages sur la ligne de visée...), soit des processus physiques importants ont été décrits par des constantes de réaction erronées ou ont été omis.

Cette dernière famille d'échecs se signale fréquemment par l'apparition de défauts systématiques dans des modèles appliqués à l'étude d'objets analogues. Dans les paragraphes I.3 et I.4, je m'intéresserai à un processus qui a été longtemps négligé, l'échange de charge sélectif de certains ions multichargés avec l'hydrogène ou l'hélium, qui affecte fortement la répartition des atomes plus lourds que H ou He dans leurs différents états d'ionisation. Dans le paragraphe I.5, je mettrai en évidence comment la prise en compte de ce processus permet de comprendre de nombreuses anomalies dans l'intensité de raies spectrales d'ions atomiques dans des objets variés, notamment les nébuleuses planétaires, et comment l'abondance des différents ions multichargés peut servir de traceur sensible des flux de rayonnements ionisants.

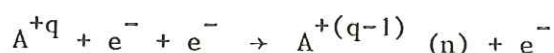
### I.3 - Mécanismes de recombinaison des ions multichargés. Echange de charge avec l'hydrogène ou l'hélium

Il est clair que l'abondance des ions multichargés, et par là même l'intensité des raies spectrales par lesquelles nous les observons, résulte d'un équilibre entre leur formation par ionisation d'ions moins fortement chargés et leur destruction par recombinaison électronique (Spitzer 1968, 1978, Kaplan et Pikelner 1970...).

Dans la suite de ce paragraphe, je m'attacherai à effectuer un inventaire des mécanismes de recombinaison. Je note  $A^{+q}$  un ion de charge  $+q$  d'un atome A, supposé dans l'état fondamental ; cet ion devient donc  $A^{+(q-1)}$  après la capture d'un électron. S'il est formé dans un état excité, je le caractérise par le ou les nombres quantiques principaux et orbitaux du ou des électrons excités.

La faible densité du milieu interstellaire et les faibles énergies cinétiques disponibles (1 électron-volt correspond environ à une température de 10 000°K) apportent quelques simplifications :

- seul le niveau fondamental (ou les sous-niveaux de structure fine du fondamental) de chaque espèce d'ion est peuplé de manière significative, car les niveaux métastables ont le temps de se désexciter entre deux collisions (c'est pourquoi les raies "interdites" correspondantes sont observées avec une intensité comparable aux raies permises).
- les processus endothermiques sont fortement pénalisés par le facteur de Boltzmann  $\exp^{-\Delta E/kT}$  où  $\Delta E$  est l'énergie de seuil de la réaction considérée et où  $kT$  est l'énergie cinétique disponible, au plus égale à quelques eV.
- les processus à trois corps tels que

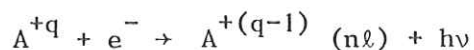


sont négligeables en règle générale pour les densités typiques du milieu interstellaire. Il faut cependant se méfier si l'on est intéressé au peuplement d'états de Rydberg de nombre quantique principal  $n$  très élevé (une centaine ou plus). En effet le volume d'un état hydrogénoïde croissant comme  $n^6$ , les processus à trois corps sont alors favorisés.



Les processus restant à considérer sont donc des processus binaires. La simple capture d'un électron libre est impossible car on ne peut simultanément évacuer l'énergie excédentaire pour former un état lié de  $A^{+(q-1)}$  et satisfaire à la conservation de la quantité de mouvement. Il est en fait nécessaire d'obtenir deux particules au moins en fin de réaction. On a le choix entre l'émission d'un photon et la capture d'un électron lié, ce qui conduit à l'examen des réactions suivantes :

a) la recombinaison radiative



Le taux de recombinaison radiative  $\tau_{\text{rad}}$  est relié au coefficient de recombinaison radiative  $\alpha_{\text{rad}}$  par la relation :

$$\tau_{\text{rad}} = \alpha_{\text{rad}} [A^{+q}] [e^{-}]$$

Ce coefficient  $\alpha_{\text{rad}}$  est relativement aisé à estimer théoriquement à défaut de pouvoir être mesuré expérimentalement. En effet,  $\alpha_{\text{rad}}$  apparaît comme une somme de contributions correspondant à la capture de l'électron dans le niveau fondamental de l'ion  $A^{+(q-1)}$  et dans les états excités  $A^{+(q-1)} (n\ell)$ .

La contribution du niveau fondamental peut s'obtenir à partir de la mesure ou du calcul de la section efficace du processus inverse, la photo-ionisation de  $A^{+(q-1)}$ , et de l'application des règles du bilan détaillé. La contribution des états excités est obtenue en supposant que ceux-ci sont correctement décrits par une approximation hydrogénoïde (Seaton, 1959).

La contribution des états très excités étant importante dans la somme  $\alpha_{\text{rad}}$ , et ces états étant très bien représentés par une approximation hydrogénoïde, cette méthode de calcul des coefficients de recombinaison radiative des ions multichargés apparaît assez fiable malgré l'absence de vérifications expérimentales directes, et une précision de l'ordre de 10 % peut être espérée.



Les coefficients  $\alpha_{\text{rad}}$  pour les ions hydrogénoïdes ont été tabulés par Burgess (1964) d'après Seaton (1959). Des calculs systématiques peuvent faire appel au logiciel de Flower et Seaton (1969). Pour tous les ions hydrogénoïdes de He, C, N, O, Ne, Mg, Si et S, on peut utiliser la table d'Aldrovandi et Péquignot (1973) où la dépendance en température de  $\alpha_{\text{rad}}$  a été ajustée pour chaque ion par une loi de puissance en  $(T/10^4)^{-\eta}$ .

Une estimation très grossière de  $\alpha_{\text{rad}}$  est donnée dans Kaplan et Pikelner, 1970, sous la forme

$$\alpha_{\text{rad}} \approx 4 \cdot 10^{-13} \left(\frac{T}{10^4}\right)^{-0.73} q^2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

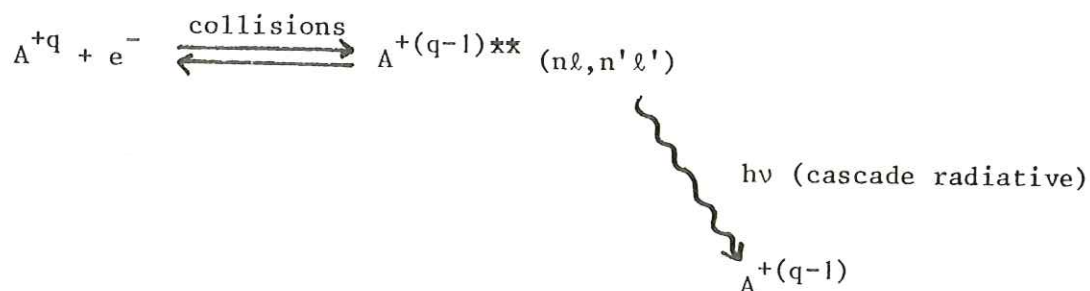
On peut voir ainsi que l'ordre de grandeur de  $\alpha_{\text{rad}}$  est de quelques  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pour des températures de  $10^4 \text{ K}$ . La recombinaison radiative, parfois concurrencée par la recombinaison di-électronique aux températures élevées (cf. paragraphe suivant) est toujours le processus dominant pour la recombinaison des espèces chargées dans les milieux totalement ionisés. Dès qu'une proportion du gaz, même très faible ( $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ ), est présente sous forme neutre, les mécanismes d'échange de charge (paragraphe c, d, e) ne peuvent être négligés.

#### b) la recombinaison diélectronique

Ce processus concurrence la recombinaison radiative pour la recombinaison d'ions complexes  $A^{+(q-1)}$  (donc possédant au moins deux électrons par opposition aux ions hydrogénoïdes qui n'en possèdent qu'un seul). La recombinaison diélectronique est un processus en deux étapes :

- i) Excitation par collision électronique de  $A^{+q}$  d'un état électronique doublement excité de  $A^{+(q-1)}$ . Cet état ayant une énergie supérieure au seuil d'ionisation de  $A^{+(q-1)}$ , il est susceptible de s'ioniser, ce qui nous ramène alors à la case départ.
- ii) Stabilisation radiative de  $A^{+(q-1)}$  ( $n\ell, n'\ell'$ ) en peuplant un état de  $A^{+(q-1)}$  d'énergie inférieure au seuil d'ionisation.

Le processus global est le suivant :



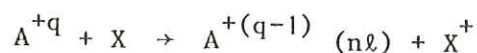
Ce processus a été largement étudié par Burgess (1965) pour expliquer l'origine de désaccords entre plusieurs déterminations de la température de la couronne solaire obtenues par des approches différentes.

La table d'Aldrovandi et Péquignot (1973) fournit des estimations des taux de recombinaison diélectronique en regard des taux de recombinaison radiative. En raison de l'effet de seuil introduit par la première étape, l'excitation de  $A^{+(q-1)} (n\ell, n'\ell')$ , la recombinaison diélectronique est principalement importante aux hautes températures ; surtout lorsque la température est assez élevée pour exciter toute une série de Rydberg d'états diexcités.

Aux températures plus basses (100 - 10 000°K), la recombinaison diélectronique est généralement faible en regard de la recombinaison radiative. Il convient cependant d'être prudent, car pour certains ions  $A^{+q}$  il se pourrait que l'énergie de l'état fondamental soit accidentellement presque dégénérée avec l'énergie d'un état diexcité de  $A^{+(q-1)}$ , ce qui abaisserait alors fortement le seuil de réaction et augmenterait considérablement l'importance de la recombinaison diélectronique. Ce point reste encore à étudier en détails à l'heure actuelle.

### c) L'échange de charge non radiatif

L'échange de charge est un processus de recombinaison au cours duquel l'ion multichargé  $A^{+q}$  capture un électron lié sur un atome X (la capture d'un électron sur un ion sera envisagée au paragraphe suivant) :

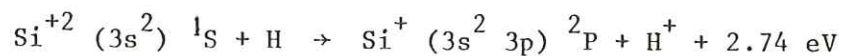


et avec des notations analogues à celles du paragraphe a)

$$\tau_{ec} = \alpha_{ec} [A^{+q}] [X]$$

Les seuls atomes neutres abondants dans l'ISM sont H ou He, les autres atomes neutres étant en comparaison présents à l'état de traces. L'abondance de l'hélium (sous toutes ses formes) étant le dixième de l'abondance de l'hydrogène (H et H<sup>+</sup>), on pourrait penser que la densité d'hydrogène atomique  $n_H$  est supérieure à la densité d'hélium atomique  $n_{He}$ . Cependant, l'hydrogène est plus facile à ioniser, et dans de nombreux cas  $n_{He}$  peut devenir supérieur à  $n_H$ . Il est donc utile d'étudier les réactions d'échange de charge avec l'hydrogène et l'hélium.

Une analyse assez détaillée de ces réactions d'échange de charge est exposée dans le sous-chapitre I.4. Je me contenterai donc ici de répertorier "avec les mains" les caractéristiques principales de ces réactions, prenant comme exemple la réaction d'échange de charge de Si<sup>+2</sup> avec H (McCarroll, Valiron, 1976) :



Par la suite, la distance internucléaire entre A<sup>+q</sup> et X est notée R, et toutes les grandeurs sont exprimées en unités atomiques sauf indications contraires.

c.1) Aux énergies considérées, la vitesse des noyaux reste toujours très petite en comparaison des vitesses caractéristiques des électrons de valence sur des orbites de Bohr. La représentation moléculaire est donc adaptée pour décrire la collision.

Si l'on suppose que l'on peut découpler le mouvement des noyaux et le mouvement des électrons (approximation de Born-Oppenheimer), le mouvement des électrons s'adapte alors adiabatiquement au mouvement des noyaux. Pour chaque valeur de la distance internucléaire, l'énergie électronique est solution du hamiltonien électronique à noyaux fixes et apparaît comme une énergie potentielle pour calculer le mouvement des noyaux. Bien entendu, si cette approximation est valide pour toutes les distances internucléaires, toute collision est alors élastique et aucun échange de charge ne se produit !

L'axe internucléaire est un axe de symétrie du système, on distingue les états moléculaires  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Lambda$ ... par la projection 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ... du



moment cinétique électronique sur cet axe. Les états de symétrie différente ( $\Sigma$  et  $\Pi$  par exemple) peuvent se croiser, les états de même symétrie ( $\Sigma$  par exemple) ne peuvent pas se croiser, et doivent s'éviter, formant un pseudo-croisement. La distance internucléaire  $R_x$  et l'écart en énergie  $\delta E_x$  au pseudo-croisement sont des paramètres importants pour le traitement collisionnel (voir figures ci-dessous)

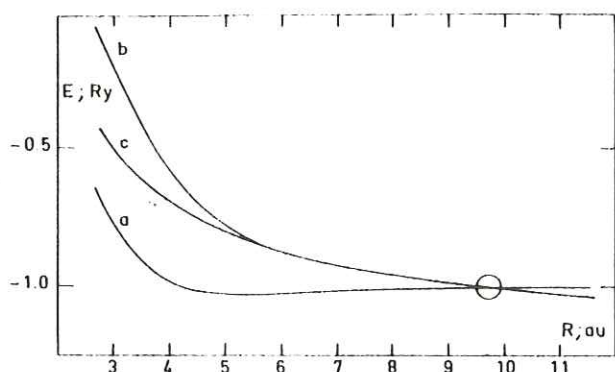


Fig. 1. Potential energies (in Rydbergs) of the  $a^2\Sigma$ ,  $b^2\Sigma$  and  $c^2\Pi$  states of  $\text{SiH}^{2+}$  as a function of internuclear distance

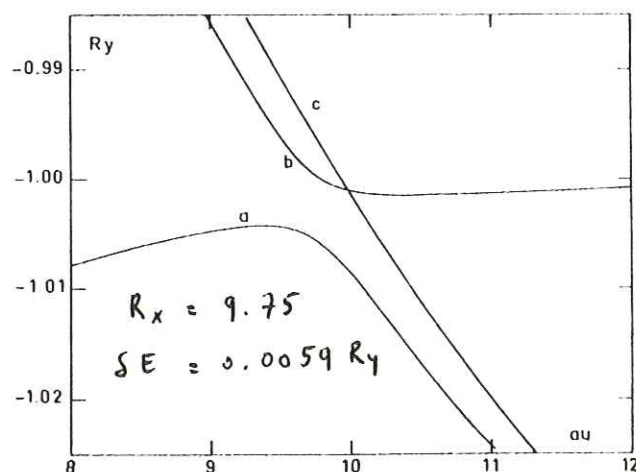


Fig. 2. Potential energies (in Rydbergs) of the  $a^2\Sigma$ ,  $b^2\Sigma$  and  $c^2\Pi$  states of  $\text{SiH}^{2+}$  in the vicinity of the  $\Sigma$ - $\Sigma$  avoided crossing

c.2) Les états adiabatiques introduits dans l'approximation de Born-Oppenheimer sont couplés par des termes dynamiques provenant du mouvement des noyaux. Le couplage radial couple les états de même symétrie ( $a^2\Sigma$  et  $b^2\Sigma$  sur la figure), le couplage rotationnel les états de symétrie différent de 1 ( $a^2\Sigma$  et  $c^2\Pi$ ,  $b^2\Sigma$  et  $c^2\Pi$  sur la figure). La vitesse des noyaux étant très faible aux énergies considérées, ces couplages sont également petits et ne peuvent induire des transitions avec un taux de réaction notable que dans les régions où la différence d'énergie entre les courbes de potentiel adiabatiques est minime, c'est-à-dire au voisinage des croisements et des pseudo-croisements.

L'existence de tels croisements ou pseudo-croisements apparaît ainsi comme une condition nécessaire (mais pas toujours suffisante !) pour obtenir un taux élevé d'échange de charge.

c.3) La voie d'entrée covalente  $A^{+q} + X$  est attractive à longue distance, en raison de la polarisation du neutre X par une charge  $+q$ . L'interaction vaut asymptotiquement  $-\alpha q^2/2 R^4$ , où  $\alpha$  est la polarisabilité du neutre H ou He ( $\alpha = 4.5$  pour H).

En conséquence, il n'y a pas de barrière d'activation, et l'échange de charge peut être efficace aux températures les plus basses. Plus précisément, le comportement du taux de réaction à basse température ( $T \lesssim 300^\circ\text{K}$ ) est à peu près constant, si l'on néglige quelques pics aigus dans la section efficace dues à des résonances de forme (McCarroll, Valiron 1980) qui augmentent encore le taux de réaction. Ce résultat remarquable est une manifestation de "l'effet Langevin" : pour toute collision thermique où le paramètre d'impact est inférieur à une valeur limite  $b_m$  autorisant le franchissement de la barrière de potentiel centrifuge à très longue distance, les partenaires s'approchent alors suffisamment grâce au potentiel attractif de polarisation pour atteindre la région d'interaction. L'énergie disponible aux pseudo-croisements ne dépend guère de l'énergie à l'infini, elle est dominée par l'énergie de polarisation  $E_{\text{pol}} = -\alpha q^2/2 R_x^4$  et la probabilité d'échange de charge  $\eta$  est presque indépendante de l'énergie à l'infini. Le section efficace est alors  $\sigma \approx \pi \eta b_m^2$  avec

$$b_m = \left(\frac{2}{v_\infty}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha q^2}{\mu}\right)^{1/4} \quad (v : \text{vitesse à l'infini} ; \mu : \text{masse réduite du système}).$$

En moyennant sur une distribution maxwellienne des vitesses à l'infini, on trouve une approximation du taux de réaction indépendante de l'énergie de collision (Watson, 1974) :

$$\langle \sigma \cdot v \rangle \approx 2\pi \eta (\alpha q^2/\mu)^{1/2}$$

c.4) La ou les voies de sortie  $A^{+(q-1)}(n\ell) + X^+$  sont ioniques, dominées par la répulsion coulombienne  $(q-1)/R$ . Cette caractéristique distingue les réactions d'échange de charge avec des ions multichargés des réactions d'échange de charge avec des ions une fois chargés, pour lesquels les voies d'entrée et de sortie sont toutes covalentes à l'infini et donc parallèles sur une longue distance.

Les réactions endothermiques sont ainsi doublement défavorisées : d'abord par le facteur de Boltzmann, très défavorable à basse énergie sauf si l'endothermicité est accidentellement très petite, et ensuite

par le fait qu'il n'y aura ni croisement ni pseudo-croisement entre une voie d'entrée attractive et des voies de sortie endothermiques répulsives. Ces réactions ne seront donc pas envisagées par la suite.

- c.5) L'existence de voies de sortie exothermiques apparaît ainsi comme une condition nécessaire. Si  $\Delta E$  est l'exothermicité de la réaction, la distance du croisement ou du pseudo-croisement est définie en première approximation (pas si mauvaise en fait !) par l'intersection entre une voie d'entrée plate et une voie de sortie coulombienne :

$$R_x \approx 27.21 (q - 1) / \Delta E \quad (\text{pour } \Delta E \text{ exprimé en eV})$$

- c.6) Les réactions d'échange de charge sont en fait des processus encore plus sélectifs !

Nos calculs quantiques récents (voir chapitre III) montrent que, aux énergies d'intérêt "astrophysique" ( $E < 10$  eV), l'axe internucléaire tourne trop lentement pour que le couplage rotationnel (qui agit aux croisements vrais entre les courbes de potentiel de symétrie différente) ait une quelconque influence.

Les croisements vrais étant ainsi négligés, seuls sont importants les pseudo-croisements. Or la différence d'énergie  $\delta E$  entre les courbes de potentiel aux pseudo-croisements décroît exponentiellement avec  $R_x$  car  $\delta E$  est proportionnelle à une intégrale de recouvrement entre l'orbitale  $1s$  sur H (ou He) et l'orbitale  $(n\ell)$  sur  $A^{+(q-1)}$ .  $\delta E$  est donc "très grand" pour  $R_x$  petit ( $R_x < 5 a_0$ ) est "très petit" pour  $R_x$  grand ( $R_x > 12 a_0$ ).

Et pour que le couplage radial induise une transition entre l'état initial et l'état final à un pseudo-croisement,  $\delta E$  ne doit être ni "trop grand", ni "trop petit". Si  $\delta E$  est "trop grand", la collision demeure adiabatique comme partout ailleurs. Si  $\delta E$  est "trop petit", le pseudo-croisement est traversé "diabatement" avec une probabilité égale à 1. Lorsque les noyaux s'éloignent à nouveau, le croisement est pareillement retraversé diabatement en sens contraire, et l'échange de charge n'a pas eu lieu !



c.7) Le domaine favorable pour  $R_x$  est ainsi grosso-modo  $5 - 12 a_o$ . Il en résulte donc, outre une sélectivité accrue du mécanisme d'échange de charge, que l'exothermicité des réactions favorables, qui vaut  $\Delta E \approx 27.21 (q - 1)/R_x$ , est de quelques électron-volts. Les ions sont donc recombines dans des états excités, et d'autant plus excités que le degré d'ionisation  $q$  est grand. De plus, seuls certains états excités, ceux pour lesquels  $R_x$  est favorable, sont peuplés.

Venons maintenant aux résultats ! L'échange de charge non radiatif est un processus très sélectif. Lorsqu'il est peu efficace, les taux de réaction sont faibles (environ  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pour la réaction  $\text{C}^{+2} + \text{H} \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}^+$ ). Dans quelques cas ( $\text{Ne}^{+2} + \text{H} \rightarrow \text{Ne}^+ + \text{H}^+$  par exemple) ils sont si faibles que la recombinaison radiative (voir paragraphe e) est plus rapide (environ  $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Par contre lorsqu'il est efficace, les taux de réaction sont très élevés (quelques  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) y compris aux températures les plus basses. Les ions sont alors recombines sélectivement dans certains états excités.

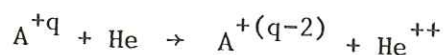
Ces taux élevés de quelques  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  sont à comparer aux quelques  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  de la recombinaison radiative (paragraphe a). L'échange de charge est donc un processus qui doit être inclus dans le bilan de recombinaison des ions multichargés pour comprendre les observations sur tous les objets où la densité relative des espèces neutres (H ou He) est supérieure au millième de la densité totale.

Je ferai encore deux remarques qui peuvent être importantes dans quelques cas particuliers :

Premièrement, lorsque l'ion  $\text{A}^{+(q-1)}$  est formé dans l'état fondamental, la réaction inverse est possible. Elle est endothermique, mais beaucoup moins que l'ionisation directe de  $\text{A}^{+(q-1)}$ . Dans des régions où la température est moyenne ( $kT$  inférieur au seuil d'ionisation de  $\text{A}^{+(q-1)}$ ) l'ionisation de  $\text{A}^{+(q-1)}$  par échange de charge peut être beaucoup plus efficace que son ionisation par collision électronique (cf. Baliunas et Butler 1980). Ainsi dans des plasmas coronaux la réaction  $\text{Si}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Si}^{+2} + \text{H}$  déjà citée plus haut permet d'obtenir préférentiellement le silicium sous la forme  $\text{Si}^{+2}$  à des températures aussi basses que  $20\,000^\circ\text{K}$  contre  $35\,000^\circ\text{K}$

sans échange de charge, modifiant fortement les estimations de température déduites des raies du silicium.

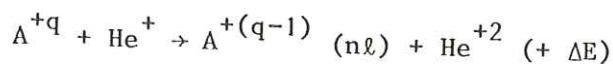
Deuxièmement, le double échange de charge avec l'hélium est possible pour les ions fortement chargés :



Cette réaction a été étudiée expérimentalement et théoriquement pour la collision de  $C^{+4}$  sur He à des énergies supérieures à 500 eV (Crandall et al. 1976). La discussion des réactions de double échange de charge est analogue à celle des réactions de simple échange.

d) L'échange de charge non radiatif avec He<sup>+</sup>

En principe, rien n'interdit de recombiner un ion multichargé par capture d'un électron sur un ion. Le seul ion abondant étant He<sup>+</sup>, il pourrait être intéressant d'étudier des réactions du genre suivant :



A la différence de l'échange de charge conventionnel avec H ou He, cette réaction possède une barrière d'activation puisque la voie d'entrée est coulombienne répulsive.

Pour  $q = 2$ , la voie d'entrée reste parallèle aux voies de sortie sur une large gamme de distance internucléaires, et comme de surcroît elle est répulsive, on peut prédire un taux de réaction négligeable.

Pour  $q \geq 3$ , la discussion est plus délicate, car des croisements évités peuvent avoir lieu à grande distance entre la voie d'entrée et des voies de sortie exothermiques de même symétrie. Si  $\Delta E$  est l'exothermicité de la réaction (en électron-volts), la distance de croisement  $R_x$  (en unités atomiques) vaut :

$$R_x \approx 27.21 (q - 2) / \Delta E$$

et la barrière d'activation  $E_a$  est égale à

$$E_a \approx q/(q - 2) \cdot \Delta E$$

La difficulté est de concilier une barrière d'activation modérée, sans quoi le facteur de Boltzmann  $\exp(-E_a/kT)$  sera très petit, et une distance de croisement  $R_x$  pas trop grande ( $\approx 10 a_0$ ), sans quoi l'interaction au pseudo-croisement sera négligeable. La barrière d'activation est peut-être un élément favorable, car elle diminue fortement la vitesse de collision au voisinage des pseudo-croisements ce qui pourrait compenser en partie la réduction prévisible de l'évitement entre les courbes de potentiel adiabatiques à l'emplacement des pseudo-croisements éloignés (notamment en raison de la petitesse de l'ion  $\text{He}^+$ ). En revanche, les effets de trajectoire tendront alors à réduire les sections efficaces, l'approche des deux ions à la distance  $R_x$  étant obtenue pour un paramètre d'impact à l'infini moindre. Cet effet était opposé en c) et expliquait alors la forte remontée des sections efficaces à basse énergie.

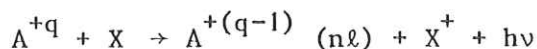
Ces difficultés ont apparemment découragé les théoriciens, et ce type de réactions n'a à ma connaissance jamais été étudié. Je pense néanmoins que, s'il est certes extrêmement sélectif, il n'est peut-être pas toujours négligeable, notamment dans des régions chaudes ( $T > 20\,000^\circ\text{K}$ ) et fortement ionisées (absence de H ou He à l'état neutre). Ces réactions jouent peut-être aussi un rôle dans certains plasmas de laboratoire (tokamaks...) où la température plus élevée élimine le problème posé par la barrière d'activation.

#### e) L'échange de charge radiatif

Lorsque un ou plusieurs pseudo-croisements favorables existent, la probabilité de l'échange de charge non radiatif décrit plus haut en c) et dans le sous-chapitre suivant I.4 est très importante, et approche souvent 1 pour les collisions où la région des pseudo-croisements est atteinte. En comparaison, la probabilité d'émission d'un photon au cours d'une telle collision est négligeable, car, même aux basses températures, la durée caractéristique de la collision, de l'ordre de  $10^{-15}$  s, est trop brève devant le temps caractéristique d'émission spontanée, environ  $10^{-9} - 10^{-8}$  s.

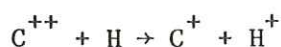


Mais en l'absence de pseudo-croisements favorables, la probabilité de l'échange de charge non radiatif devient très petite, et il est utile de considérer la réaction radiative :



(X représente H ou He).

Cet échange de charge radiatif a été calculé par Butler, Guberman et Dalgarno (1977) dans le cadre d'une théorie très simple, la théorie quasi-statique, pour trois systèmes dont l'un ( $C^{+2} + H$ ) ne présente pas de croisements favorables pour l'échange de charge non radiatif (McCarroll, Valiron, 1975, cf. figure ci-dessous)



En l'absence de pseudo-croisements favorables, l'échange de charge non radiatif demeure cent fois plus rapide que l'échange de charge radiatif !

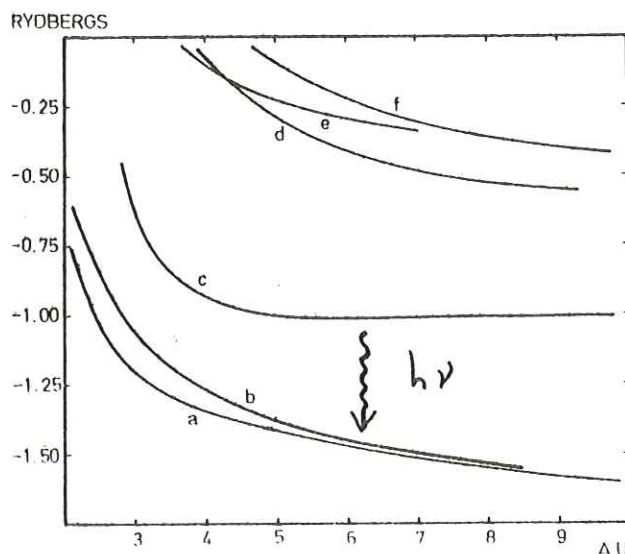


Fig. 1. Potential energies (in Rydbergs) of the ground and singly excited electronic states of the molecular ion  $CH_2^+$  as a function of the internuclear distance  $R$  (in units of  $a_0$ ). The states and their respective dissociation products are as follows:  $a^2\Sigma$ ,  $C^+(1s^2 2s^2 2p)^2 P + H^+$ ;  $b^2\Pi$ ,  $C^+(1s^2 2s^2 2p)^2 P + H^+$ ;  $c^2\Sigma$ ,  $C^+(1s^2 2s^2)^1 S + H(1s)^2 S$ ;  $d^2\Sigma$ ,  $C^+(1s^2 2s^2 3s)^2 S + H^+$ ;  $e^2\Pi$ ,  $C^+(1s^2 2s^2 3p)^2 P + H^+$ ;  $f^2\Sigma$ ,  $C^+(1s^2 2s^2 3p)^2 P + H^+$ .

Les taux de réaction obtenus pour l'échange de charge radiatif (voir table ci-dessous) apparaissent peu sensibles au système étudié et à la température, ils sont toujours très faibles, de l'ordre de quelques  $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  :

TABLE VIII. Total rate coefficients  $k$  for charge transfer in units of  $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ .

T (K)	Reaction	$\text{C}^{++} + \text{H} \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}^+ + h\nu$	$\text{C}^{+++} + \text{H} \rightarrow \text{C}^{++} + \text{H}^+ + h\nu$	$\text{N}^{++} + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}^+ + h\nu$
10		1.59	6.48	2.40
30		1.55	6.32	2.38
100		1.50	6.12	2.40
300		1.39	5.94	2.28
1000		1.28	5.62	2.10
3000		1.35	5.32	2.04
10000		1.71	5.50	2.14
30000		2.12	6.40	2.50
100000		2.44	8.22	3.16

Les taux de réaction par échange de charge non radiatif sont rarement aussi petits, même dans les cas défavorables. Le taux non radiatif pour la réaction  $\text{C}^{+2} + \text{H} \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}^+$  (Butler, Heil, Dalgarno, 1980) est cent fois plus grand, de l'ordre de  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  pour des températures  $T = 5\,000 - 20\,000^\circ\text{K}$ , et il augmente ensuite avec la température. L'échange de charge de  $\text{Ne}^{+2}$  avec l'hydrogène est probablement un des rares cas où l'échange de charge radiatif est plus rapide que l'échange non radiatif.

Avec des taux de réaction aussi faibles, l'échange de charge radiatif, lorsqu'il domine l'échange non radiatif, est en général un processus négligeable devant la recombinaison radiative sauf dans des régions neutres où le rapport  $n_{\text{H}}/n_{\text{e}}$  lui est très favorable. Dans ces régions H I, la température est faible (typiquement  $100^\circ\text{K}$ ), et les calculs classiques de Butler et al. cités plus haut sous-estiment probablement le taux d'échange de charge radiatif. En effet, à ces énergies le temps de collision peut être augmenté notablement par des résonances de forme dans le potentiel de l'état moléculaire initial, augmentant ainsi corrélativement la probabilité d'émission d'un photon. (Cohen et Bardsley, 1978, McCarroll et Valiron, 1980). Cependant ces résonances sont fines, et l'effet global

moyenné sur une distribution maxwellienne des vitesses reste probablement inférieur à un facteur 2 ou 3, ne changeant pas notablement l'ordre de grandeur très faible des taux d'échange de charge radiatif.

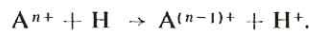


## I.4 - ÉCHANGE DE CHARGE DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE

R. McCARROLL et P. VALIRON

Laboratoire d'Astrophysique (\*), Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

**Résumé.** — L'abondance relative des constituants multichargés dans le milieu interstellaire pourrait servir comme indicateur du flux de rayons cosmiques ou de rayons X. L'interprétation des observations (comme celles du satellite Copernicus) est délicate car dans un milieu neutre le taux de recombinaison des ions multichargés est modifié par des réactions d'échange de charge du type



Aux énergies thermiques, le processus d'échange de charge est bien décrit par le modèle moléculaire, la réaction ayant lieu par l'intermédiaire des croisements ou pseudo-croisements des surfaces de potentiel. La réaction ne se produit que si le couplage dynamique aux croisements n'est ni trop grand (limite adiabatique) ni trop faible (limite diabatique).

Dans des cas favorables, la vitesse de réaction peut atteindre  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  même aux énergies thermiques ; l'échange de charge est alors beaucoup plus important que la recombinaison radiative.

**Abstract.** — The relative abundance of the multiple charged ions in the interstellar medium may be used to determine the cosmic ray or X-ray flux. However, the interpretation of the observations (such as those of the Copernicus satellite) requires care since the recombination rates of multiple charged ions is modified by charge exchange reactions of the type



At thermal energies the charge exchange process is well described by the molecular model, the reaction taking place *via* crossings or pseudo-crossings of the potential surfaces. The reaction is probable only if the dynamic coupling at the crossings is neither too large (adiabatic limit) nor too small (diabatic limit).

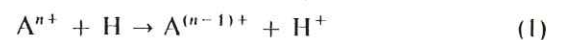
In favorable cases, the reaction rate may attain  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  even at very low temperatures ; charge exchange is then much more important than radiative recombination.

Dans les nuages diffus du milieu interstellaire, ainsi que dans le milieu intergalactique, les mécanismes de chauffage et d'ionisation sont principalement dus aux rayons cosmiques de basse énergie ( $< 10 \text{ MeV/nucéon}$ ) ou aux rayons X mous ( $< 100 \text{ eV}$ ). Malheureusement, ces rayonnements étant fortement perturbés par le système solaire, une mesure directe de leur intensité nous fournit peu de renseignements et il faut avoir recours à l'étude de leurs effets secondaires — par exemple le bilan thermique (Spitzer [1], Dalgarno et McCray [2]), la formation de la molécule HD (Watson [3]), la création d'ions multichargés (Field [4]). Le problème des ions multichargés est particulièrement intéressant car on dispose des observations spatiales (satellite Copernicus) des raies d'absorption de ces ions dans l'U. V. (Spitzer et Jenkins [5]). En principe, on peut s'en servir comme indicateur sensible du flux des rayons cosmiques.

L'interprétation des observations donne souvent des résultats contradictoires. Par exemple, Weisheit [6] a calculé une valeur de 0,8 pour le rapport  $[C \text{ IV}]/[C \text{ II}]$  tandis que les observations de Spitzer et Jenkins donnent une limite supérieure de  $9 \times 10^{-3}$ . Les

calculs de Weisheit ne tiennent compte que de la recombinaison radiative avec des électrons comme processus de disparition des ions. Toutefois, Weisheit a reconnu lui-même que l'inclusion d'échange de charge pourrait modifier sensiblement ses résultats.

En effet le processus d'échange de charge d'un ion  $A^{n+}$  avec des atomes d'hydrogène



devient important si son taux de réaction  $\langle \sigma v \rangle$  est plus grand que  $n_e \alpha / n_H$  où  $n_e$  est la densité électronique,  $n_H$  la densité d'hydrogène neutre et  $\alpha$  le coefficient de recombinaison radiative. On remarque que tel sera le cas si  $\langle \sigma v \rangle$  peut atteindre les valeurs (de l'ordre de  $10^{-9} - 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) typiques des réactions ion-molécule.

Dans le domaine des énergies thermiques, il n'existe pas de données expérimentales sur la section efficace du processus [1]. Toutefois des mesures aux énergies dans le domaine du keV nous permettent de construire un modèle, qui peut servir à calculer les sections efficaces dans la gamme d'énergie (ou de température) qui nous concerne.

Le point de départ est le modèle moléculaire, dont la validité est bien établie pour les vitesses de collision

(\*) Equipe de recherche 137 du C. N. R. S.



inférieures aux vitesses classiques associées aux électrons de valence. Dans ce modèle l'échange de charge a lieu par l'intermédiaire d'un croisement (ou plus précisément un croisement ou pseudo-croisement) des surfaces de potentiel corrélées respectivement à la voie d'entrée et la voie de sortie (voir schéma Fig. 1). Bien entendu, un croisement

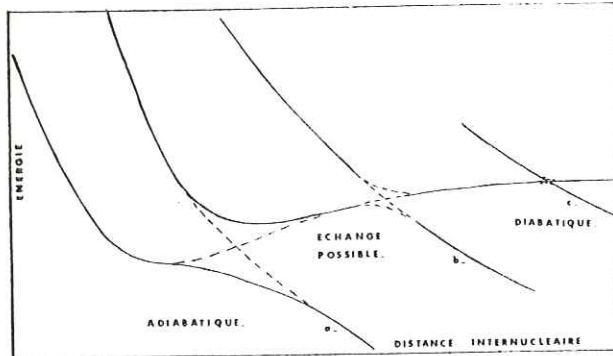


FIG. 1. — Diagramme schématisant des croisements évités pour un système  $A^{n+} + H \rightarrow A^{(n-1)+} + H^+$  suivant l'état de  $A^{(n-1)+}$  formé. Cas (a) exothermicité grande, énergie de séparation grande, collision adiabatique, échange de charge négligeable. Cas (c) exothermicité petite, énergie de séparation petite, collision diabatique, échange de charge négligeable. Cas (b) situation intermédiaire où l'échange de charge pourrait avoir lieu. Ce schéma ne tient compte que des croisements de type  $\Sigma - \Sigma$ .

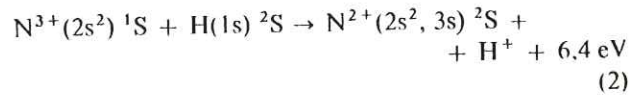
n'existe que si la réaction est exothermique. L'état moléculaire associé à la voie d'entrée ( $A^{n+} + H$ ) a un potentiel d'interaction légèrement attractif aux longues distances — conséquences de la polarisation de l'atome neutre. Le potentiel de l'état moléculaire associé à la voie de sortie ( $A^{(n-1)+} + H^+$ ) est toujours répulsif (si  $n \geq 2$ ). La position du croisement  $R_x$  est assez bien localisé ; elle est déterminée essentiellement par  $\Delta E(\infty)$  l'énergie d'exothermicité ( $R_x \sim n/\Delta E(\infty)$ ). Aux courtes distances ( $R \lesssim 4 a_0$  où  $a_0$  est le rayon de Bohr) les potentiels sont dominés par l'interaction d'échange qui est répulsive.

Afin que l'échange de charge soit efficace, il ne suffit pas que la réaction soit exothermique. Deux conditions supplémentaires sont requises :

— le point de croisement doit être énergétiquement accessible. Par exemple si le croisement a lieu sur la partie répulsive du potentiel de la voie d'entrée la distance d'approche de la collision restera toujours supérieure à  $R_x$  et la probabilité d'échange de charge sera très faible ;

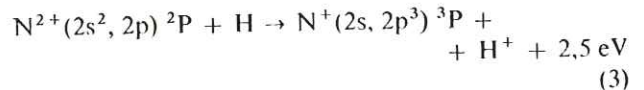
— l'énergie de séparation  $\Delta E(R_x)$  au point de pseudo-croisement ne doit être ni trop grande ni trop faible. Si  $\Delta E(R_x)$  est trop grande, la collision reste purement adiabatique tandis que si  $\Delta E(R_x)$  est trop petite la collision est purement diabatique ; dans les deux cas la probabilité d'échange de charge est nulle. En général, il se trouve que si  $R_x \gtrsim 15 a_0$ , la collision est diabatique ; si  $R_x \lesssim 5 a_0$ , elle est adiabatique (voir schéma Fig. 1).

Ces contraintes sur  $R_x (5 a_0 \lesssim R_x \lesssim 15 a_0)$  sont assez restrictives et montrent que le processus d'échange de charge des ions multichargés est très sélectif. Par exemple dans le cas de  $N^{3+}$  seul le processus

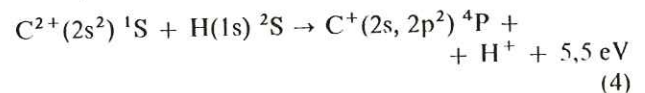


avec capture dans l'état excité  $N^{2+}(2s^2, 3s) {}^2S$  est probable aux énergies thermiques. De même pour  $C^{4+}$  seul la capture dans les états  $(2s^2, 3s)$ ,  $(2s^2 3p)$  et  $(2s^2 3d)$  de  $C^{3+}$  semble probable.

Mais même si une valeur favorable de  $R_x$  existe, on ne peut tirer les conclusions générales que pour les processus d'échange de charge faisant intervenir un seul électron de valence. Certains processus importants dans le milieu interstellaire, tels que



sont en réalité des processus à deux électrons faisant intervenir un réarrangement des électrons du cœur de  $N^{2+}$ . Aucune théorie ne permet à l'heure actuelle une estimation de leur section efficace, sauf pour quelques cas où la probabilité de transition est très faible pour d'autres raisons. Un exemple est



qui est interdit à cause de la violation de la conservation du spin.

Mais pour les processus à un électron, qui couvrent la totalité des ions pour  $n \geq 3$ , la théorie est bien établie et quelques résultats quantitatifs sont disponibles. La première étape est le calcul des courbes d'énergie potentielle des états moléculaires. La méthode du potentiel modèle, telle que celle de Botcher et Dalgarno [7] est particulièrement commode pour

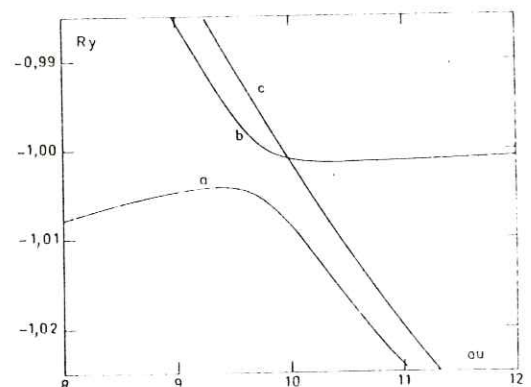


FIG. 2. — Potentiels d'interaction (en Rydbergs) des états  $2\Sigma$ ,  $2\Sigma$  et  $2\Pi$  de  $SiH_2^+$  au voisinage du croisement évité entre les états  $\Sigma$ . L'état  $b \ 2\Sigma$  aux longues distances correspond à la voie d'entrée, les états  $a \ 2\Sigma$  et  $c \ 2\Pi$  aux voies de sortie.

traiter ce problème. Elle donne une très grande précision de l'énergie potentielle aux longues distances interatomiques, ce qui est une qualité fondamentale pour l'étude de la collision aux énergies thermiques. Une description de la méthode est donnée par Valiron [8] et McCarroll et Valiron [9, 10]. L'application a été faite pour les systèmes  $C^{2+} - H$ ,  $Si^{2+} - H$ ,  $N^{3+} - H$ ,  $C^{4+} - H$ . Aucune difficulté particulière n'a été rencontrée. Pour le système  $N^{3+} - H$  une comparaison est possible avec les calculs de Christensen, Watson et Blint [11]; l'accord avec leurs résultats est excellent. Un exemple typique est présenté en figure 2 pour le système  $Si^{2+} - H$ ; on remarque le croisement évité des deux courbes  $\Sigma$  et  $\Pi$ .

En ce qui concerne le calcul de la section efficace d'échange de charge, la méthode employée dépend du domaine d'énergie étudiée. Aux températures supérieures à 2 000 K, la méthode de Landau-Zener (voir Nikitin [12]) est satisfaisante; mais aux températures inférieures à 1 000 K, elle sous-estime la section efficace considérablement. Pour cette raison nous avons utilisé une méthode quantique sans hypothèse semi-classique. De cette manière nous tenons compte automatiquement des effets de satellisation et de résonances qui sont très importants à de faibles températures. Pour une discussion complète des équations de diffusion voir McCarroll et Valiron [10].

Dans le cadre du modèle moléculaire, deux termes de couplage dynamique contribuent au processus d'échange de charge — le couplage radial entre états moléculaires de la même symétrie et le couplage rotationnel entre états  $\Sigma$  et  $\Pi$ . Aux énergies thermiques, seul le couplage radial est important. Le calcul de l'élément de couplage pose quelques difficultés puisque cet élément varie très rapidement avec  $R$  au voisinage d'un pseudo-croisement. Pour contourner ces difficultés, il est quelquefois commode d'écrire les équations

de diffusion dans une base diabatique plutôt que dans une base adiabatique. Ce procédé est très satisfaisant lorsqu'il s'agit d'un croisement bien isolé comme en  $Si^{2+} - H$  ou  $N^{3+} - H$ . Dans les cas de croisements multiples, l'utilisation d'une base diabatique est plus délicate.

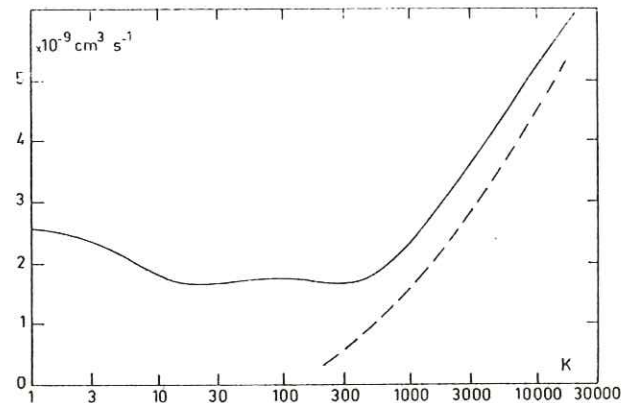


FIG. 3. — Taux de réaction  $\langle \sigma v \rangle$  en fonction de  $E/k$ , où  $E$  est l'énergie barycentrique et  $k$  est la constante de Boltzmann. La courbe en trait plein désigne les résultats d'un calcul quantique, celle en trait pointillé les résultats d'un calcul par la méthode de Landau-Zener.

La variation typique du taux de la réaction d'échange de charge en fonction de l'énergie est donnée en figure 3 pour le système  $Si^{2+} - H$ . On remarque que  $\langle \sigma v \rangle$  est pratiquement constant ( $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) aux énergies inférieures à  $E/k \sim 1000$  K, où  $k$  est la constante de Boltzmann. Ceci est une conséquence de l'effet de satellisation provoqué par le potentiel de polarisation entre l'ion et l'atome d'hydrogène neutre.

Un article plus complet sur l'ensemble des résultats obtenus pour les ions de C, N, O trois et quatre fois chargés est en cours de rédaction.

#### Bibliographie

- [1] SPITZER, L., *Diffuse Matter in Space* (Wiley, New York), 1968.
- [2] DALGARNO, A. et McCRAY, R. A., *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **10** (1972) 375-426.
- [3] WATSON, W. D., *Rev. Mod. Phys.* **48** (1976) 513-552.
- [4] FIELD, G. B., *Atomic and Molecular Physics and the Interstellar Matter*, ed. by Balian R., Encrenaz P. and Lequeux J. (North Holland, Amsterdam) 1975, 467-531.
- [5] SPITZER, L. et JENKINS, E. B., *Ann. Rev. Astr. Astrophys.* **13** (1975) 133-164.
- [6] WEISHEIT, J. C., *Astrophys. J.* **185** (1973) 877-886.
- [7] BOTTCHEER, C. et DALGARNO, A., *Proc. R. Soc. A* **340** (1974) 187-198.
- [8] VALIRON, P., Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université de Bordeaux I (1976).
- [9] MCCARROLL, R. et VALIRON, P., *Astron. Astrophys.* **44** (1975) 465-467.
- [10] MCCARROLL, R. et VALIRON, P., *Astron. Astrophys.* **53** (1976) 83-88.
- [11] CHRISTENSEN, R. B., WATSON, W. D. et BLINT, R. J., *Astrophys. J.* **213** (1977) 712-715.
- [12] NIKITIN, E. E., *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases* (Clarendon press, Oxford), 1974.



### I.5 - De l'importance des réactions d'échange de charge dans l'interprétation de nombreuses observations

L'importance des réactions d'échange de charge des ions multichargés n'est pas forcément limitée au domaine des basses énergies (quelques eV au plus) typiques des collisions thermiques dans l'ISM. Notamment les réactions d'échange de charge entre les noyaux du rayonnement cosmique de basse énergie (moins de 10 MeV) et la matière interstellaire neutre peuvent donner naissance à des raies X diffuses dans la gamme 0.5 à 10 keV (Watson, 1975).

Au laboratoire, les réactions d'échange de charge jouent un grand rôle dans les expériences de fusion thermonucléaire contrôlée (tokamaks notamment) en refroidissant très efficacement des plasmas déjà bien difficiles à chauffer et à confiner. De nombreuses expériences de collision nous renseignent sur les sections efficaces d'échange de charge à des énergies supérieures à une fraction de keV, mais les mesures aux énergies plus basses sont très difficiles. A l'heure actuelle, l'expérience de Phaneuf à 15 eV (1981, preprint) constitue un précédent remarquable, et j'espère que ce travail ne restera pas isolé.

Il est malheureusement impossible d'extrapoler des résultats expérimentaux à quelques centaines d'électron-volts dans le domaine de l'électron-volt, et pour l'instant l'étude de l'échange de charge aux énergies thermiques dans le milieu interstellaire repose totalement ou presque sur des spéculations théoriques. Mis à part les résultats de Phaneuf que je discuterai dans le chapitre III, certains taux de réaction ont pu être estimés à température ambiante par des mesures de mobilité (Johnsen et Biondi, 1978, 1979), mais les réactions étudiées sont peu nombreuses ( $\text{Ne}^{+2}$  sur  $\text{Ne}$  ;  $\text{Ar}^{+2}$ ,  $\text{Ne}^{+2}$  et  $\text{O}^{+2}$  sur  $\text{He}$ ), et l'interprétation des résultats est délicate à cause de la présence possible d'ions métastables.

Dans la suite de ce chapitre, je m'intéresserai à mettre en évidence l'importance des réactions d'échange de charge des ions multichargés avec H ou He dans le domaine thermique (100 à 100 000°K) pour l'interprétation de nombreuses observations du milieu interstellaire voire même de certaines couronnes stellaires.

a) Le point de vue du théoricien

Dans les paragraphes I.3 et I.4, j'ai décrit les différents mécanismes physiques permettant la recombinaison des ions multichargés, et j'ai mis en évidence deux mécanismes principaux, la recombinaison radiative et l'échange de charge avec l'hydrogène ou l'hélium neutre. Pour un ion multichargé  $A^{+q}$  donné, le rapport  $\rho$  entre le taux de recombinaison par échange de charge  $\tau_{ec}$  avec un neutre X (H ou He) et le taux de recombinaison radiative  $\tau_{rad}$  avec les électrons libres vaut :

$$\rho = \tau_{ec} / \tau_{rad} = (\alpha_{ec} / \alpha_{rad}) \cdot (n_x / n_e)$$

$\alpha_{ec}$  : taux de réaction  $A^{+q} + X \rightarrow A^{+(q-1)} + X^+$

Très sélectif. Si la réaction est rapide,  $\alpha_{ec}$  est de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , y compris aux températures les plus basses.

$\alpha_{rad}$  : taux de recombinaison radiative  $A^{+q} + e^- \rightarrow A^{+(q-1)} + h\nu$

$\alpha_{rad}$  est de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , il dépend assez peu de l'ion et de la température.

$n_x$  : densité d'atomes H ou He à l'état neutre

$n_e$  : densité électronique

L'échange de charge avec H ou He apparaît ainsi comme le processus le plus efficace pour recombinaison de nombreux ions multichargés dans tous les cas où la densité en neutres est au moins égale au millième de la densité électronique. Cette condition n'est pas très restrictive, elle est bien sûr toujours remplie dans les régions neutres, mais aussi dans la plupart des objets ionisés, milieu d'interface (anciennement appelé internuage), régions H II, nébuleuses planétaires, quasars, galaxies de Seyfert, régions froides dans les couronnes stellaires...

En effet, l'ionisation complète de H ou He est rarement obtenue dans ces régions ionisées pour deux raisons : D'une part, la température y est presque toujours inférieure à  $10^5 \text{ K}$ , la température typique étant

plutôt  $10^4$ °K, et dans cette gamme de températures les collisions électroniques n'ionisent pas complètement H et He. D'autre part, la section efficace de photoionisation de l'hydrogène, maximale au seuil à 912 Å, décroît au delà comme le cube de la longueur d'onde. En conséquence, l'efficacité de la photoionisation par une étoile très chaude n'augmente guère avec sa température, car le maximum de sa courbe d'émissivité, bien décrit par la loi de Plank, se déplace alors vers les courtes longueurs d'ondes en deçà de 912 Å.

Les raies d'émission ou d'absorption des ions multichargés ont fait l'objet à présent de nombreuses observations, notamment dans le domaine ultraviolet. L'interprétation de ces observations fait toujours appel à des calculs d'équilibre d'ionisation pour déterminer les paramètres physiques du plasma, et jusqu'à une date récente (1974 environ), ces calculs ne tenaient pas compte des réactions d'échange de charge car les taux de réaction étaient quasiment inconnus.

Les réactions d'échange de charge jouant en fait un rôle primordial dans ces équilibres d'ionisation, il est clair que les observations sont difficiles à interpréter en prenant seulement en compte la recombinaison radiative, d'autant plus que les processus d'échange de charge, en raison de leur sélectivité, affectent différemment les abondances (et donc aussi les raies) des différents ions dans leurs divers états de charge. A titre d'exemple, l'échange de charge de  $C^{+2}$  et  $Ne^{+2}$  est très lent avec H et He, celui de  $C^{+3}$  et  $Si^{+2}$  est par contre très rapide.

Certains astrophysiciens, tels Weisheit (1973) et Field (1975) suggèrent alors aux théoriciens d'effectuer des calculs. En l'absence d'expériences de laboratoire dans une gamme d'énergies assez basse, la théorie s'élabore prudemment avec une sage lenteur. Je reproduis ci-après une courte table regroupant tous les taux d'échange de charge connus en 1978 pour la température de 10 000°K (Dalgarno, Butler, 1978).



TABLE I  
Theoretical values of rate coefficients in  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  for charge transfer reactions of multiply ionized systems with atomic hydrogen and helium at  $10^4\text{K}$ .

Ion	Atom	Rate coefficient	Reference
$\text{Si}^{2+}$	H	$5 \times 10^{-9}$	2,14
$\text{Mg}^{1+}$	H	$1 \times 10^{-14}$	2
$\text{C}^{2+}$	H	$1 \times 10^{-14}$	13
$\text{C}^{1+}$	H	$1 \times 10^{-9}$	3
$\text{Lu}^{1+}$	H	$3 \times 10^{-9}$	10
$\text{N}^{1+}$	H	$3 \times 10^{-9}$	8
$\text{B}^{2+}$	He	$1 \times 10^{-11}$	4
$\text{Lu}^{1+}$	He	$5 \times 10^{-10}$	4
$\text{Al}^{2+}$	He	$6 \times 10^{-15}$	4
$\text{Mg}^{3+}$	He	$7 \times 10^{-21}$	4
$\text{Be}^{3+}$	He	$1 \times 10^{-6}$	4

Les références 2, 4, et 10 désignent des estimations "historiques" (\*) utilisant des approximations très simples (calcul asymptotique des surfaces de potentiel moléculaire et du couplage diabatique, application de la formule de Landau-Zener avec une trajectoire rectiligne des noyaux) et le degré de confiance à y apporter était incertain. Les seules références 3, 8, 13 et 14 (\*\*) désignent des déterminations récentes.

Aux températures plus basses caractéristiques des régions H I ( $T < 1\,000\text{K}$ ), seul le taux d'échange de charge de  $\text{Si}^{+2}$  sur H était connu en 1978 (réf. 14).

(\*) 2 : Bates et Moiseiwitsch, 1954 ;  
4 : Boyd et Moiseiwitsch, 1957 ;  
10 : Dalgarno, 1954

(\*\*) 3 : Blint, Watson et Christensen, 1976 ;  
8 : Christensen, Watson et Blint, 1977 ;  
13,14 : McCarroll et Valiron, 1975 et 1976

A l'heure actuelle, de nombreux résultats théoriques sont disponibles dans la gamme de températures 100 - 100 000°K, notamment pour les ions 2 et 3 fois chargés. Cependant, pour des raisons que j'exposerai plus en détail dans le chapitre III, leur précision est parfois encore incertaine. Les études théoriques progressent rapidement actuellement, et des développements nouveaux sont à prévoir dans un proche avenir.

Une réaction importante dans la plupart des nébuleuses planétaires, l'échange de charge de  $O^{+2}$  avec H et He, est particulièrement mal connue (Butler, Heil, Dalgarno, 1980). Pour l'échange de charge de  $C^{+3}$  avec H, les déterminations de Butler et al. ci-dessus et de Watson et Christensen, 1979 sont en désaccord d'un facteur deux. Pour de nombreux systèmes, l'étude collisionnelle est limitée à un traitement approché par la méthode Landau-Zener ; cette méthode est un guide précieux aux températures d'au moins  $10^4$ °K, mais en dessous son application est délicate et des erreurs d'un facteur 2 à 5 sont possibles à 1 000°K (Butler et Dalgarno 1980, Gargaud et al. 1981).

#### b) Le point de vue de l'observateur

Les déterminations théoriques récentes des taux d'échange de charge sont maintenant largement utilisées dans l'interprétation des observations. Je me bornerai à illustrer l'importance des processus d'échange de charge par quelques exemples, sans aucun souci d'être exhaustif.

Weisheit (1973) a calculé les équilibres d'ionisation de C, N et O sans inclure l'échange de charge dans les conditions typiques de nuages interstellaires diffus (a) et dans le milieu d'interface nuage-coral (b) :

$$\begin{array}{lll}
 \text{(a)} & n_H = 10 \text{ cm}^{-1} & n_e = 0.03 \text{ cm}^{-3} \quad T = 100^\circ\text{K} \\
 \text{(b)} & n_H = 0.1 \text{ cm}^{-1} & n_e = 0.02 \text{ cm}^{-3} \quad T = 10\,000^\circ\text{K}
 \end{array}$$

Les résultats dépendent du mode de chauffage choisi, le chauffage présumé par des rayons X à 0.1 keV environ conduit à un degré d'ionisation considérable de ces espèces (voir table abrégée ci-dessous pour le milieu internuage tirée de la revue de Spitzer et Jenkins, 1975).

**Table 2** Relative abundances in the intercloud medium with ionization by X rays and cosmic rays

Ion	Fractional Abundance with Heating by:		
	Observed X Rays (#)	X Rays at 0.1 keV	Protons at 2 MeV
C II	1.00	0.31	0.96
C IV	$6.8 \times 10^{-4}$	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$
N I	0.97	$8.0 \times 10^{-3}$	0.60
N V	$2.6 \times 10^{-7}$	0.21	$1.4 \times 10^{-5}$

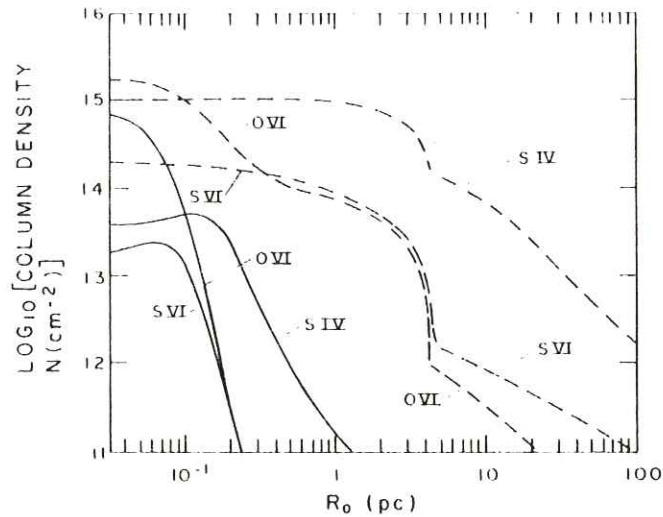
Or le rapport élevé C IV / C II prédit par Weisheit est incompatible avec les observations ultraviolettes du satellite Copernicus, qui imposent une limite supérieure de  $9 \cdot 10^{-3}$  à ce rapport (Spitzer et Jenkins, 1975). Si l'on tient compte de l'échange de charge de  $C^{+3}$  avec H (Blint, Watson et Christensen, 1976), et bien que l'échange de charge de  $C^{+2}$  avec H et He soit négligeable (McCarroll et Valiron, 1975), le rapport C IV/C II est ramené à quelques millièmes, en accord avec les observations.

Ces conclusions sont reprises par Bertaux et al. (1976) dans leur étude du milieu interstellaire au voisinage du Soleil. Notamment le dépouillement des observations de la sonde soviétique Mars 7 leur permet d'estimer la température à environ 12 000°K, en excellent accord avec les hypothèses de Weisheit et Spitzer et Jenkins.

(\*) *Le rayonnement X est seulement observé au dessus de 0.3 keV, son flux est insuffisant par plusieurs ordres de grandeur pour rendre compte de l'ionisation de l'hydrogène. Un chauffage complémentaire par des X plus mous (0.1 keV) ou des rayons cosmiques de basse énergie est donc probable, mais il est inobservable depuis la Terre.*



Au voisinage de sources intenses d'ionisation, les éléments "lourds" peuvent être ionisés beaucoup plus fortement que les valeurs typiques observées par le satellite Copernicus. Notamment les calculs de simulation de McCray, Wright, Hatchett (1977), incluant une résolution du transfert radiatif, montrent que les sources X galactiques produisent à leur voisinage (jusqu'à 1 parsec environ) des ions très fortement chargés, tels que  $S^{+3}$ ,  $S^{+5}$  et  $O^{+5}$ . Les colonnes-densités de ces ions dépendent de manière spectaculaire de l'inclusion des réactions d'échange de charge (voir figure).



(densité du gaz  $n = 1 \text{ cm}^{-3}$ , luminosité de la source  $X 10^{37} \text{ erg/s}$ .  
*Traits pleins*, avec échange de charge, *traits pointillés*, sans échange de charge).

L'étude des nébuleuses "planétaires" est particulièrement illustrative de l'importance des processus d'échange de charge dans les milieux photoionisés, car avec leur géométrie généralement simple et avec la grande richesse des observations dont elles ont fait l'objet, ces nébuleuses permettent une analyse très détaillée des processus physiques dont elles sont le siège.

Les nébuleuses planétaires sont des régions d'hydrogène ionisé entourant de nombreuses étoiles en fin de séquence principale, elles apparaissent optiquement comme des objets brillants, colorés, en général de géométrie simple (sphérique ou anneaux sphériques). Le gaz est éjecté par l'étoile centrale excitatrice très chaude et de faible rayon (stade d'évolution avancé précédant la formation d'une naine blanche). La densité du gaz est typiquement de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-3}$ , la température est toujours proche de  $10^4 \text{ K}$ . Le spectre visible et UV est très riche en raies permises et interdites de nombreux ions dans différents états de charge.

Ces nébuleuses ont été observées de manière intensive car elles présentent de nombreux intérêts :

- étude des phases finales d'évolution des étoiles de masse trop faible pour exploser en supernovae, avec des indications sur les masses, les abondances des éléments et les processus d'éjection.
- enrichissement du gaz interstellaire en éléments lourds (l'apport de matière éjectée est non négligeable devant les estimations globales de retour de matière dans l'ISM).
- étude de l'ionisation et de la recombinaison des espèces chargées dans un gaz photoionisé par une source dont le type spectral est bien connu.

Le spectre de la nébuleuse NGC 7027, pourtant particulièrement étudié, est resté parfaitement rebelle à l'emploi de modèles sans échange de charge. L'intensité de certaines raies, notamment C III  $\lambda$  1909, N II  $\lambda$  6584, O II  $\lambda$  3727, S III  $\lambda$  9069 et Ne II  $\lambda$  12.8  $\mu$ , reste anormale même si l'on cherche à introduire une géométrie bizarre (filaments...) ou des poussières distribuées ad hoc. Pour pallier à ces difficultés, Péquignot, Aldrovandi et Stasinska (1978) ont utilisé une approche originale. Ils sont ajustés des coefficients d'échange de charge empiriques pour les ions  $\text{O}^{+2}$ ,  $\text{N}^{+2}$ ,  $\text{Ne}^{+2}$ ,  $\text{S}^{+3}$ ,  $\text{C}^{+3}$  avec l'hydrogène, et pour

l'échange de charge de  $N^{+3}$  avec H ils ont inclus la valeur obtenue théoriquement par Christensen et al. 1977. La table ci-dessous (Péquignot, Stasinska, 1978) résume leurs conclusions :

Coefficients  $\beta$  de transfert de charges avec l'hydrogène ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) \*\*

{	$C^0$	$1,4 \times 10^{-11} \times H^+/H^0$	{	$O^0$	$0,93 \times 10^{-9} \times H^+/H^0$
	$C^+$	$2,1 \times 10^{-11} \times \exp(-2,72/T_4)$		$O^+$	$1,04 \times 10^{-9}$
	$C^{+3}$	$2,0 \times 10^{-9} \times T_4 \pm 0,6$		$O^{+2}$	$1,6 \times 10^{-9} \times T_4 \pm 0,2$
{	$N^0$	$8,0 \times 10^{-12} \times \exp(-1,10/T_4) \times H^+/H^0$	{	$S^0$	$1,0 \times 10^{-9} \times H^+/H^0 *$
	$N^+$	$1,8 \times 10^{-12}$		$S^+$	$3,0 \times 10^{-8} \times \exp(-3,76/T_4) *$
	$N^{+2}$	$3,0 \times 10^{-9} \times T_4 * \text{ (ou moins)}$		$S^{+3}$	$1,5 \times 10^{-9} \times T_4 \pm 0,3$
	$N^{+3}$	$3,0 \times 10^{-9} \times T_4 \text{ (val. théorique)}$		$Ne^{+2}$	$3,0 \times 10^{-10} \times T_4 \pm 0,1$

\* Voir discussion.

\*\*  $T_4 = 10^{-4} \times T$ .

Ces prédictions sont parfaitement empiriques, basées seulement sur l'hypothèse que la structure de NGC 7027 est simple et bien décrite par les observations visuelles. A part la prédiction pour  $Ne^{+2}$  d'un taux de transfert de charge non nul, ce qui est incompréhensible du point de vue théorique, les prédictions pour le transfert de charge des ions multichargés sont compatibles avec les déterminations théoriques récentes, ce qui est un beau succès pour cette approche hardie !

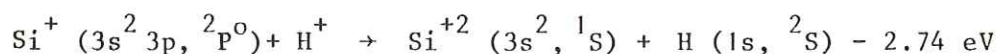
Les raies de N III étant inobservées,  $\beta(N^{+2})$  est incertain ( $1 \text{ à } 3 \cdot 10^{-9} \cdot T^4$ ) et est compatible avec le résultat quantique  $0,86 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Butler, Heil, Dalgarno, 1980). Le taux de transfert élevé pour  $O^{+2}$  était à l'époque en contradiction avec l'opinion de Dalgarno, mais la détermination récente (et imprécise) donnée dans le même papier de Butler et al. ( $\beta \approx 0,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  à  $10^4 \text{ K}$ ) n'est pas forcément contradictoire avec la valeur double préconisée par Péquignot et al. L'échange de charge est supposée inefficace pour recombiner  $S^{+2}$ , ce qui est confirmé par un preprint de Christensen et Watson, 1980. La prédiction pour le transfert de  $S^{+3}$  est un peu faible (Butler et Dalgarno, 1980) mais le comportement en  $T^4$  est incorrect pour cet ion, et la valeur théorique est atteinte pour  $T = 15\,000 \text{ K}$ .



Des travaux ultérieurs résumés dans Péquignot 1980 (A & A 81 356) montrent que l'inclusion de ces réactions de transfert de charges, et particulièrement le transfert  $O^{+2} + H$ , ont une grande influence sur l'étude d'autres objets. L'exemple de la nébuleuse planétaire NGC 7662 est particulièrement intéressant, car elle avait été modélisée avec succès par Bohlin et al. (1978), sans inclusion des transferts de charge. L'inclusion des transferts de charge a pour effet de modifier la distribution de la densité du gaz, améliorant l'accord avec les observations. Un modèle satisfaisant de NGC 6720 ("The Ring Nebula") et de la galaxie de Seyfert NGC 3516 a été également obtenu (Ulrich et Péquignot, 1980).

Enfin, je termine ce bref survol des applications astrophysiques récentes des réactions de transfert de charge des ions multichargés en mentionnant la possibilité d'ioniser efficacement certains ions par la réaction inverse du transfert de charge habituel. Cette réaction inverse, possible quand l'échange direct est rapide et recombine l'ion dans son état fondamental, présente alors une énergie de seuil  $E_i$  notablement inférieure à l'énergie d'ionisation par collision électronique  $E_e$ , d'où son importance dans des plasmas où la température est modérée ( $kT \ll E_e$ , cf. I.3c).

Une telle réaction est l'ionisation de  $Si^+$  :



Cette réaction est la réaction inverse de la recombinaison de Si III par transfert de charge, qui est le mécanisme dominant pour l'équilibre de charge de Si III dans les nuages interstellaires diffus en raison de son taux élevé (McCarroll, Valiron 1976).

L'endothermicité de cette réaction d'ionisation de  $Si^+$  par transfert de charge est 2.74 eV, très inférieure au seuil d'ionisation de  $Si^+$  égal à 16.35 eV.

En conséquence, à  $30\,000^\circ\text{K}$  le taux d'ionisation  $\tau_i$  par transfert de charges vaut  $7 \cdot 10^{-10} [n_H] \text{ s}^{-1}$  à comparer au taux d'ionisation  $\tau_e$  par collisions électronique égal à  $3 \cdot 10^{-11} [n_e] \text{ s}^{-1}$ . L'ionisation par transfert de charge domine donc quand la proportion d'hydrogène neutre est notable.

Baliunas et Butler (1980) ont appliqué ces résultats à l'étude de l'équilibre d'ionisation du silicium II, III et IV dans les régions froides de couronnes stellaires, ils ont inclus aussi le transfert de charge direct et inverse  $\text{Si}^{+3} + \text{He} \rightleftharpoons \text{Si}^{+2} + \text{He}^+$ .

Avec transfert de charge (CT) :  $\text{Si}^{+2}$  domine de 20. à  $100 \cdot 10^3 \text{ K}$ .

Sans CT,  $\text{Si}^{+2}$  négligeable pour  $T \lesssim 35 \cdot 10^3 \text{ K}$ .

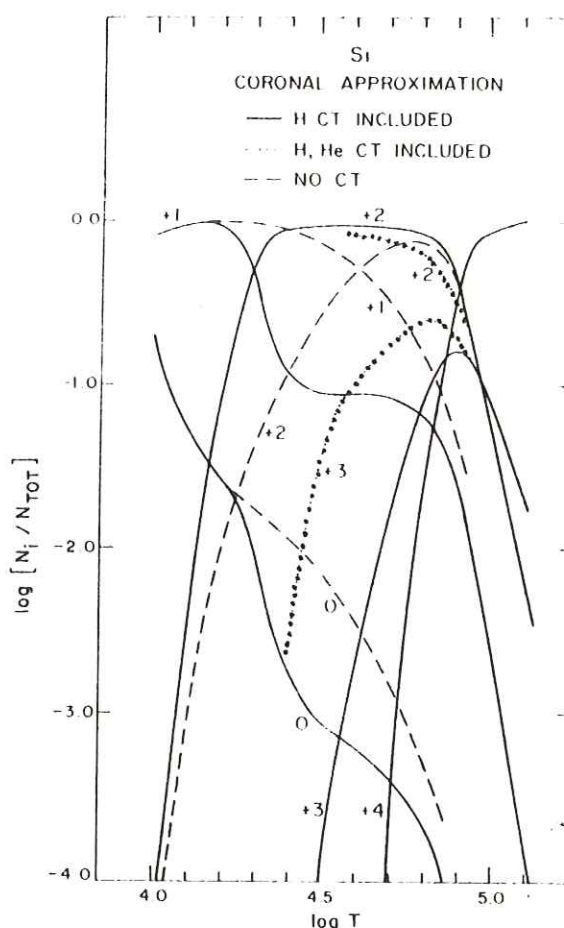


FIG. 1.—Ionization equilibrium for silicon in the coronal approximation. We show the relative ionic concentrations as a result of neglecting the charge-transfer (CT) reactions and including charge transfer with hydrogen. The dotted lines include charge-transfer reactions of silicon with both hydrogen and helium. The dominant ionization stage for silicon is  $\text{Si}^{+2}$  for  $20,000 \lesssim T \lesssim 100,000 \text{ K}$ .

Les transferts de charge modifient donc fortement les estimations de température tirées de l'interprétation des raies du silicium.

Cette importance des réactions de transfert de charge du silicium est confirmée par Dumont et Mathez (1981, preprint) dans une analyse de l'émission des raies ultraviolettes de Si II (incluant le transfert radiatif) dans des galaxies Seyfert I et des quasars récemment observés par le satellite géostationnaire "IUE". Ils concluent que le silicium neutre est absent des régions émissives pour tous les modèles d'excitation car il est facilement ionisé par les photons lyman  $\alpha$ , et que l'équilibre d'ionisation du silicium II est totalement gouverné par l'échange de charge direct et inverse avec l'hydrogène dans toutes les conditions physiques envisagées, sauf à haute température ( $T > 10^5$  K) où l'hydrogène neutre est absent.



CHAPITRE II

CALCULS DE STRUCTURE MOLECULAIRE. DEVELOPPEMENT D'UNE  
METHODE DE POTENTIEL-MODELE A UN ELECTRON

CALCULS DE STRUCTURE MOLECULAIRE. DEVELOPPEMENT D'UNE  
METHODE DE POTENTIEL-MODELE A UN ELECTRON

II.1 - Motivations d'un tel travail

Les processus d'échange de charge entre des ions multichargés et des atomes neutres tels que l'hydrogène atomique sont particulièrement difficiles à étudier expérimentalement dans la gamme d'énergie d'intérêt astrophysique. Le constituant principal, l'hydrogène atomique, étant totalement ionisé au dessus de 100 000°K et la température typique des régions diluées froides étant de l'ordre de 100°K, les énergies à étudier se situent dans la gamme 0.01 - 10 eV avec un intérêt particulier au voisinage de 1 eV (nébuleuses planétaires, régions H II).

Concilier la production d'ions multichargés à aussi basse énergie et d'hydrogène atomique, faire la chasse aux métastables, et calibrer l'expérience avec une précision suffisante pour fournir une section absolue d'échange de charge, représente en fait un véritable tour de force à l'heure actuelle. Seul Phaneuf (1981) a réussi à s'approcher de l'électron-volt fatidique dans une série de mesures sur l'échange de charge de  $C^{+4}$ ,  $C^{+5}$  et  $C^{+6}$  sur H. Aux énergies les plus basses (15 eV) il escompte une précision de l'ordre de 40 % sur les sections efficaces. Une comparaison de nos résultats sur  $C^{+4}$  - H avec ceux de Phaneuf figure à la fin du chapitre III.

En ce qui concerne l'échange de charge avec l'hélium, quelques rares mesures sont disponibles à la température de 300°K par la détermination de la mobilité d'ions 2 fois chargés dans l'hélium et le néon. Notamment Johnsen et Biondi (1979) ont évalué le taux de transfert de charge de  $O^{+2}$  et  $Ne^{+2}$  avec He.

Mis à part ces maigres indications, l'outil principal d'investigation de ces processus reste donc l'étude théorique. Les énergies de collision étant faibles, les vitesses des noyaux sont toujours négligeables vis à vis des vitesses orbitales des électrons (au sens de Bohr),

et le modèle moléculaire basé sur la séparation de Born-Oppenheimer du mouvement des électrons et des noyaux est applicable. On sépare alors le problème en deux parties : d'une part, un calcul de structure, la détermination des surfaces de potentiel (adiabatiques ou diabatiques) de la pseudo-molécule en collision, et d'autre part, le calcul collisionnel proprement dit, qui nécessite en supplément la détermination (ou l'estimation) des couplages dynamiques entre les états moléculaires solution du hamiltonien électronique à noyaux fixes calculés précédemment.

Dans ce chapitre II, je décris la méthode que nous avons mise au point pour effectuer les calculs de structure moléculaire avec les garanties de précision nécessaires. Le cahier des charges à respecter est le suivant :

- Description précise des *états excités*, la capture de l'électron ayant toujours lieu dans des états de nombre quantique élevé (3, 4...) quand la charge de l'ion multichargé est supérieure ou égale à 3.
- Obtention des *énergies de dissociation exactes à l'infini*, y compris pour ces états excités, *l'exothermicité* des voies de sortie devant être obtenue très précisément pour que les croisements évités apparaissent à la distance internucléaire exacte (on a vu que le couplage diabatique aux pseudo-croisements varie exponentiellement avec la distance internucléaire).
- Description précise des *termes de polarisation*, et plus particulièrement de la polarisation de l'hydrogène ou l'hélium neutre par l'ion multichargé, qui joue un très grand rôle pour l'obtention du taux de réaction limite aux basses températures (effet Langevin). Typiquement, à la température de 100°K, l'énergie de collision est le dixième seulement de l'interaction de polarisation dans la région des pseudo-croisements, et le taux de réaction est inversement proportionnel à la racine carrée de l'interaction de polarisation.
- Evaluation de la *différence d'énergie aux pseudo-croisements*, avec une précision de quelques centièmes pour des différences d'énergies typiques de 0.1 eV et des distances internucléaires de l'ordre de 8 à 10 a<sub>0</sub>.



- Possibilité de calculer les éléments de matrice des couplages dynamiques, *couplage radial* et *couplage rotationnel*, avec une précision particulière aux voisinages des pseudo-croisements. Ce point sera discuté au chapitre III.
- *Une simplification pourtant* : les énergies de collision étant faibles, l'approche des noyaux ne peut être inférieure à 2 ou 3 unités atomiques, et la connaissance des surfaces de potentiel moléculaire aux courtes distances internucléaires est inutile.

Dans de telles conditions, l'emploi des méthodes ab-initio est particulièrement délicat, et la description des pseudo-croisements éloignés mettant en jeu des états excités nécessite l'emploi de l'interaction de configuration avec de très grandes bases. Le calcul des couplages dynamiques devient alors très difficile, car la précision obtenue sur les fonctions d'ondes, et particulièrement sur leur comportement à longue distance, est toujours bien moindre dans un calcul variationnel que celle obtenue sur les énergies.

L'origine principale de ces difficultés est que l'on cherche à résoudre un hamiltonien électronique "exact", à plusieurs électrons. Le nombre d'intégrales biélectroniques et le nombre de configurations croissent alors très vite avec le nombre d'orbitales monoélectroniques, et il faut donc restreindre sévèrement le nombre de ces orbitales monoélectroniques pour que le calcul final de l'interaction de configurations demeure possible. Malheureusement, l'échange de charge met en jeu *un électron particulier*, et cet électron est capturé en général dans un état excité, presque un état de Rydberg, fortement déformé par le champ coulombien. Il est donc clair que cet état sera très difficile à représenter avec un petit nombre d'orbitales monoélectroniques.

Bien entendu, il n'y a pas d'autre issue si l'on veut traiter un problème où les effets d'échange sont importants. Mais dans de nombreux cas la capture de l'électron s'effectue sans changement de configuration pour les autres électrons. Pour tous ces systèmes, il est alors possible

de construire un "hamiltonien modèle" pour le seul électron actif au cours de la collision, en tenant compte de manière approchée des interactions avec les autres électrons par un potentiel modèle moyen non coulombien, obtenu empiriquement.

Cette approche est intéressante car la résolution du hamiltonien modèle à un seul électron est théoriquement possible avec une très grande précision, du fait que l'on est plus limité par le nombre d'orbitales de base. L'erreur commise provient alors de la substitution du hamiltonien exact par le hamiltonien modèle, elle peut être très inférieure aux erreurs de résolution du hamiltonien exact tant que la distance internucléaire ne devient pas trop faible.

Cette approche paraît donc bien adaptée pour répondre aux spécifications du "cahier des charges" ci-dessus, d'autant plus que l'erreur commise devient plus faible pour les états excités puisque l'échange joue alors un rôle moindre, et que par ailleurs le potentiel modèle tenant compte de l'interaction avec les autres électrons peut être optimisé empiriquement de telle manière que les énergies de dissociation soient obtenues presque exactement.

De telles méthodes de potentiel-modèle avaient déjà été employées avec succès pour l'étude du fondamental et des premiers états excités d'ions moléculaires tels que  $\text{Li}_2^+$ ,  $\text{Na}_2^+$ ,  $\text{Li Na}^+$  (McMillan 1971, Bardsley et al. 1975, Dalgarno et al. 1970...). Cependant les surfaces de potentiel obtenues n'avaient pas été soumises à des tests expérimentaux très sévères, et la précision des hamiltoniens modèles restait à discuter.

Les systèmes alcalin-gaz rare, par contre, ont été étudiés expérimentalement avec une très grande précision ces dernières années, et ils apparaissent donc comme un test de choix pour une méthode de potentiel-modèle. Cependant la description de l'interaction d'un électron avec un gaz rare neutre pose des problèmes supplémentaires par rapport à l'interaction avec un ion pour deux raisons principales :

- Le terme coulombien dominant a disparu, il est remplacé par un terme tensoriel de polarisation du gaz rare par deux charges, l'ion alcalin et l'électron, qui est plus délicat à décrire précisément.
- Un potentiel-modèle local permet assez facilement de reproduire les niveaux d'énergie spectroscopiques d'un système ( $e^-$ , ion) mais il est plus difficile de reproduire des données de diffusion ( $e^-$  - gaz rare). Le potentiel doit alors contenir certains états liés non physiques pour obtenir la phase correcte à basse énergie (théorème de Levinson), mais ces états introduisent des anomalies dans le calcul moléculaire.

En raison de ces problèmes, les résultats théoriques faisant appel à des méthodes de potentiel-modèle où à des méthodes voisines (pseudo-potentiels) étaient en désaccord entre elles et en désaccord avec les expériences.

J'ai donc décidé de développer une nouvelle méthode de potentiel-modèle qui soit à l'épreuve des tests expérimentaux sur les systèmes alcalins-gaz rare afin de pouvoir disposer d'un outil théorique inattaquable pour traiter les réactions de transfert de charges.

Dans ce chapitre, je présente la méthode utilisée et les résultats obtenus pour les systèmes alcalin-gaz rare H - He, Na - He et Na - Ne. Ces travaux ont été effectués en étroite collaboration avec R. Gayet, R. McCarroll, F. Masnou-Seeuws et M. Philippe. De nombreux détails techniques figurent dans la thèse de 3e cycle de P. Valiron (1976) et M. Philippe (1978). La précision obtenue est discutée au sous-chapitre II.6.



## II.2 - Méthode de potentiel-modèle pour le calcul des interactions atome-gaz rare

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., Vol. 12, No. 1, 1979. Printed in Great Britain

### Model-potential methods for the calculation of atom-rare-gas interactions: application to the H-He system

P Valiron†, R Gayet†, R McCarroll†, F Masnou-Seeuws‡ and M Philippe§

† Laboratoire d'Astrophysique (equipe de recherche 137 du CNRS), Université de Bordeaux I, 33405, Talence, France

‡ Laboratoire de Collisions Atomiques (Laboratoire associé 281 du CNRS), Université de Paris Sud, 91405, Orsay, France

§ Groupe d'Electronique dans les Gaz (Laboratoire associé 22 du CNRS). Institut d'Electronique Fondamentale, Université de Paris Sud, 91405, Orsay, France

Received 30 May 1978

**Abstract.** The theory of model-potential methods is re-examined with particular reference to the calculation of the interaction of one-valence (or Rydberg) electron atoms with rare gases. It is shown that the use of a purely local potential to represent the rare-gas core may lead to spurious curve crossings in the molecular calculation. Such difficulties can be avoided by the introduction of a non-local term which simulates the Pauli principle, a procedure equivalent to constraining the model-potential wavefunction to be orthogonal to the one-electron orbitals of the inner shells.

The theory is applied to obtain a model potential for He, optimised to the best available electron scattering data. This model potential is subsequently used to calculate the long and intermediate range interaction of the  $x^2\Sigma$  ground state of H-He. The potential well depth (0.39 meV) at  $7 a_0$  is in excellent agreement with the best experimental and theoretical determinations.

#### 1. Introduction

Thermal collisions involving atomic systems in excited electronic states are at present the subject of much extensive investigation. Most of the physical phenomena occurring in such collisions—intra-multiplet transitions, excitation transfer, pressure broadening, excimer emission etc—can be interpreted in a straightforward manner on the basis of the molecular model. As a consequence, accurate potential energy curves of both ground state and electronically excited molecular states are required, particularly at large and intermediate nuclear separations.

Unfortunately, in spite of great progress in the circulation of molecular potential energy curves, standard methods are not ideally suited to treat such problems. As most *ab initio* methods are primarily designed to calculate chemical properties, they give reliable results at large internuclear distances only when extensive configuration interaction of molecular orbitals is taken into account.

Alternatively, an approach based on pseudo- or model-potential methods (Bardsley 1974, Dalgarno 1975) should in principle be satisfactory for systems involving one active electron. For example, model-potential methods have been used with remarkable success for the calculation of the ground and excited states of such molecular ions as  $\text{Li}_2^+$ ,  $\text{Na}_2^+$ ,  $\text{LiNa}^+$  (McMillan 1971, Bardsley *et al* 1975, Dalgarno *et al* 1970, Botcher

and Oppenheimer 1972, Habitz and Schwarz 1975) where there is one valence (or Rydberg) electron in the field of two ionic cores. Other applications include the investigation of charge exchange in reactions involving multi-charged ions  $\text{Si}^{2+}\text{-H}$ ,  $\text{N}^{3+}\text{-H}$ ,  $\text{C}^{4+}\text{-H}$  (McCarroll and Valiron 1975, 1976, 1978).

Pseudo- and model-potential methods have also been used to treat alkali-rare-gas systems, where the need for reliable potential curves is of particular importance. However, since the neutral rare-gas core interacts much less strongly with the valence electron than does an ionic core, great care is required in practical applications. Most of the published results are subject to considerable controversy.

A striking illustration is provided by an alkali-rare-gas system such as Na-He. Wide discrepancies exist between the pseudo-potential calculations of Baylis (1969), which have been extensively refined by Pascale and Vandephanque (1974) and both the model-potential method of Bottcher (1973) and the Hartree-Fock calculations of Krauss *et al* (1971). For instance, the  $\Lambda^2\Pi$  state is estimated by Krauss *et al* to have a potential well of depth  $\epsilon = 0.026$  eV at an internuclear distance of  $R_m = 4.53 a_0$ ; the calculations of Pascale and Vandephanque exhibit a shallow minimum of  $\epsilon \sim 0.004$  eV at  $R_m = 6.2 a_0$  while the calculations of Bottcher yield  $\epsilon = 0.12$  eV at  $R_m = 3 a_0$ .

Until recently, the experimental data—measurements of York *et al* (1975) and Scheps *et al* (1975) on the extreme-wing spectra of the Li and Na resonance lines perturbed by rare gases or differential scattering cross sections of Na-Ne by Carter *et al* (1975)—have not yielded unambiguous potential energy curves for the  $x^2\Sigma$ ,  $\Lambda^2\Pi$  and  $\nu^2\Sigma$  molecular states of alkali-rare-gas systems. Nevertheless, a careful analysis of the results would indicate that the pseudo-potential method predicts an  $\Lambda^2\Pi$  potential curve which is too repulsive. A similar conclusion is obtained by Reznikov (1976) who analyses the depolarisation cross sections of Rb ( $5^2P_{1/2}$ ) and Cs ( $6^2P_{1/2}$ ) when perturbed by various rare gases. This is supported by the recent laser spectroscopy measurement on bound Na-Ne molecules by Ahmad-Bitar *et al* (1977).

Serious doubts may also be cast on the validity of the model potential of Bottcher (1973) and Bottcher *et al* (1971) for alkali-rare-gas systems, even though few calculations are available. In some cases, such as Na-He, it appears to be satisfactory (at least when proper account is taken of the core-core interaction); in others, such as H-He or Na-Ne, its application appears to encounter some difficulty. The basic problem arises from the representation of the rare-gas core by a local potential optimised to the electron scattering phaseshifts. For example, in e-He scattering, due to exchange effects, the s-wave phaseshift tends to  $\pi$  in the low-energy limit; in consequence, a local potential, capable of reproducing the phaseshifts, must by virtue of Levinson's theorem (Mott and Massey 1965) be sufficiently attractive to support one bound state (in apparent contradiction with the fact that  $\text{He}^-$  does not exist). The presence of such virtual bound states is characteristic of model-potential methods. In the case of ionic cores, these are associated with energies typical of the inner shells and do not appreciably effect the valence electrons. However, in the case of neutral cores, these virtual states are weakly bound and can give rise to spurious curve crossings in the molecular problem; the simplest example is the case of the ground state of H-He. Such difficulties can only be overcome if the notion of a purely local potential is abandoned.

Pseudo-potential methods (Malvern and Peach 1977, Peach 1978) avoid the problem of virtual bound states by optimising the potential not to the absolute phaseshift  $\delta_l$  but to  $(\delta_l - n_l\pi)$  where  $n_l$  is an integer given by the low-energy limit of  $\delta_l (\rightarrow n_l\pi)$ . However, such a procedure introduces other undesirable features. This problem will be discussed at greater length in § 2.3.



The main objective of the present paper is to clarify the problem of the model-potential approach for the interaction of a valence or excited electron with a rare gas. An application will be given to the problem of H-He which, although an apparently simple system, provides a particularly sensitive test of the reliability of the model-potential method.

## 2. Model potential for the rare gas

Let us write the exact Hamiltonian for the electron-plus-rare-gas system in the form

$$H_{eb}(s, r) = H_b(s) + V_{eb}(s, r) + T(r) \quad (1)$$

where  $H_b$  is the Hamiltonian of the rare gas,  $T$  the kinetic energy of the free electron,  $V_{eb}$  the interaction of the free electron with the rare-gas core,  $s = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$  the set of position vectors of the  $n$  electrons of the rare gas and  $r$  the position vector of the free electron. The eigenfunctions and eigenvalues of  $H_b$  are defined by

$$H_b \chi_{\Gamma^b}(s) = \epsilon_{\Gamma^b} \chi_{\Gamma^b}(s). \quad (2)$$

We now introduce a model potential  $v_b(r)$  so constructed that the eigenfunctions of  $(T + v_b)$  yield the exact phaseshifts for low-energy elastic scattering

$$h_b F(r) = (E - \epsilon_{\Gamma^b}) F(r) \quad h_b = T + v_b \quad (3)$$

where  $E$  is the total energy of the system and  $\epsilon_{\Gamma^b}$  is the energy of the core in the ground state. The determination of  $v_b$  is no trivial problem, especially since  $v_b$  cannot be a purely local potential. Formally, *ab initio* methods may be used, but these are rarely of practical interest since they require an *a priori* knowledge of the exact eigenfunctions of  $H_{eb}$ . A more promising method is to adopt a semi-empirical approach, in which some suitable parametric form is chosen to represent  $v_b$ ; the parameters are then optimised so as to reproduce experimental data (such as for example the angular distributions in electron scattering experiments) with the maximum of precision. This procedure will only be useful if the parametric form of  $v_b$  is chosen according to physical considerations. For since the experimental data are subject to considerable error, it is not feasible to determine more than two or three parameters with any degree of reliability. It is therefore essential to examine the formal properties of  $v_b$ , so that the apparent arbitrary and empirical nature of the model-potential method can be minimised. For example, perturbation theory may be used to determine the long-range form of  $v_b$ . Also, it is important to devise a means whereby the model-potential wavefunction will be consistent with the Pauli principle. These aspects will now be treated in detail.

### 2.1. Long-range form of the model potential

The long-range form of  $v_b$  has been established by Bottcher and Dalgarno (1974). Thus rewriting  $H_{eb}$  in the form

$$H_{eb} = H_b + h_b + W_b \quad W_b = V_{eb} - v_b \quad (4)$$

treating  $W_b$  as a perturbation and assuming that the energy difference between the



ground  $\Gamma_0^b$  and excited  $\Gamma^b$  states of the core is large compared to the typical scattering energies associated with  $h_b$

$$|\epsilon_{\Gamma_0^b} - \epsilon_{\Gamma^b}| \gg E - \epsilon_{\Gamma_0^b} \quad (5)$$

one obtains the relation (to second order in  $V_{eb}$ )

$$\langle \Phi(\Gamma_0^b, E) | v_b | \Phi(\Gamma_0^b, E) \rangle = \langle \Phi(\Gamma_0^b, E) | V_{eb} + V_{eb} \mathcal{G}_0 V_{eb} + V_{eb} \mathcal{G}_0^2 [h, V_{eb}] | \Phi(\Gamma_0^b, E) \rangle \quad (6)$$

where

$$\Phi(\Gamma_0^b, E) = \chi_{\Gamma_0^b} F \quad (7)$$

denotes the unperturbed eigenfunction and

$$\mathcal{G}_0 = \sum_{\Gamma^b \neq \Gamma_0^b} \frac{|\Gamma^b\rangle \langle \Gamma^b|}{\epsilon_{\Gamma^b} - \epsilon_{\Gamma_0^b}} \quad (8)$$

In the region where perturbation theory is valid, namely at large radial distances from the core, it is legitimate to expand  $V_{eb}$  as

$$V_{eb} = \sum_{\lambda\sigma} (-1)^\sigma M_{\lambda\bar{\sigma}} I_{\lambda\sigma} \quad (9)$$

where

$$M_{\lambda\bar{\sigma}} = [4\pi/(2\lambda + 1)]^{1/2} \sum_i s_i^\lambda Y_{\lambda, -\sigma}(\hat{s}_i) \quad (10)$$

$$I_{\lambda\sigma} = [4\pi/(2\lambda + 1)]^{1/2} Y_{\lambda, \sigma}(\hat{r})/r^{\lambda+1}. \quad (11)$$

In the appendix it is shown that the asymptotic form of  $v_b$  may be written as

$$v_b \sim \langle \chi_{\Gamma_0^b} | V_{eb} + V_{eb} \mathcal{G}_0 V_{eb} | \chi_{\Gamma_0^b} \rangle + \frac{1}{4} \nabla_r^2 \langle \chi_{\Gamma_0^b} | V_{eb} \mathcal{G}_0^2 V_{eb} | \chi_{\Gamma_0^b} \rangle. \quad (12)$$

The two terms of (12) represent respectively the adiabatic and non-adiabatic contributions. It may be remarked that the non-adiabatic term is in accord with the results of Dalgarno *et al* (1968) and Kleinman *et al* (1968) for the non-adiabatic contribution to the long-range electron-atom interaction.

The first-order contribution of the adiabatic term

$$\langle \chi_{\Gamma_0^b} | V_{eb} | \chi_{\Gamma_0^b} \rangle \quad (13)$$

vanishes for a neutral core of  $^1S$  symmetry (which is the case here). Of course, had one used the exact expression for  $V_{eb}$  instead of the multipole expansion (9), the term (13) would yield a short-range, exponentially decaying, term, which Bottcher and Dalgarno designate by the core Hartree potential. However, no real physical significance can be attached to this short-range term, for at those distances where the core Hartree potential is non-negligible, it is doubtful if the perturbation method is valid (Reeh 1960). Further discussion of this point will be given later in § 3.

From the appendix, it is shown that (12) behaves asymptotically as

$$v_b \sim -\frac{1}{2} \frac{\alpha_b^d}{r^4} - \frac{1}{2} \frac{\alpha_b^q}{r^6} + \frac{3\beta_b}{r^6} \quad (14)$$

where  $\alpha_b^d$ ,  $\alpha_b^q$ ,  $\beta_b$  are respectively the dipole, quadrupole and dynamic polarisability of the rare-gas core.

## 2.2. Pauli principle—orthogonality condition

In the model-potential method it is implicitly assumed that  $\Phi(\Gamma_0^b, E)$  is a good approximation to the exact wavefunction  $\Psi$ ; which is equivalent to assuming that

$$F(r) = \langle \chi(\Gamma_0^b) | \Psi \rangle_s \quad (15)$$

where the subscript  $s$  indicates that only electrons  $s_1, \dots, s_n$  are involved in the scalar product.

The relation (15) enables us to investigate those properties of the model potential arising from the symmetry properties of  $\chi_{\Gamma_0^b}(s)$  and  $\Psi(s, r)$ . To illustrate the point let us consider the system (e + He) and assume that the spatial part of the wavefunction of the ground  $^1S$  state of He may be expressed as a product of one-electron orbitals

$$\chi_{\Gamma_0}(s_1, s_2) = \phi_{1s}(s_1)\phi_{1s}(s_2). \quad (16)$$

Then using the symmetry properties of  $\Psi$  with respect to permutations of the electrons (cf Drukarev 1965), it is easily deduced that

$$\langle \phi_{1s}(r) | F(r) \rangle = \langle \phi_{1s}(r)\phi_{1s}(s_1)\phi_{1s}(s_2) | \Psi(s_1s_2, r) \rangle = 0. \quad (17)$$

This orthogonality condition on the mono-electron orbitals is easily generalised to any closed-shell core. In the case of open-shell cores, the condition is more complex (Lippmann and Schey 1961).

Since the core orbitals are tightly bound, their overlap with  $F$  will be appreciable only at short distances. As a consequence, the orthogonality condition imposes a short-range non-local condition. The simplest way to achieve the orthogonality, without altering the long-range form of  $v_b$  is to introduce an inhomogeneous term in (3) of the form

$$(T + v_b - E + \epsilon_{\Gamma_0})F = \lambda y \quad (18)$$

where  $y$  is an arbitrary short-range function,  $\lambda$  is a parameter depending on  $E$  chosen so that  $\langle F | \phi_{1s} \rangle = 0$  and  $v_b$  is now a purely local potential. The inhomogeneous term is similar to an exchange potential, since it can be considered as equivalent to an integral operator operating on  $F$ . This would suggest, by analogy with the  $R$ -matrix method of Burke and Robb (1972) that we choose  $y = \phi_{1s}$ . The basic definition of the model potential adopted in this work is thus derived from

$$(T + v_b - E + \epsilon_{\Gamma_0})F = \lambda \phi_{1s} \quad (19)$$

with  $\lambda$  such as to satisfy (17) and  $v_b$  a suitably parametrised potential with asymptotic form (14) and optimised to the available scattering data. (We may remark that our choice of  $y$  is equivalent to solving the Schrödinger equation in the subspace orthogonal to  $\phi_{1s}$ .)

## 2.3. Comparison with other methods

At this stage it is useful to compare our method with other approaches.

**2.3.1. Local model potential.** In the case of a purely local model potential, it is of course impossible to satisfy the orthogonality condition. However, the orthogonality can be partially achieved. For example, the model potential for He given by Bottcher (1971) is sufficiently attractive at short range to possess one bound state, which is of course



orthogonal to the continuum states. Since it so happens that this bound-state eigenfunction is similar in form to that of the 1s electron of He, the orthogonality condition is in some measure achieved. The use of a local potential can thus be satisfactory for a representation of electron scattering data. Its defects become apparent when applied to molecular problems.

**2.3.2. Pseudo-potential method.** In the pseudo-potential approach, the orthogonality condition is obtained by introducing a repulsive short-range potential. The corresponding wavefunction then does not penetrate the core and its overlap with the inner-shell orbitals is small. Thus for He, the pseudo-potential has no bound states and the s-wave phaseshift for electron scattering in the low-energy limit will tend to 0 and not to  $\pi$  as required. However, since the scattering amplitude depends only on the phaseshift to within an integral multiple of  $\pi$ , this defect is not necessarily serious. Unfortunately, the pseudo-potential optimised to reproduce the s-wave phaseshift data (to within a multiple of  $\pi$ ) gives very poor results for the p and higher partial-wave phaseshifts. For example, the pseudo-potential of Peach (1978), which is accurate for s-wave scattering, is unsatisfactory for the p- and d-wave phaseshifts: even the sign of the pseudo-potential phaseshift is in many cases incorrect†.

The basic weakness of the pseudo-potential method originates from the simulation of the Pauli principle by a short-range repulsive potential. In the case of He, only the s wave is seriously affected by exchange effects; the introduction of a repulsive core will then impose unphysical constraints on p, d and higher partial waves. Such difficulties can be avoided by the introduction of an  $l$ -dependent pseudo-potential (Bardsley 1974). But, since the choice of repulsive barrier is independent of the scattered electron energy we may expect even an  $l$ -dependent pseudo-potential to be satisfactory only over a small energy range. The results of Peach for Ne illustrate this point; the s-wave phaseshift is only of high accuracy for low energies.

### 3. Application to the e-He system

The model potential of He is obtained according to the methods outlined in the preceding sections. The parameters describing the potential are optimised either to the experimental data of Andrick and Bitsch (1975) on the angular distribution of scattered electrons in e-He collisions in the energy range 2–19 eV or to the most refined theoretical calculations (Bransden *et al* 1976).

We have considered the following class of model potentials

$$v_b(r) = -\frac{2}{r}\Omega_p(r) - \frac{\alpha_b^d}{2r^3}\omega_{q,n}\left(\frac{r}{r_c}\right) \quad (20)$$

where  $\Omega(r)$  is a short-range exponentially decreasing function,  $\alpha_b^d$  is the dipole polarisability,  $\omega_{q,n}$  a cut-off function and  $r_c$  the cut-off parameter. Our procedure is first

† The inability of the pseudo-potential with a repulsive core to reproduce the p- and d-wave phaseshifts would appear to explain why its use in molecular calculations often leads to potential energy curves which are too repulsive. This is so for  $\pi$  states, where only angular momenta  $l > 1$  intervene. We have investigated this point, using a He pseudo-potential analogous to that of Kestner *et al* (1965) and optimised to  $(\delta_0 - \pi)$  at low scattering energies. (The corresponding p-wave phaseshifts are totally unsatisfactory, being even of incorrect sign.) Calculations of the  $\Lambda^2\Pi$  state of Na-He using this pseudo-potential lead to a repulsive potential similar in form to that of Pascale and Vandeplanque. Further discussion of this point is given by Philippe (1978).



to make some specific choice of  $\Omega(r)$ ,  $\omega(x)$  and  $n$ ; the cut-off parameter  $r_c$  is then optimised to the scattering data, solving numerically equation (19) subject to the orthogonality condition (17). (Calculations without the orthogonality condition are also carried out for comparison purposes.) Two types of cut-off function are employed

$$\omega_{1,n}(x) = 1 - \left( \sum_{k=0}^{n-1} \frac{x^k}{k!} \right) \exp(-x) \quad (21)$$

and

$$\omega_{2,n}(x) = 1 - \exp(-x^n). \quad (22)$$

Three different forms of short-range potential have been used:

$$(i) \quad \Omega_1(r) = (1 + zh) \exp(-2zr) \quad (23)$$

with several values of  $z$ ;

$$(ii) \quad \Omega_2(r) = \exp(-zr) \quad (24)$$

with several arbitrary values of  $z$ ;

$$(iii) \quad \Omega_3(r) = 0. \quad (25)$$

The model potential may then be written in terms of the parameters  $\{p, q, n, z, \perp, r_c\}$  where  $p = 1, 2$  or  $3$  according to the functional form of  $\Omega$  given by (23), (24) or (25);  $q = 1$  or  $2$  depending on the cut-off function used, (21) or (22);  $n$  is the order of the cut-off function,  $z$  is the value of  $z$  occurring in (23) or (24);  $\perp$  signifies that the orthogonality condition has been imposed;  $r_c$  is the optimised cut-off parameter. In the case where there is no orthogonality condition,  $\perp$  is replaced by  $\lambda$ . Thus, for example, the potential defined by  $\{1, 2, 6, 1.69, \perp, r_c\}$  indicates that  $\Omega(r)$  is defined by (23) with  $z = 1.69$ ; the cut-off function (22) of order 6 is used; the orthogonality condition (17) is imposed.

For any given set of parameters  $(p, q, n, z, \perp)$  the best cut-off parameter is then determined. Because of its high sensitivity to the short-range potential, the  $s$ -wave phaseshift data are the most suitable to use in the optimisation process. In consequence, the value of  $r_c$  has been optimised only with respect to the  $s$ -wave data. The results are displayed in table 1.

It may be remarked that since the  $s$ -wave phaseshifts are insensitive to the precise choice of  $\alpha_b^d$ , it would have been unreasonable to include higher order polarisability terms in the potential in optimising the parameters. On the other hand the  $d$  and higher wave phaseshifts are very sensitive to  $\alpha_b^d$ . It is therefore important that the correct value of  $\alpha_b^d$  ( $1.382 a_0^3$ ) be used.

All of the potentials given in the table are very satisfactory. Typically the error in the  $s$ -wave phaseshift is 1–2%, that of the  $p$  wave is around 15% and that of the  $d$  wave is around 6%. It is obvious that the  $p$ -wave phaseshift provides the most critical test of our method; however, at worst, the deviations should be within the experimental error bars. It is therefore questionable if a further improvement in the potential would be physically meaningful at the present time.

Perhaps the most striking (and surprising) result is the insensitivity to the short-range term  $\Omega$ , when the orthogonality constraint is applied. Even with  $\Omega = 0$ , the results are excellent. Indeed the  $s$  wave is primarily determined at small radial distances by the orthogonality condition, which imposes a node on the radial wavefunction in the region where the short-range potential is strong. For this reason it is always possible to find a

**Table 1.** e-He elastic scattering phaseshifts  $\delta_l$  for various model potentials. For energies up to 0.5 au the exact phaseshifts  $\delta_l^E$  of Andrick and Bitsch are used. For higher energies the values of Bransden *et al* are adopted. The model potentials are labelled according to the notation described in the text. V1{1, 1, 6, 1.69,  $\perp$ , 0.18128}; V2{1, 2, 6, 1.69,  $\perp$ , 0.83247}; V3{3, 2, 4, 0,  $\perp$ , 0.66655}; V4{1, 1, 6, 1.69,  $\perp$ , 0.16546}; V5{2, 1, 5, 1.7,  $\perp$ , 0.34810}. The percentage error given for each phaseshift is calculated as follows:  $100(\delta_l - \delta_l^E)/\delta_l^E$  if  $\delta_l < \pi/2$ ;  $100(\delta_l - \delta_l^E)/(\delta_l^E - \pi)$  if  $\delta_l > \pi/2$ . This provides a more stringent test of the accuracy of the potentials at low scattering energies.

Energy (au)	Exact	V1	V2	V3	V4	V5
<b>e-He s-wave phaseshifts</b>						
$1.2495 \times 10^{-3}$	3.0794	3.0784	3.0786	3.0785	3.0763	3.0786
		1.6%	1.3%	1.4%	5.0%	1.3%
$4.9979 \times 10^{-3}$	3.0118	3.0115	3.0117	3.0116	3.0075	3.0117
		0.3%	0.0%	0.1%	3.3%	0.0%
$1.8374 \times 10^{-2}$	2.8801	2.8839	2.8843	2.8840	2.8776	2.8843
		-1.5%	-1.6%	-1.5%	1.0%	-1.6%
$3.6749 \times 10^{-2}$	2.7639	2.7720	2.7725	2.7718	2.7655	2.7724
		-2.1%	-2.3%	-2.1%	-0.4%	-2.3%
$7.3498 \times 10^{-2}$	2.6038	2.6159	2.6160	2.6148	2.6121	2.6159
		-2.2%	-2.2%	-2.0%	-1.6%	-2.2%
0.125	2.4486	2.4599	2.4593	2.4570	2.4630	2.4593
		-1.6%	-1.5%	-1.2%	-2.1%	-1.5%
0.28113	2.1618	2.1581	2.1539	2.1471	2.1845	2.1550
		0.4%	0.8%	1.5%	-2.3%	0.7%
0.5	1.9384	1.9081	1.8974	1.8822	1.9597	1.9021
		2.5%	3.4%	4.7%	-1.8%	3.0%
2.0	1.3575	1.3353	1.2989			
		-1.6%	-4.3%			
4.5	1.0557	1.0778	1.0692			
		2.1%	1.3%			
12.5	0.7680	0.8107	0.8304			
		5.6%	8.1%			
<b>e-He p-wave phaseshifts</b>						
$1.2495 \times 10^{-3}$	$8.24 \times 10^{-4}$	$7.26 \times 10^{-4}$	$7.36 \times 10^{-4}$	$7.31 \times 10^{-4}$	$7.21 \times 10^{-4}$	$7.51 \times 10^{-4}$
		-11.9%	-10.7%	-11.2%	-12.5%	-8.8%
$4.9979 \times 10^{-3}$	$3.47 \times 10^{-3}$	$2.90 \times 10^{-3}$	$2.99 \times 10^{-3}$	$2.95 \times 10^{-3}$	$2.92 \times 10^{-3}$	$3.08 \times 10^{-3}$
		-16.5%	-13.8%	-14.9%	-15.8%	-11.1%
$1.8374 \times 10^{-2}$	0.0136	0.0107	0.0114	0.0112	0.0109	0.0120
		-21.4%	-16.0%	-18.0%	-20.2%	-11.9%
$3.6749 \times 10^{-2}$	0.0281	0.0213	0.0236	0.0228	0.0220	0.0247
		-24.1%	-15.9%	-19.0%	-21.6%	-11.9%
$7.3498 \times 10^{-2}$	0.0567	0.0425	0.0489	0.0466	0.0443	0.0509
		-25.1%	-13.8%	-17.9%	-21.8%	-10.3%
0.125	0.0944	0.0713	0.0855	0.0807	0.0754	0.0866
		-24.5%	-9.5%	-14.5%	-20.2%	-8.3%
0.28113	0.1865	0.1507	0.1960	0.1846	0.1637	0.1794
		-19.2%	5.1%	-1.0%	-12.2%	-3.8%
0.5	0.2710	0.2398	0.3314	0.3186	0.2666	0.2689
		-11.5%	22.3%	17.5%	-1.6%	-0.8%
2.0	0.4259	0.4606	0.6286			
		8.1%	47.6%			
4.5	0.4194	0.4888	0.5744			
		16.6%	37.0%			
12.5	0.3787	0.4417	0.4419			
		16.6%	16.7%			

Table 1. (continued)

Energy (au)	Exact	V1	V2	V3	V4	V5
e-He d-wave phaseshifts						
$3.6749 \times 10^{-2}$	$3.00 \times 10^{-3}$	$3.01 \times 10^{-3}$	$3.01 \times 10^{-3}$	$3.04 \times 10^{-3}$	$3.01 \times 10^{-3}$	$3.14 \times 10^{-3}$
		0.5%	0.3%	1.5%	2.8%	4.9%
$7.3498 \times 10^{-2}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$6.13 \times 10^{-3}$	$6.17 \times 10^{-3}$	$6.12 \times 10^{-3}$	$6.14 \times 10^{-3}$	$6.57 \times 10^{-3}$
		2.2%	2.9%	2.1%	2.4%	9.6%
0.125	0.0102	0.0105	0.0106	0.0105	0.0105	0.0118
		3.3%	4.4%	3.2%	3.4%	16.1%
0.28113	0.0229	0.0242	0.0250	0.0241	0.0245	0.0300
		5.5%	8.9%	4.9%	6.6%	30.8%
0.5	0.0408	0.0437	0.0469	0.0435	0.0446	0.0563
		7.1%	15.1%	6.7%	9.4%	38.1%

suitable  $r_c$  for any reasonable choice of  $\Omega$ . On the other hand this lack of sensitivity to  $\Omega$  makes it more difficult to find a potential which describes the p wave to the same precision.

#### 4. Model potential for the molecule

In this section we shall construct the model Hamiltonian for a molecule consisting of an electron with position vector  $r$  in the field of an ionic core  $A^+$  and a neutral core B. The position vectors of the electrons of  $A^+$  and B are denoted respectively by  $s_{ai}$  and  $s_{bj}$ ; the cores are assumed to be closed shells.

The exact Hamiltonian can be written in the form

$$H = H_a + H_b + V + T \quad (26)$$

where  $H_a$ ,  $H_b$  are the Hamiltonians of cores  $A^+$  and B and

$$V = V_{ea} + V_{eb} + V_{ab} \quad (27)$$

where  $V_{ea}$  is the interaction of the electron  $r$  with core  $A^+$ ,  $V_{eb}$  the interaction with core B and  $V_{ab}$  the interaction of core  $A^+$  with core B. The model potential  $v_m$  is so defined that the eigenvalues of  $(T + v_m)$  correspond to the spectrum of the valence and Rydberg states. Obviously, in the molecular case, it is not possible to optimise  $v_m$  entirely from experimental data, since the energy levels are only known with precision in the dissociation limit. However, since we are primarily concerned with large internuclear distances (compared with the linear dimensions of the atomic cores), perturbation theory can be used to guide the choice of  $v_m$ . We therefore write  $v_m$  in the form

$$v_m = v_a + v_b + v_{int} \quad (28)$$

where  $v_a$ ,  $v_b$  are the model potential describing an electron in the field of the cores  $A^+$  and B, and where  $v_{int}$  is an interaction potential to be determined. This choice of  $v_m$  guarantees the exact dissociation limit. However, considerable care must be exercised in determining  $v_{int}$ , since the interaction of the electron with centres  $A^+$  and B is not additive.



As in § 2, the perturbation method of Bottcher and Dalgarno is used. We write  $H$  as

$$H = H_0 + W \quad (29)$$

where

$$H_0 = H_a + H_b + T + v_m \quad W = V - v_m. \quad (30)$$

It is supposed that the eigenfunction  $\Phi_0$  of  $H_0$  is a good zero-order approximation to the exact wavefunction

$$H_0 \Phi_0 = (\epsilon_{\Gamma_a^0} + \epsilon_{\Gamma_b^0} + E_\gamma) \Phi_0 \quad (31)$$

$$\Phi_0 = \Phi_{\Gamma_a^0, \Gamma_b^0, \gamma} = \chi_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_b^0} F_\gamma \quad (32)$$

$$H_a \chi_{\Gamma_a^0} = \epsilon_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_a^0} \quad (33)$$

$$H_b \chi_{\Gamma_b^0} = \epsilon_{\Gamma_b^0} \chi_{\Gamma_b^0} \quad (34)$$

$$(T + v_m) F_\gamma = E_\gamma F_\gamma. \quad (35)$$

To first order the exact wavefunction  $\Psi$  is then†

$$\Psi_{\Gamma_a^0, \Gamma_b^0, \gamma} = \Phi_{\Gamma_a^0, \Gamma_b^0, \gamma} + (P_a \mathcal{G}_b + P_b \mathcal{G}_a) V \Phi_{\Gamma_a^0, \Gamma_b^0, \gamma} \quad (36)$$

where  $P_a$  and  $P_b$  are projection operators

$$P_a = |\Gamma_a^0\rangle \langle \Gamma_a^0| \quad P_b = |\Gamma_b^0\rangle \langle \Gamma_b^0| \quad (37)$$

and

$$\mathcal{G}_a = (\epsilon_{\Gamma_a^0} - H_a)^{-1} \quad \mathcal{G}_b = (\epsilon_{\Gamma_b^0} - H_b)^{-1}. \quad (38)$$

Then using a similar analysis to the atomic case, we obtain to second order

$$v_m = \langle \chi_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_b^0} | V + V \mathcal{G}_b V | \chi_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_b^0} \rangle + \frac{1}{4} \nabla^2 \langle \chi_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_b^0} | V \mathcal{G}_b^2 V | \chi_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_b^0} \rangle \quad (39)$$

where

$$\mathcal{G}_{ab} = P_a \mathcal{G}_b + P_b \mathcal{G}_a. \quad (40)$$

Adopting the usual multipole expansion of  $V_{ea}$ ,  $V_{eb}$ ,  $V_{ab}$  as in Bottcher and Dalgarno, it is easily established that the second-order adiabatic term reduces to

$$\begin{aligned} & \langle \chi_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_b^0} | V \mathcal{G}_{ab} V | \chi_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_b^0} \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \alpha_a^{(\lambda)} \frac{1}{r_a^{2\lambda+2}} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \alpha_b^{(\lambda)} \left( \frac{1}{r_b^{2\lambda+2}} - \frac{2P_\lambda(-\hat{r}_b \cdot \hat{R})}{(Rr_b)^{\lambda+1}} + \frac{1}{R^{2\lambda+2}} \right) \end{aligned} \quad (41)$$

where  $\alpha_a^{(\lambda)}$ ,  $\alpha_b^{(\lambda)}$  are respectively the  $2^\lambda$ -pole polarisabilities of the cores  $A^+$  and B.

The non-adiabatic term (see appendix) may be expressed as

$$\frac{1}{4} \nabla^2 \langle \chi_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_b^0} | V \mathcal{G}_{ab}^2 V | \chi_{\Gamma_a^0} \chi_{\Gamma_b^0} \rangle = \sum \frac{(2\lambda+1)(\lambda+1)}{2} \left( \frac{\beta_a^{(\lambda)}}{r_a^{2\lambda+4}} + \frac{\beta_b^{(\lambda)}}{r_b^{2\lambda+4}} \right) \quad (42)$$

where  $\beta_a^{(\lambda)}$ ,  $\beta_b^{(\lambda)}$  are respectively the dynamic  $2^\lambda$ -pole polarisabilities of the cores  $A^+$  and B.

† Of course (36) does not take into account terms involving simultaneously excited core states of  $A^+$  and B. In the typical applications where model potential methods are valid, these terms are unimportant.

Then retaining terms up to order of  $R^6$ , the contribution of (41) and (42) to  $v_m$  is

$$-\frac{\alpha_a^d}{2r_a^4} - \frac{\alpha_a^q}{2r_a^6} + \frac{3\beta_a}{r_a^6} - \frac{\alpha_b^d}{2r_b^4} - \frac{\alpha_b^q}{2r_b^6} + \frac{3\beta_b}{r_b^6} - \frac{\alpha_b^d}{2R^4} - \frac{\alpha_b^q}{2R^6} - \frac{\alpha_b^d P_1(\hat{r}_b)}{R^2 r_b^2} + \frac{\alpha_b^q P_2(\hat{r}_b)}{R^3 r_b^3}. \quad (43)$$

The relative importance of the various terms of (43) at large internuclear distances is found by expanding  $r_b$  as a function of  $r_a$  and  $R$ . One obtains to order  $1/R^6$

$$-\frac{\alpha_a^d}{2r_a^4} - \frac{\alpha_a^q}{2r_a^6} + \frac{3\beta_a}{r_a^6} - \alpha_b^d \frac{r_a^2}{R^6} (1 + P_2(\hat{r}_a)) + \frac{3\beta_b}{R^6}. \quad (44)$$

One notes that at large distances, the quadrupole polarisability  $\alpha_b^q$  only contributes to terms of order  $1/R^8$ . The molecular interaction energy at large distances is thus controlled by  $\alpha_b^d$  and  $\beta_b$ .

The short-range contributions and the Coulomb interaction to  $v_m$  due to  $A^+$ , arising from the term

$$\langle \chi_{r_a} \chi_{r_b} | V_{ca} + V_{cb} | \chi_{r_a} \chi_{r_b} \rangle \quad (45)$$

have already been taken into account in  $v_a$  and  $v_b$ . There remains the contribution arising from the first-order short-range core-core interaction

$$\langle \chi_{r_a} \chi_{r_b} | V_{ab} | \chi_{r_a} \chi_{r_b} \rangle. \quad (46)$$

This term is in general important only at those internuclear distances where the cores overlap. In many applications of physical interest, in particular for repulsive or very weakly bound molecular states, it does not intervene. But special cases do arise, for example in the first excited  $A^2\Pi$  state of Na-He and Na-Ne, where its effect cannot be neglected. Estimations of the term can be obtained from calculations on the ion  $AB^+$ .

## 5. Application to H-He

The system H-He provides an interesting test of the model-potential method. The ground state exhibits a very weak Van der Waals minimum at large internuclear distances. Although most calculations agree fairly well on the location of the minimum (around  $7 a_0$ ), they differ by as much as an order of magnitude on the well depth (Das and Ray 1970, Das and Wahl 1971, Davison and Liew 1972, Miller and Schaefer 1970). Recent experiments by Toennies *et al* (1976) on elastic scattering of H-He and D-He at low collision energies (0.6–26 meV) support the calculations of Das and Wahl with a well depth of 0.46 meV, located at  $7.0 a_0$ . Rather surprisingly, few model- or pseudo-potential calculations appear to have been carried out for H-He, the only reference known to the authors being that of Malvern and Peach (1977) using a pseudo-potential method; however, their results are not very satisfactory for the ground  $x^2\Sigma$  state.

The model Hamiltonian for the valence electron is constructed according to (28) and (44). The term  $3\beta/r_b^6$ , arising from the dynamic polarisability, gives a contribution which is appreciable only for those internuclear distances, where the potential curves are close to their asymptotic  $R^{-6}$  form. In most applications, in particular for excited states, the three-body terms of  $v_m$  remain important out to large distances, in which case

the influence of the dynamic polarisability term can be neglected. Such, however, is not the case for the ground state of H-He. The valence electron is tightly bound to the H nucleus and the asymptotic  $R^{-6}$  form is attained at relatively short distances. In the neighbourhood of the potential minimum ( $\sim 7 a_0$ ) the value of  $3\beta_b/R^6$  is comparable to the observed well depth. The dynamic polarisability contribution to  $v_m$  must be included. On the other hand, since at large distances the first non-vanishing term due to the quadrupole polarisability behaves as  $R^{-8}$ , its effect is negligible in the region of the potential minimum. We have adopted the value of  $\beta_b = 0.706 a_0^4$  in accordance with Dalgarno *et al* (1968).

The ion core being a point charge, the model potential for H-He reduces to

$$v_m = -\frac{1}{r_a} - \frac{2}{r_b} \Omega_p(r_b) - \frac{\alpha_b^d}{2} \left( \frac{1}{r_b^4} + \frac{2R \cdot r_b}{R^3 r_b^3} + \frac{1}{R^4} \right) \omega_{a,n} \left( \frac{r_b}{r_c} \right) + \frac{3\beta_b}{r_b^6} \omega_{a,n} \left( \frac{r_b}{r_c} \right). \quad (47)$$

The notation used is as in (20). If the short-range potential  $\Omega_p$  and the cut-off function  $\omega_{a,n}$  have been determined with the orthogonality condition (17), then it is essential to maintain this condition in the molecular calculations. If on the other hand, the parameters of  $\Omega_p$  have been optimised with no orthogonality constraint, then no restriction is placed on the molecular calculation.

The eigenvalues and vectors of  $(T + v_m)$  were determined by standard variational procedures, using a basis set of Slater-type orbitals in prolate spheroidal coordinates  $(\lambda, \mu, \phi)$  where

$$\lambda = (r_a + r_b)/2R \quad \mu = (r_a - r_b)/2R \quad (48)$$

and  $\phi$  is the azimuthal coordinate. The basis functions are of the form

$$\psi_{t,j,k,\nu,\beta}(\lambda, \mu, \phi) = [(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)]^{\nu/2} \lambda^j \mu^k \exp[-\beta R(\lambda + t\mu)] e^{i\nu\phi} \quad (49)$$

where  $\nu$  is the projection ( $\pm \Lambda$ ) of the electronic angular momentum on the internuclear axis and  $t = 1$  if the orbital refers to centre  $A^+$ ,  $t = -1$  if the orbital refers to B,  $j$  and  $k$  are taken to have integral positive values and  $\beta$  is real positive.

The model potential  $v_m$  is expressed as a sum of Slater-type functions using a fitting procedure developed by Valiron (1976). The fitted potential is accurate to 1 part in  $10^4$  over a range of  $r_a$  or  $r_b$  up to  $1000 a_0$ . In consequence all of the molecular integrals occurring in the calculation of the matrix elements  $\langle \psi_{t,j,k,\nu,\beta} | v_m | \psi_{t',j',k',\nu,\beta'} \rangle$  can be expressed in analytic form.

The set of basis functions included in the calculation is such as to contain a subset of Slater atomic orbitals, capable of representing to high precision the separated atoms in the ground and excited states of interest. The additional degrees of freedom in the basis set ensure an accurate determination of the eigenvalues at all internuclear distances (see Valiron 1976). It should be noticed that the basis set contains several orbitals centred on the He core, in contrast with the calculations of Pascale and Vandephanque and of Malvern and Peach. The use of a two-centre expansion greatly accelerates the convergence.

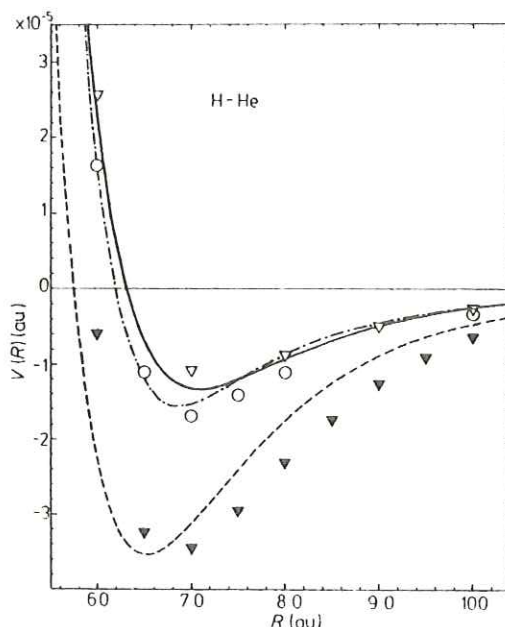
When the He model potential is optimised according to (19) and (17) it is essential to maintain the orthogonality of the valence electron wavefunction to the  $1s$  orbital of He in the molecular calculation. This is achieved by the use of a basis set orthogonal to  $\phi_{1s}$ . Provided the basis set is sufficiently large to ensure convergence, the procedure is identical to the Lagrange multiplier method used to solve the scattering equation (19).



## 6. Results

The results for the ground  $x^2\Sigma^+$  state of H-He are presented in figure 1. These have been obtained using our model potential for He together with the orthogonality constraint on the 1s He orbital. Also presented are the results without the contribution of the dynamic polarisability term. It is thus seen that this term modifies the well depth to a very considerable extent. (Indeed the  $x^2\Sigma^+$  state of H-He is probably one of the few cases where the influence of dynamic polarisation manifests itself so clearly.)

The results are in excellent agreement with those of Das and Wahl. The well depth (0.39 meV) at an internuclear distance of  $R = 7.1 a_0$  are close to the values determined by Toennies *et al* from their scattering data.

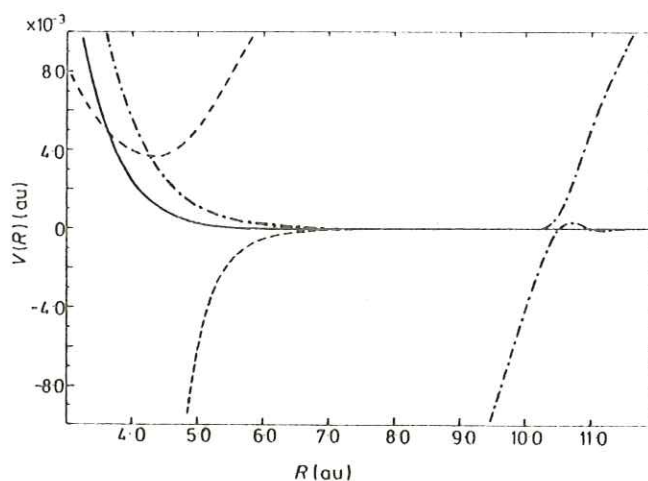


**Figure 1.** Comparison of calculated H-He interaction potentials:  $\nabla$ , Das and Ray ( $\epsilon = 1.10 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 7.22 a_0$ );  $\circ$ , Das and Wahl ( $\epsilon = 1.69 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 7.03 a_0$ );  $\blacktriangledown$ , Davison and Liew ( $\epsilon = 3.53 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 6.80 a_0$ ). Present results: full curve obtained using V1{1, 1, 6, 1.69,  $\perp$ , 0.18128} ( $\epsilon = 1.33 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 7.1 a_0$ ); broken curve obtained using V1 but neglecting the effect of the dynamic polarisability; chain curve obtained using V2 {1, 2, 6, 1.69,  $\perp$ , 0.83247} ( $\epsilon = 1.55 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 6.9 a_0$ ). The difference between the full curve and the chain curve gives an idea of the precision of the model-potential method.

The sensitivity of the calculations to the He model potential may also be estimated from figure 1. It is seen that varying the parameters of  $v_b$  to an extreme limit within the error bars of the scattering data, the essential characteristics of the H-He interaction remain unchanged. A further discussion of this point will be given elsewhere (Gayet *et al* 1978) with reference to the elastic scattering in slow subsonic H-He and D-He collisions.

The most important conclusions of this paper are perhaps those presented in figure 2, where the influence of the orthogonality condition on the molecular calculations is

illustrated. Without the orthogonality constraint, the existence of a bound state of an electron in the field of  $v_b$  leads to the appearance of an unphysical ionic state which crosses the covalent  $x^2\Sigma$  state at  $R = 10.5 a_0$ . It may be remarked that the influence of this ionic state shows up clearly in our work since we use a two-centre basis set. Had we limited our expansion to a basis set centred on the H nucleus, the convergence would have been unsatisfactory.



**Figure 2.** Illustration of the necessity to impose the orthogonality constraint. Full curve, interaction energy obtained using the He model potential  $V1\{1, 1, 6, 1.69, \perp, 0.18128\}$  and an identical orthogonality constraint on the molecular wavefunction. Chain curve, interaction energy obtained using  $V4\{1, 1, 6, 1.69, \perp, 0.165462\}$  and no orthogonality constraint on the molecular wavefunction. The avoided crossing at  $10 a_0$  with the virtual ionic state is clearly exhibited, even though  $V4$  is very satisfactory for the scattering problem. Broken curve, interaction energy obtained using  $V1$  but with no orthogonality constraint on the molecular wavefunction. The scale of the upper broken curve has been reduced by 5. Although the procedure is not consistent, it does illustrate the drastic effect of a virtual curve crossing at closer internuclear distances.

## Appendix

The form given by Bottcher and Dalgarno for the long-range non-adiabatic contribution appears to be in error. In this appendix we give the corrected expression.

Let us consider the non-adiabatic term of (6)

$$I_{na} = \langle \Phi(\Gamma_0^b, E) | V \mathcal{G}_0^2 [h, V] | \Phi(\Gamma_0^b, E) \rangle. \quad (\text{A.1})$$

Using (9), (10) and (11), we may write

$$[h, V] = -\nabla_r V \cdot \nabla_r \quad (\text{A.2})$$

so that (6) may be expressed as

$$\begin{aligned} I_{na} &= -\langle \chi_{\Gamma_0}(s) F(r) | V \mathcal{G}_0^2 (\nabla_r V) \cdot \nabla_r | \chi_{\Gamma_0}(s) F(r) \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \langle F(r) | [\nabla_r \langle \chi_{\Gamma_0}(s) | V \mathcal{G}_0^2 V | \chi_{\Gamma_0}(s) \rangle] \cdot \nabla_r | F(r) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Using Green's theorem (A.3) reduces to

$$I_{na} = \frac{1}{4} \langle F(r) | [\nabla_r^2 \langle \chi_{\Gamma_0}(s) | V \mathcal{G}_0^2 V | \chi_{\Gamma_0}(s) \rangle] | F(r) \rangle.$$

The non-adiabatic contribution to  $v_b$  is then

$$\frac{1}{4} \nabla_r^2 \langle \chi_{r_0}(s) | V \mathcal{G}_0^2 V | \chi_{r_0}(s) \rangle. \quad (\text{A.4})$$

Using the definition of the dynamic polarisability

$$\beta^{(\lambda)} = \sum_{i,j} \langle s_i^\lambda P_\lambda(\hat{s}_i) | \mathcal{G}_0^2 s_j^\lambda P_\lambda(\hat{s}_j) \rangle \quad (\text{A.5})$$

expression (A.4) may be written as

$$\frac{1}{4} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{(2\lambda+2)(2\lambda+1)}{r^{2\lambda+4}} \beta^{(\lambda)}.$$

The generalisation to the case of several valence electrons is straightforward. Using the arguments developed above, it may be deduced that in the molecular case, the non-adiabatic contribution to  $v_M$  can be written as

$$v_m^{\text{na}} = \frac{1}{4} \nabla_r^2 \langle \chi_{r_a} \chi_{r_b} | V \mathcal{G}_{ab}^2 V | \chi_{r_a} \chi_{r_b} \rangle \quad (\text{A.6})$$

which, using the multipole expansion of  $V$ , takes the form

$$v_m^{\text{na}} = \frac{1}{4} \sum_{\lambda} (2\lambda+2)(2\lambda+1) \left( \frac{\beta_a^{(\lambda)}}{r_a^{2\lambda+4}} + \frac{\beta_b^{(\lambda)}}{r_b^{2\lambda+4}} \right) \quad (\text{A.7})$$

where  $\beta_a^{(\lambda)}$  and  $\beta_b^{(\lambda)}$  are respectively the dynamic polarisabilities of the cores  $A^+$  and  $B$ .

## References

- Ahmad-Bitar R, Lapatovich W P, Pritchard D E and Renhorn I 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1657-60  
 Andrick D and Bitsch A 1975 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **8** 393-410  
 Bardsley J N 1974 *Case Studies in Atomic Physics* vol 4 (Amsterdam: North-Holland) pp 299  
 Bardsley J N, Holstein T, Junker B R and Sinha S 1975 *Phys. Rev. A* **11** 1911-20  
 Baylis W E 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 2665-79  
 Bottcher C 1971 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **4** 1140-9  
 ——— 1973 *Chem. Phys. Lett.* **18** 457-9  
 Bottcher C, Allison A C and Dalgarno A 1971 *Chem. Phys. Lett.* **11** 307-9  
 Bottcher C and Dalgarno A 1974 *Proc. R. Soc. A* **340** 187-98  
 Bottcher C and Oppenheimer M 1972 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **5** 492-6  
 Bransden B H, McDowell M R C, Noble C J and Scott T 1976 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **9** 1301-17  
 Burke P G and Robb W D 1972 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **5** 44-54  
 Carter G M, Pritchard D E, Kaplan M and Ducas T W 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 1144-7  
 Dalgarno A 1975 *Atomic Physics* vol 4 (New York: Plenum Press) pp 325-35  
 Dalgarno A, Bottcher C and Victor G A 1970 *Chem. Phys. Lett.* **5** 265-7  
 Dalgarno A, Drake G W F and Victor G A 1968 *Phys. Rev.* **176** 194-7  
 Das G and Ray S 1970 *Phys. Rev. Lett.* **24** 1391  
 Das G and Wahl A C 1971 *Phys. Rev. A* **4** 825-33  
 Davison W D and Liew Y C 1972 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **5** 309-20  
 Drukarev G F 1965 *The Theory of Electron Collisions* (London: Academic Press)  
 Gayet R, McCarroll R and Valiron P 1978 *Chem. Phys. Lett.* to be published **58**, 501-3  
 Habitz P and Schwarz W H E 1975 *Chem. Phys. Lett.* **34** 248-52  
 Kestner N R, Jortner J, Cohen M H and Rice S A 1965 *Phys. Rev.* **140** A56-66  
 Kleinman C J, Hahn Y and Spruch L 1968 *Phys. Rev.* **165** 53-62  
 Krauss M, Maldonado P and Wahl A C 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 4944-53  
 Lippman B A and Schey H M 1961 *Phys. Rev.* **121** 1112-8  
 Malvern A R and Peach G 1977 *Proc. 10th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Paris: Commissariat à l'Energie Atomique) Abstracts pp 230-1



- McCarroll R and Valiron P 1975 *Astron. Astrophys.* **44** 465-7  
— 1976 *Astron. Astrophys.* **53** 83-8  
— 1978 *J. Physique* **39** C1 52-4  
McMillan W L 1971 *Phys. Rev. A* **4** 69-81  
Miller W H and Schaefer H F 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 1421-7  
Mott N F and Massey H S W 1965 *The Theory of Atomic Collisions* 3rd edn (London: Oxford University Press)  
Pascale J and Vandeplanque J 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 2278-89  
Peach G 1978 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11** 2107-31  
Philippe M 1978 *Thèse de 3e cycle* Université de Paris-Sud  
Reeh H 1960 *Z. Naturf.* **15** 377-97  
Reznikov A I 1976 *Chem. Phys. Lett.* **44** 41-5  
Scheps R, Ottinger Ch, York G and Gallagher A 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 2581-9  
Toennies J P, Welz W and Wolf G 1976 *Chem. Phys. Lett.* **44** 5-7  
York G, Scheps R and Gallagher A 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1052-64  
Valiron P 1976 *Thèse de 3e cycle* Université de Bordeaux I No 1279  
Valiron P, Gayet R, McCarroll R, Masnou-Seeuws F and Philippe M 1977 *Proc. 10th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Paris: Commissariat à l'Energie Atomique) Abstracts p 228

II.3 - Calcul par potentiel-modèle de l'interaction H - He. Application à la diffusion élastique à basse énergie de H et D par He

Volume 58, number 4

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

15 October 1978

MODEL POTENTIAL CALCULATION OF THE H-He INTERACTION;  
APPLICATION TO LOW ENERGY ELASTIC SCATTERING

R. GAYET, R. McCARROLL and P. VALIRON

Laboratoire d'Astrophysique\*, Université de Bordeaux I,  
33405 Talence, France

Received 1 May 1978

Revised manuscript received 20 July 1978

Recent model potential calculations of the H-He interaction potential by Vallron et al. are applied to the calculation of the cross section for elastic scattering of H and D by He at very low energies (of the order of several meV). Agreement with the experimental data is excellent. In view of the sensitivity of the cross sections to the interaction potential, it is established that our model potential method is highly accurate in describing long- and intermediate-range interactions.

### 1. Introduction

The H-He system provides a particularly sensitive test of theoretical methods used to calculate long-range molecular interactions. The  $X^2\Sigma^+$  ground state exhibits an extremely weak potential well at large internuclear distances. Most calculations agree on the location  $R_m$  of the well; however, the calculated well depths  $\epsilon$  vary considerably [1-4].

Recent experiments by Toennles et al. [5] on elastic scattering of H-He and D-He at subsonic velocities support the calculations of Das and Wahl [2], which yield a well depth of 0.46 meV at 3.6 Å. Due to the existence of a Ramsauer-Townsend effect, the experiments are sensitive to within 0.1 meV.

### 2. Method

In this paper, the results of our model potential calculations [6] for the H-He system are used to compute elastic scattering cross sections. The high sensitivity of the calculated cross sections to the molecular potential provides a basis for a critical discussion of the results.

\* E.R. 137 du CNRS.

The main features of the model potential method may be recalled [6,7]. As in the alkali-rare gas systems, an effective one-electron molecular hamiltonian for the active valence electron is constructed in two steps:

(i) Firstly atomic model hamiltonians are obtained which describe the active electron in the field of each core. A semi-empirical procedure is adopted: a reasonable parametrized form of the model potential is optimized so as to reproduce either spectroscopic data in the case of an ionic core or electron scattering data in the case of a neutral core. (In the present work, the ionic core is simply a proton.)

(ii) Secondly the model molecular hamiltonian is constructed from the atomic model hamiltonians according to the procedure of Bottcher and Dalgarno [8].

In both steps, an ab initio non-local term is introduced in order to avoid violation of the Pauli principle. In the present case, where the atomic cores are closed shells, it is found necessary to enforce orthogonality of the model wavefunction to the mono-electronic closed shell orbitals. This orthogonality condition avoids many difficulties, which appear to have been encountered in certain applications of model potential methods to molecular problems [6].

The potential  $V_0$  of the  $X^2\Sigma^+$  ground state has been calculated using the e-He model potential presented in refs. [6,7], which neglects the effect of dynamic polar-

zability of He. However, since the calculated well depth is very weak, it is evident that it is not legitimate to neglect the effect of dynamic polarization as in the case of the alkali-rare gas systems.

It can be shown that in this particular case, the inclusion of the dynamic polarizability can be simply obtained as

$$V_c(R) = V_0(R) + 3\beta/R^6,$$

where  $V_c(R)$  is the corrected potential,  $R$  the internuclear distance and  $\beta$  the dynamic polarizability of He ( $\beta$  is 0.706 in atomic units). For further discussion see Dalgarno et al. [9] and Valiron et al. [7].

In order to check the sensibility of  $V_c$  to the analytic form of the e-He model potential, complete sets of molecular calculations have been performed for various analytic forms of the e-He interaction.

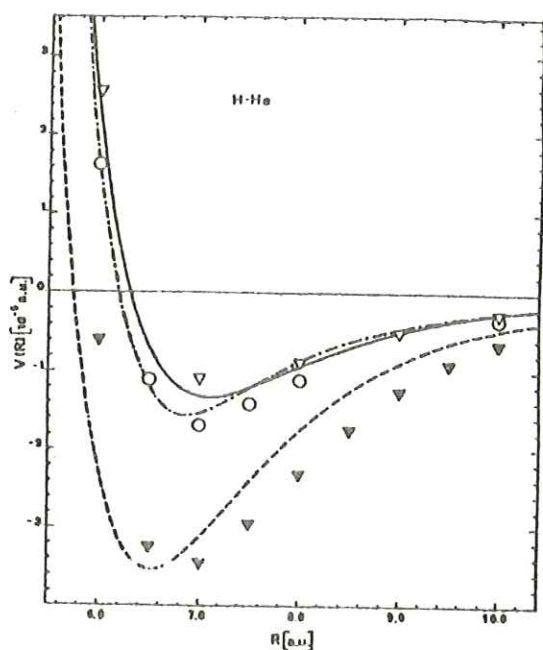


Fig. 1. Comparison of calculated H-He interaction potentials:  $\nabla$  Das and Ray [1] ( $e = 1.10 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 7.22 a_0$ );  $\circ$  Das and Wahl [2] ( $e = 1.69 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 7.03 a_0$ );  $\nabla$  Davison and Liew [3] ( $e = 3.53 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 6.80 a_0$ ); present results: solid curve (—)  $V_{c1}$  with the e-He model potential used in ref. [6] ( $e = 1.33 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 7.1 a_0$ ); broken curve (---) potential  $V_0$  obtained neglecting the effect of dynamic polarizability of He with the same e-He model potential; chain curve (-.-.-)  $V_{c2}$  with alternative e-He model potential ( $e = 1.55 \times 10^{-5}$  au,  $R_m = 6.9 a_0$ ). The difference between the solid curve (—) and the chain curve (-.-.-) gives an idea of the precision of the model potential method.

Potentials  $V_{c1}$  and  $V_{c2}$  displayed in fig. 1 give a precise idea of the dispersion of the results.

### 3. Results and discussion

Quantal calculations for the scattering of subsonic beams of H and D by He have been made for both potentials. Effective cross sections are determined by averaging over a thermal distribution of the He target at 5 K in order to compare with the experimental data of Toennies et al. [5]. Our results are shown in figs. 2 and 3 together with the experimental data.

Excellent agreement is found for H-He and D-He elastic scattering with both  $V_{c1}$  and  $V_{c2}$ . The largest discrepancy between theory and experiment occurs for H-He scattering at low velocities ( $\approx 400$  m/s) where the theoretical cross section is about 10% higher than the experimental value. Such a discrepancy might possibly be due to the approximate way used to treat the dynamic polarizability.

Toennies et al. have performed similar calculations using a synthetic potential constructed as follows. For  $R < 3.2 \text{ \AA}$  the Born-Mayer repulsive part of Gengenbach et al. [10] is adopted. For  $3.2 < R < 5.5 \text{ \AA}$ , the comput-

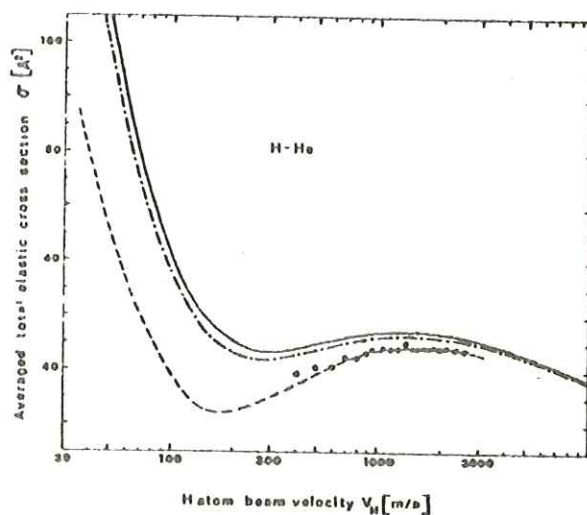


Fig. 2. Averaged total elastic scattering cross section in  $\text{\AA}^2$  in H-He collisions as a function of the H atom beam velocity: solid curve (—) present results obtained with potential  $V_{c1}$ ; chain curve (-.-.-) present results obtained with potential  $V_{c2}$ ; broken curve (---) results of Toennies et al. [5] with synthetic potential;  $\circ$  experimental results of Toennies et al. [5].



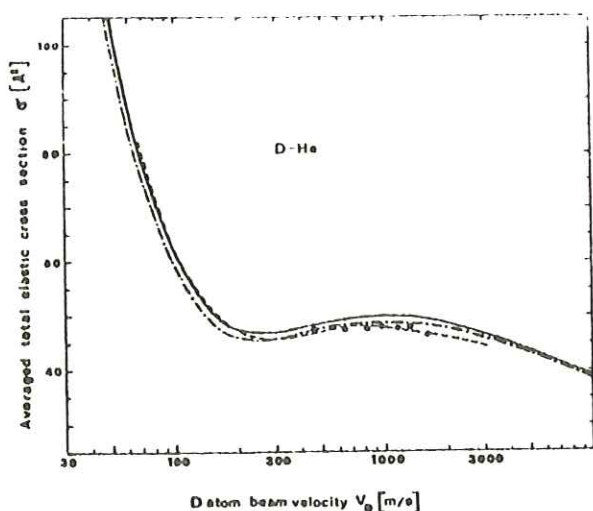


Fig. 3. Averaged total elastic scattering cross section in  $\text{\AA}^2$  in D-He collisions as a function of D atom beam velocity. The labelling of the curves is as in fig. 2.

ed points of Das and Wahl [2] were fitted by a cubic spline interpolation. For  $R > 5.5 \text{ \AA}$  the long-range dispersion terms of Davison [11] and Stewart [12] were used. This potential yields results in good agreement with the experimental data.

The calculated cross sections are very sensitive to the potential. Thus Toennies et al. using a potential with a well depth, deeper by 50% than that of Das and Wahl obtained cross sections for D-He which could not be reconciled with the experimental data. In our work, we have also performed calculations using  $V_0(R)$  (which neglects the effect of dynamic polarizability); the corresponding cross sections differ by an order of

magnitude from the experimental results. In view of the sensitivity of the cross section to the interaction potential, we may conclude that our calculated interaction potential is remarkably accurate over a wide range of internuclear distances.

#### 4. Conclusion

The excellent agreement between theory and experiment for elastic scattering in subsonic H-He and D-He collisions confirms the usefulness of the model potential method for molecular calculations.

#### References

- [1] G. Das and S. Ray, *Phys. Rev. Letters* 24 (1970) 1391.
- [2] G. Das and A.C. Wahl, *Phys. Rev. A* 4 (1971) 825.
- [3] W.D. Davison and Y.C. Liew, *J. Phys. B* 5 (1972) 309.
- [4] W.H. Miller and H.F. Schaeffer, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1421.
- [5] J.P. Toennies, W. Welz and G. Wolf, *Chem. Phys. Letters* 44 (1976) 5.
- [6] P. Valiron, R. Gayet, R. McCarroll, F. Masnou-Seeuws and M. Philippe, *X ICPEAC* (1977) p. 228.
- [7] P. Valiron, R. Gayet, R. McCarroll, F. Masnou-Seeuws and M. Philippe, to be published.
- [8] C. Bottcher and A. Dalgarno, *Proc. Roy. Soc. A* 340 (1974) 187.
- [9] A. Dalgarno, G.W.F. Drake and G.A. Victor, *Phys. Rev.* 176 (1968) 194.
- [10] R. Gengenbach, Ch. Hahn and J.P. Toennies, *Phys. Rev. A* 7 (1973) 98.
- [11] W.D. Davison, *Proc. Phys. Soc. (London)* 87 (1966) 133.
- [12] R.F. Stewart, *J. Phys. B* 6 (1973) 2213.

## II.4 - Calcul par potentiel-modèle du système Na - He. Détermination du profil des ailes de la raie de résonance de Na perturbée par He

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., Vol. 12, No. 6, 1979. Printed in Great Britain

### Model potential calculations of the Na-He system

J Hanssen, R McCarroll and P Valiron

Laboratoire d'Astrophysique†, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

Received 7 August 1978

**Abstract.** The model potential method recently developed by Valiron *et al* is applied to the calculation of the potential energies of the ground and excited states of the Na-He molecular system. The excellent agreement with the *ab initio* calculations and the stability of the results to variations in the model potential parameters establish the reliability of the method. Interesting features in the more highly excited states are observed. The calculated interaction energies are used to compute the profile of the fluorescence spectrum from optically thin Na vapour in the presence of He at moderate pressures. The theoretical results for the Na resonance line profile are compared with the experimental data of York *et al*.

#### 1. Introduction

Although the Na-He system has been the subject of much theoretical and experimental investigation, the reliability of the currently available data on the interaction potentials is still uncertain.

The most refined theoretical work is the Hartree-Fock calculation of the  $x^2\Sigma^+$ ,  $\Lambda^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  interaction energies by Krauss *et al* (1971). Their results are consistent with the experimental data on intra-multiplet transitions and other relaxation phenomena associated with the collision of excited Na with He. For example, the long-range repulsive interaction of the  $B^2\Sigma^+$  state explains satisfactorily the measured cross section of the  $^2P_{1/2}$ - $^2P_{3/2}$  transition (Nikitin 1965, Masnou-Seeuws 1970); also, the attractive interaction of the  $\Lambda^2\Pi$  state (down to an internuclear distance of  $4 a_0$ ) provides an adequate interpretation (Masnou-Seeuws and McCarroll 1974, Dashevskaya and Mokhova 1973, Dashevskaya *et al* 1974) of the experimental data on depolarisation cross sections (Schneider 1971, Elbel *et al* 1972).

The *ab initio* results of Krauss *et al* however differ significantly from those of Baylis (1969) and of Pascale and Vandeplanque (1974) using a pseudopotential method. The disagreement is most striking for the  $\Lambda^2\Pi$  state, which Krauss *et al* estimate to have a well depth of 0.026 eV at an internuclear distance of  $4.53 a_0$ ; the calculation of Pascale and Vandeplanque yields a well depth of 0.004 eV at a distance of  $6.2 a_0$ . In view of the success of pseudo- and model potential methods for other systems, in particular for molecular ions, it is important to elucidate the origin of the discrepancy.

The situation concerning the model potential method of Bottcher (1973) is less clear. Had Bottcher taken account of the short-range core-core interaction, his results would have been in reasonable accord with Krauss *et al*. However, it may be remarked that the model potential method of Bottcher is not reliable in all cases; for example in

† Equipe de recherche 137 du CNRS.

the case of H-He (Valiron *et al* 1979, Gayet *et al* 1978) and Na-Ne (Masnou-Seeuws *et al* 1978) the method fails due to the presence of unwanted molecular curve crossings. Nevertheless, in the particular case of Na-He such curve crossings are not expected to arise.

The most detailed information available on the Na-He system is provided by the experimental data of York *et al* (1975) on the extreme wing spectra of the Na resonance line perturbed by He.

The blue wing, due to the  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  transition is observed out to  $1000\text{ cm}^{-1}$  from the line centre, while the red wing due to the  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  transition extends to more than  $3000\text{ cm}^{-1}$  from the line centre. In spite of the high precision of the data, an unambiguous determination of the potential-energy curves is not feasible since both the upper and lower potentials intervene: besides, the formula relating the intensity of the line profile to the interaction potential is based on approximations which are not necessarily valid at all frequencies. However, for a given set of interaction potentials, it is relatively simple to determine the theoretical profile. A direct comparison with the data of York *et al* is then possible.

The work presented here is an application of the model potential method proposed by Valiron *et al* (1977, 1979). This method has been used with success for H-He (Valiron *et al* 1979) and Na-Ne (Masnou-Seeuws *et al* 1978). It is therefore to be expected that it should yield reliable results for Na-He not only for the  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states but for the more highly excited states.

Atomic units are used throughout except where otherwise stated. In the remainder of the paper, the molecular states will be designated by the separated-atom valence orbital. Thus the  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states will be denoted respectively by  $\sigma 3s$ ,  $\pi 3p$  and  $\sigma 3p$ .

## 2. Theory

The model Hamiltonian  $H_m$  for the valence electron in the Na-He system is constructed according to the method of Bottcher and Dalgarno (1974). Thus we write

$$H_m = T + V_{\text{Na}}(r_a) + V_{\text{He}}(r_b) + V_{\text{int}}(r_a, r_b, \mathbf{R}) \quad (1)$$

where  $r_a$  is the position vector of the electron with respect to the  $\text{Na}^+$  core;  $r_b$  the position vector of the electron with respect to the He core;  $\mathbf{R} = r_a - r_b$ ;  $T$  is the kinetic energy operator;  $V_{\text{Na}}$  the model potential for the  $\text{Na}^+$  core;  $V_{\text{He}}$  the model potential for the neutral He core; and  $V_{\text{int}}$  is the contribution arising from the interaction of the cores (including both the core-core interaction and a long range three-body polarisation term).

In order to assess the reliability of our results, several model potentials have been employed. For the  $\text{Na}^+$  core we have adopted an accurate potential  $V_{\text{Na}}^{(1)}$  due to Klapisch (1969) and a cruder potential  $V_{\text{Na}}^{(2)}$  constructed by ourselves. The explicit form of  $V_{\text{Na}}^{(1)}$  is given by

$$V_{\text{Na}}^{(1)}(r) = -[10 \exp(-\gamma_1 r) + \gamma_2 r \exp(-\gamma_3 r) + 1]/r \quad (2)$$

where

$$\gamma_1 = 7.902 \quad \gamma_2 = 23.51 \quad \gamma_3 = 2.688 \quad (3)$$



## Model potential calculations of the Na-He system

901

while  $V_{\text{Na}}^{(2)}$  is given by

$$V_{\text{Na}}^{(2)}(r) = -[10(1 + \delta_1 r + \delta_2 r^2 + \delta_3 r^3) \exp(-\delta_4 r) + 1]/r \quad (4)$$

where

$$\delta_1 = 1.967697 \quad \delta_2 = 0.237331 \quad \delta_3 = 0.037170 \quad \delta_4 = 3.728150. \quad (5)$$

The energy spectra of the atomic Hamiltonian ( $T + V_{\text{Na}}$ ) are presented in table 1 and compared with the experimental energy levels. The precision of  $V_{\text{Na}}^{(1)}$  is excellent (the mean square deviation of the energy levels from experiment being less than  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). The precision of  $V_{\text{Na}}^{(2)}$  is less satisfactory (mean square deviation of  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) but it is adequate for our calculations.

Table 1. Comparison of calculated eigen-energies of  $V_{\text{Na}}$  with experiment.

State	Calculated with $V_{\text{Na}}^{(1)}$	Calculated with $V_{\text{Na}}^{(2)}$	Experiment
3s	-0.18886	-0.18975	-0.18886
3p	-0.11152	-0.11448	-0.11154
4s	-0.07167	-0.07212	-0.07158
3d	-0.05598	-0.05563	-0.05594
4p	-0.05102	-0.05202	-0.05094

For the He model potential we have used the potentials  $V1$  and  $V2$  of Valiron *et al.* It may be recalled that these potentials are associated with an orthogonality condition between the free-electron orbital and the bound  $1s$  orbital of He. Violation of the Pauli principle is thereby avoided. Practically, the orthogonality condition is introduced via equation (19) of Valiron *et al.* (1979). The explicit form of the potentials is as follows

$$V1(r, \perp) = -(2/r)\Omega(r) - (\alpha^d/2r^4)\omega_1(r/0.18128) \quad (6)$$

$$V2(r, \perp) = -(2/r)\Omega(r) - (\alpha^d/2r^4)\omega_2(r/0.83247) \quad (7)$$

where

$$\Omega(r) = (1 + 1.69r) \exp(-3.38r) \quad (8)$$

$$\omega_1(x) = 1 - \left( \sum_{k=0}^5 \frac{x^k}{k!} \right) e^{-x} \quad (9)$$

$$\omega_2(x) = 1 - \exp(-x^6). \quad (10)$$

$\alpha^d$  is the dipole polarisability of He ( $1.382 a_0^3$ ) and the symbol  $\perp$  denotes that the orthogonality condition is imposed. Both potentials yield scattering phaseshifts of high precision over a wide range of energies (1% for the s wave, 15% for the p wave, 6% for the d wave).

The potential  $V_{\text{int}}$  may be written in the form

$$V_{\text{int}} = V_{\text{sr}} - \alpha^d [(1/2R^4) + (\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_b/R^3 r_b^3)] \omega(r_b/r_0) \quad (11)$$

where  $V_{\text{sr}}$  is the short-range core-core contribution to the model potential and  $\omega$  is a cut-off function which for simplicity we choose to be identical to that used in the definition of  $V_{\text{He}}$  (equations (6), (7), (9), (10)). For internuclear distances greater than  $5 a_0$ ,  $V_{\text{sr}}$  is negligible so that its influence is weak in thermal collisions. In our

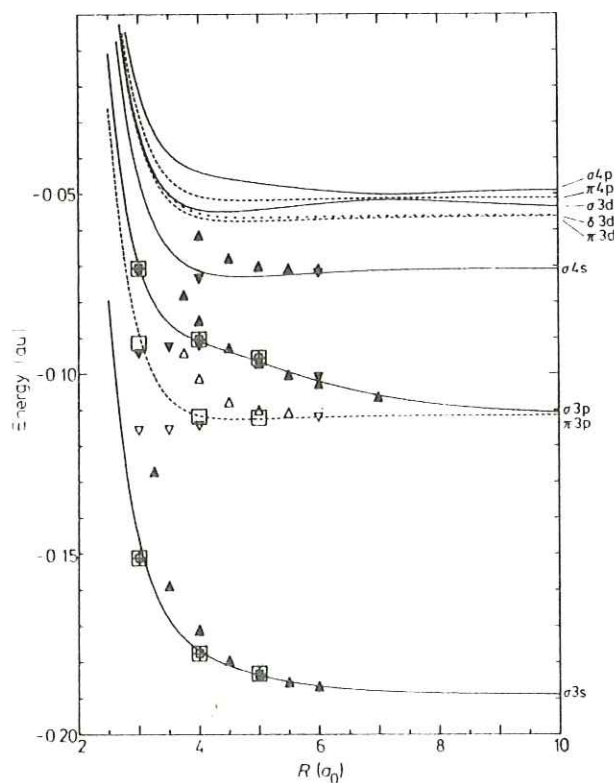
calculations we adopt for  $V_{sr}$  an exponentially decreasing function of the form

$$V_{sr} = 36 \cdot 12 \exp(-2 \cdot 337R) \quad (12)$$

as is suggested by the results of Krauss *et al* for the  $^1\Sigma^+$  state of  $\text{NaHe}^+$ . This particular form of  $V_{sr}$  is similar to that given by Efremenkova *et al* (1974) based on asymptotic methods. Of course it is clear that some uncertainty surrounds the choice of  $V_{sr}$ , especially since at those distances where  $V_{sr}$  is large, the model Hamiltonian as given by (1) may no longer be valid. However,  $V_{sr}$  is such a rapidly decreasing function compared with the long-range contributions that the position and depth of the potential-energy minima of the attractive states are insensitive to variations in  $V_{sr}$ .

The three-body term of (11) ensures that  $V_{int}$  behaves correctly as  $R^{-6}$  at large internuclear distances. The dynamic polarisability contribution to  $V_{He}$  also behaves as  $R^{-6}$ . However, in the case of Na-He the  $R^{-6}$  behaviour is attained only at such large distances that the contribution of the dynamic polarisability is of little importance. *A fortiori* the quadrupole polarisability contribution to  $V_{He}$  can be neglected.

The eigenvalues of  $H_m$  are determined by standard variational techniques using a basis set of two-centre Slater type orbitals expressed in prolate spheroidal coordinates



**Figure 1.** Potential-energy curves for the ground and excited states of Na-He calculated by our model potential method using  $V_{Na}^{(1)}$  for  $V_{Na}$  and  $V1$  for  $V_{He}$  (see text). All states up to the  $\sigma 4p$  are included. —,  $\sigma$  states; - - - - ,  $\pi$  states; - - - ,  $\delta$  states. The results of other calculations are shown as follows:  $\square$ ,  $\square$ ,  $\sigma$  and  $\pi$  states respectively of Krauss *et al*;  $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ,  $\sigma$  and  $\pi$  states respectively of Pascale and Vandephanque;  $\blacktriangledown$ ,  $\triangledown$ ,  $\sigma$  and  $\pi$  states respectively of Botcher. For clarity the results of Botcher are given only up to the  $\sigma 4s$  state.

as in Valiron *et al* (1979). The orthogonality condition on the model wavefunction is achieved by the use of a basis set in the subspace orthogonal to the  $1s$  orbital of He.

### 3. Results and discussion

The calculated potential energies of the  $\sigma 3s$ ,  $\pi 3p$ ,  $\sigma 3p$ ,  $\sigma 4s$ ,  $\pi 3d$ ,  $\delta 3d$ ,  $\sigma 3d$ ,  $\pi 4p$ ,  $\sigma 4p$  states are presented in figures 1–4. In figures 1 and 2, the results obtained using  $V_{\text{Na}}^{(1)}$  of Klapisch and  $V1$  as given in (6) are compared with previous calculations. In figures 3 and 4 the sensitivity and stability of our model potential method are investigated for a few selected states.

The most striking feature is the close agreement with Krauss *et al* for the  $\sigma 3s$ ,  $\pi 3p$  and  $\sigma 3p$  states. No significant discrepancy occurs: however, we would expect that our results, which take explicit account of polarisation effects, should be more reliable at large internuclear separations. Of particular mention is the  $\pi 3p$  state for which we obtain a well depth of  $0.037$  eV at  $4.58 a_0$  (compared with  $0.026$  eV at  $4.53 a_0$  of Krauss *et al*). As we have already remarked, Bottcher would have obtained results close to ours, had he taken into account the short-range core-core contribution to  $H_m$ . On the other hand, the pseudopotential calculations of Pascale and Vandeplanque

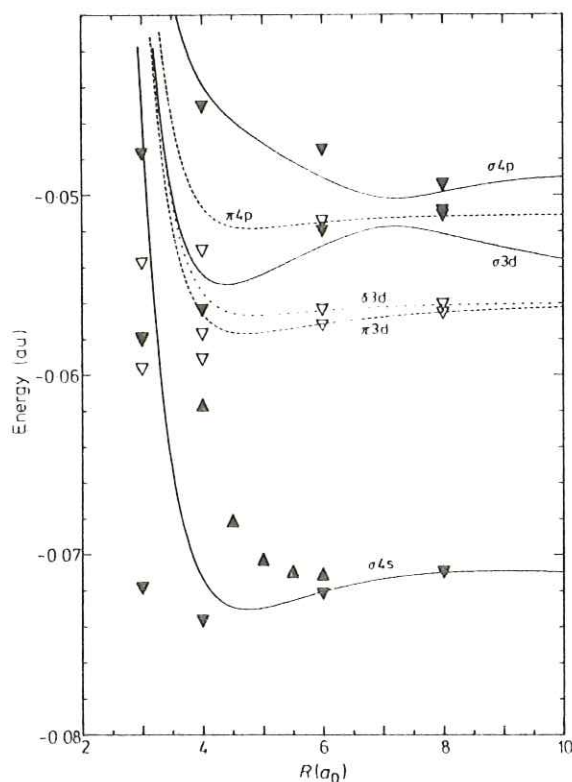
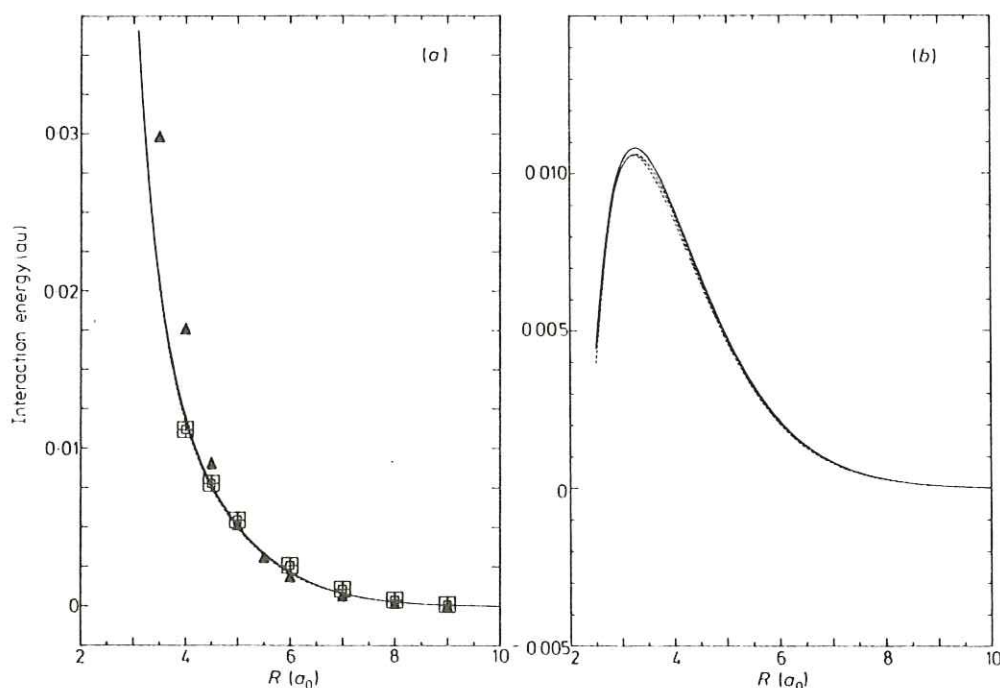


Figure 2. Enlarged section of figure 1 showing in more detail the potential energy curves of the excited  $\sigma 4s$ ,  $\pi 3d$ ,  $\delta 3d$ ,  $\sigma 3d$ ,  $\pi 4p$ ,  $\sigma 4p$  states of Na-He. The comparison with Bottcher and Pascale and Vandeplanque is given using the same notation as in figure 1.





**Figure 3.** Potential energy curve of the ground  $\sigma 3s$  state for various model potentials. —, using  $V_{\text{Na}}^{(1)}$  and V1; ----, using  $V_{\text{Na}}^{(2)}$  and V1; ---, using  $V_{\text{Na}}^{(2)}$  and V2. Broken curves are almost superimposed on each other. (b) as in (a) but without the inclusion of the short-range core-core interaction  $V_{\text{cc}}$ ; the vertical scale is expanded by a factor of 2.

(1974), while reasonably satisfactory for the  $\sigma 3s$  and  $\sigma 3p$  states, are seriously in error not only for the  $\pi 3p$  state but also for the more highly excited states.

An interesting feature, already noted by Bottcher, is the avoided crossing of the  $\sigma 3d$  and  $\sigma 4p$  states around  $7 a_0$ . However, no evidence for a double maximum in the  $\sigma 4p$  state is observed.

Our calculations confirm the conclusion of Krauss *et al* that the attractive nature of the  $\pi 3p$  state is due to the penetration of the He atom within the sphere containing the 3p electron cloud and to the weak overlap between the  $\pi$  orbital of Na and the charge density of He. At intermediate distances  $4 a_0 < R \leq 10 a_0$ , the interaction resembles that of  $\text{Na}^+ - \text{He}$ . Only at very large distances does the interaction behave as  $R^{-6}$ .

Figures 3 and 4 show that our calculations are remarkably stable with respect to variations in the model potentials. The results obtained using V1 and V2 are virtually indistinguishable in a graphical representation. As for the Na model potential, even the crude form  $V_{\text{Na}}^{(2)}$  yields results differing little from  $V_{\text{Na}}^{(1)}$ . However, the use of  $V_{\text{Na}}^{(2)}$  would be less satisfactory for curve crossings at large distances: in that case it is important to ensure that the Na model potential gives the dissociation limit to high precision.

We have also investigated the effect of the orthogonality condition. Since the virtual bound state associated with the He model potential has a lower energy than the Na valence and Rydberg states, no spurious curve crossings with a virtual ionic state will occur in the case of Na-He. This situation should be regarded as exceptional since in many other analogous systems such as H-He or Na-Ne, spurious curve crossings render

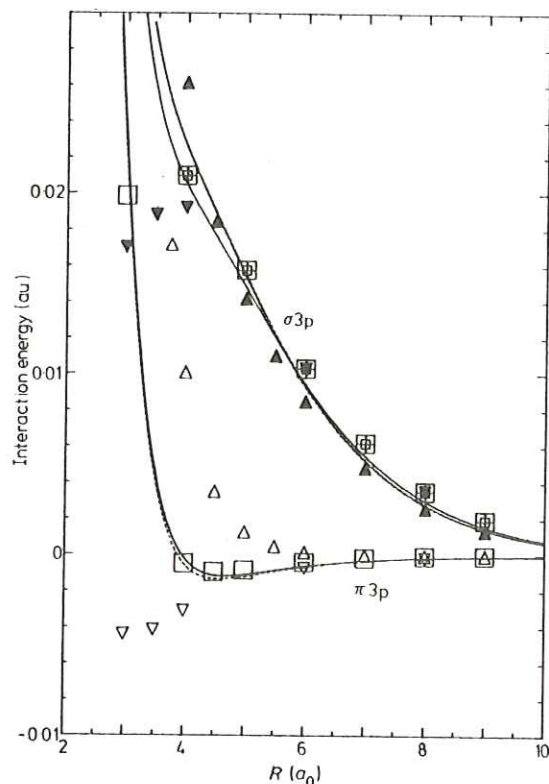


Figure 4. Potential energy curves of the  $\pi 3p$  and  $\sigma 3p$  states for various model potentials. The notation used is as in figure 3.

the use of purely local model potentials unreliable. These theoretical predictions are confirmed. In the case of Na-He, the results obtained without the orthogonality condition are almost identical to those obtained when the condition is imposed.

#### 4. Application to the wing profile of the Na resonance line perturbed by He

A critical test of the accuracy of our calculated interaction energies is provided by the measurements of York *et al* on the Na resonance line profile perturbed by He. For the typical pressures and temperatures used in the experiments, the gas mixture of Na and He can be assumed to consist of pairs of nearest-neighbour atoms in collision; the far-wing spectra can then be interpreted in terms of the  $\pi 3p$ - $\sigma 3s$  and  $\sigma 3p$ - $\sigma 3s$  transitions of the Na-He quasimolecular system. A knowledge of the relevant interaction potentials and oscillator strengths consequently suffices to predict the line profile. Ideally a quantum-mechanical formulation should be used. However, a number of simplifying approximations render the calculation more tractable—the introduction of the Franck-Condon principle and the hypothesis of a classical Boltzmann distribution for the molecular free and bound states. The validity of these assumptions has been established in some recent calculations of Herman and Sando (1978) for the Li-He system. The quantum-mechanical profile oscillates about the

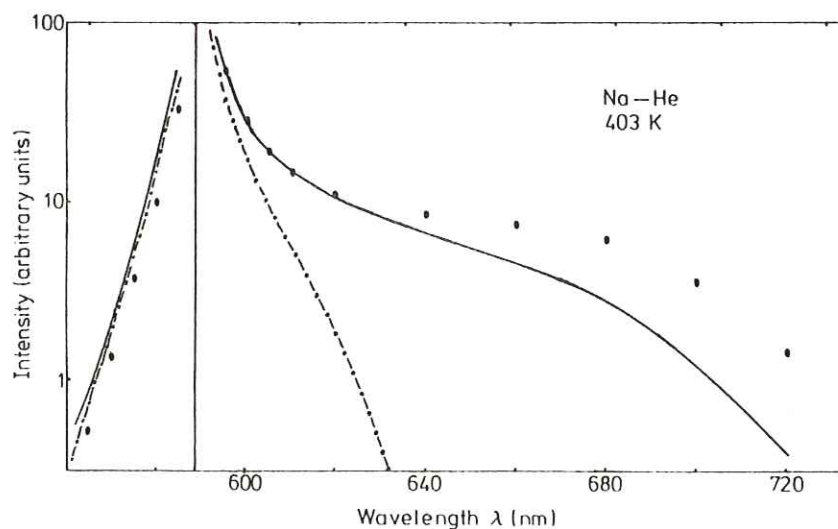
classical curve but only deviates significantly from the latter in the extreme far wings (corresponding to the breakdown of the Franck-Condon principle in the classically inaccessible region).

In this work we have adopted the following expression for the total emission intensity at a frequency  $\nu$  and a temperature  $T$  (Jablonski 1945, Hedges *et al* 1972, Herman and Sando 1978)

$$I(\nu, T) d\nu = N^* n_0 g \left( \frac{64\pi^4 \nu^4}{3c^3} \right) 4\pi R_s^2 D^2 \left| \frac{d\nu}{dR} \right|_{R=R_s}^{-1} \exp[(E_a(\infty) - E_a(R_s))/kT] \quad (13)$$

where  $N^*$  is the density of excited state Na atoms;  $n_0$  is the density of He atoms ( $n_0 \gg N^*$ );  $D$  the dipole strength matrix element;  $R_s$  the position where  $h\nu = E_a(R_s) - E_b(R_s)$ ;  $E_a$  the energy of the upper state (either the  $\pi 3p$  or  $\sigma 3p$ );  $E_b$  the energy of the ground  $\sigma 3s$  state;  $g$  is a statistical weight factor equal to  $\frac{2}{3}$  for the  $\pi 3p - \sigma 3s$  transition and  $\frac{1}{3}$  for the  $\sigma 3p - \sigma 3s$  transition. The formula (13) corresponds to the high-pressure limit of Herman and Sando: in this limit it is assumed that the bound states are in equilibrium with the free states. Since the experimental profiles are independent of pressure over a range from 40 to 1000 Torr, it seems reasonable to assume that (13) should be valid.

The results using our best calculated interaction energies are presented in figure 5, together with the measured line profile of York *et al*. Calculations were also carried out using the data of Krauss *et al*: as one would expect the corresponding profile is very similar to ours. However, the results will not be presented since the tabulated points of Krauss *et al* were not sufficiently close to calculate  $d\nu/dR$  to high accuracy. Also given in figure 5 are the results of computations using the interaction energies of Pascale and Vandeplanque.



**Figure 5.** Emission spectra of the Na 3p state in the presence of He calculated in the quasistatic approximation. The full curve (—) is obtained using our best theoretical interaction energies for the  $\sigma 3s$ ,  $\sigma 3p$  and  $\pi 3p$  states. The chain curve (- - -) is computed using the interaction energies of Pascale and Vandeplanque. ●, the experimental data of York *et al* normalised to our theoretical profile at 600 nm.



The blue wing due to the  $\sigma 3p$ - $\sigma 3s$  transition has a profile largely determined by the repulsive  $\sigma 3p$  state. The agreement with experiment is excellent both for our calculated energies and those of Pascale and Vandephanque.

For the red wing, which is due to the  $\pi 3p$ - $\sigma 3s$  transition, the failure of the pseudopotential method of Pascale and Vandephanque is clearly exhibited. Our calculated interaction energies yield a profile which is in very good agreement with experiment out to 640 nm: for longer wavelengths the agreement is less satisfactory. The origin of this discrepancy at long wavelengths is difficult to understand since the simplifying assumptions used in (13) should not be seriously in error. In particular, we do not expect the Franck-Condon principle to fail for wavelengths less than 700 nm; besides, the quantum oscillations of the profile have a very weak amplitude for Na-He.

In our calculations we have assumed that  $D$  does not vary significantly with  $R$ . This should not introduce any serious error since, even at the smallest value of  $R_s$  used in our work ( $4 a_0$  corresponding to the limit of classical accessibility),  $D$  differs by less than 10% from its asymptotic value.

Of course, the obvious suggestion is that the long wavelength discrepancy originates from an error in our calculated interaction energies. However, there is reason to believe that this is not so. For, given that the interaction energy in the  $\pi 3p$  state is weak, the broad shoulder on the red wing can only be explained by a  $\pi 3p$  interaction which is attractive down to at least an internuclear distance of around  $4 a_0$ . Formula (13) shows that the profile is not sensitive to the precise well depth of the  $\pi 3p$  state; even making the drastic assumption that the interaction is zero down to  $4 a_0$  does not significantly change the profile. The role of the  $\pi 3p$  state is thus to allow excited Na and He to approach closely in thermal collisions. The red-wing shape is determined by the ground-state interaction. Under these conditions, a comparison of the theoretical and experimental results might suggest that our calculated  $\sigma 3s$  interaction energy is not sufficiently repulsive. However, in view of the consistency of our results with those of Krauss *et al* and their stability with respect to variations in the model potential, it seems unlikely that our  $\sigma 3s$  state is in error, especially since what matters in (13) is the energy difference between the  $\pi 3p$  and  $\sigma 3s$  states. This energy difference is unaffected by the weakest assumption of our method concerning the short-range core-core interaction.

We are thus led to conclude that the long-wavelength discrepancy between the theoretical and experimental profiles cannot be explained by uncertainties in the calculated interaction potentials.

### Acknowledgment

Helpful discussions with Dr F Masnou-Seeuws are gratefully acknowledged.

### References

- Baylis W E 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 2665-79
- Bottcher C 1973 *Chem. Phys. Lett.* **18** 457-9
- Bottcher C and Dalgarno A 1974 *Proc. R. Soc. A* **340** 187-98
- Dashevskaya E I, Masnou-Seeuws F, McCarroll R and Nikitin E E 1974 *Opt. Spectrosc.* **37** 119-22
- Dashevskaya E I and Mokhova N A 1973 *Chem. Phys. Lett.* **20** 454-8
- Efremenkova L Ya, Radsig A A and Smirnov B M 1974 *Opt. Spectrosc.* **36** 35-8
- Elbel M, Koch A and Schneider W 1972 *Z. Phys.* **255** 14-24

908 *J Hanssen, R McCarroll and P Valiron*

- Gayet R, McCarroll R and Valiron P 1978 *Chem. Phys. Lett.* **58** 501-3  
 Hedges R E M, Drummond D L and Gallagher A 1972 *Phys. Rev. A* **6** 1519-44  
 Herman P S and Sando K M 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 1153-60  
 Jablonski A 1945 *Phys. Rev.* **68** 78-93  
 Klapisch M 1969 *Thèse de Doctorat-ès-sciences* Université de Paris-Orsay  
 Krauss M, Maldonado P and Wahl A C 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 4944-53  
 Masnou-Seeuws F 1970 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **3** 1437-47  
 Masnou-Seeuws F and McCarroll R 1974 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **7** 2230-43  
 Masnou-Seeuws F, Philippe M and Valiron P 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 395-8  
 Nikitin E E 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 744-50  
 Pascale J and Vandeplanque J 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 2278-89  
 Schneider W 1971 *Z. Phys.* **248** 387-404  
 Valiron P, Gayet R, McCarroll R, Masnou-Seeuws F and Philippe M 1977 *Proc. 10th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Paris: Commissariat à l'Energie Atomique) Abstracts pp228-9  
 — 1979 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* ~~to be published~~ **12**, **53** - **68**  
 York G, Scheps R and Gallagher A 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1052-64



II.5 - Calcul par potentiel-modèle du système Na - Ne. Tests spectroscopiques et détermination du profil de la raie de résonance de Na perturbée par Ne

VOLUME 41, NUMBER 6

PHYSICAL REVIEW LETTERS

7 AUGUST 1978

**Model-Potential Calculations on the Molecular System NaNe**

Françoise Masnou-Seeuws

*Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cédex, France*

and

Martine Philippe

*Groupe d'Electronique dans les Gaz, Institut d'Electronique Fondamentale, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cédex, France*

and

Pierre Valiron

*Laboratoire d'Astrophysique, Université de Bordeaux I, 33105 Talence, France*

(Received 22 February 1978)

Calculations for the  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$ , and  $B^2\Sigma$  states of the NaNe molecular system are reported. The electron-neon interaction is represented by a local potential together with an explicit orthogonality condition to the neon orbitals. The well depth and location are  $D = 7.8 \text{ cm}^{-1}$  at  $r_m = 10 \text{ a.u.}$  for the  $X^2\Sigma$  state and  $D = 132 \text{ cm}^{-1}$  at  $r_m = 5 \text{ a.u.}$  for the  $A^2\Pi$  state, in excellent agreement with the laser-spectroscopy results of Ahmad-Bitar *et al.*

The existence of accurate experiments on the Na-Ne system at thermal energies, either involving refinements in the traditional techniques used for line-broadening, depolarization, and fine-structure transition measurements<sup>1-3</sup> or developing new promising techniques in the field of collision spectroscopy (Carter *et al.*<sup>4</sup>), reveals a need for precise theoretical calculations. More recently, the new experiment of laser spectroscopy of loosely bound Na-Ne molecules achieved by Ahmad-Bitar *et al.*<sup>5</sup> is a challenge for theorists.

The currently used *ab initio* molecular calculations do not seem at the present time well adapted to the problem. In order to obtain an accurate representation of the long-range polarization forces, one must introduce a large number of configurations, making the calculations expensive and the physical interpretation difficult. In contrast, taking account of the fact that *at thermal energies only one electron is active during a Na-Ne collision*, the semiempirical methods reduce the 21-electron problem to the study of *one electron* in the field of  $\text{Na}^+$  and Ne. Both the calculations and the physical interpretation are then straightforward. Unfortunately, concerning the Na-He and Na-Ne systems,<sup>6</sup> there is a wide discrepancy between the pseudopotential calculations of Baylis<sup>7</sup> and Pascale and Vandephanque<sup>8</sup> and the model-potential results of Bottcher.<sup>9</sup> Moreover, the poor agreement with the experiments<sup>5</sup> cannot be attributed to experimental uncertainties and the question arises of how reliable results can be obtained with such methods.

The work presented here is an application of the method proposed by Valiron *et al.*<sup>6</sup> which will be presented with more details elsewhere.<sup>10</sup> We have shown that the major difficulty lies in the representation of the electron-neon interaction  $V_e$ . Indeed, the determination of the electron- $\text{Na}^+$  interaction  $V_a$ —by adjusting a parametrized potential so that the eigenvalues of the Schrödinger equation reproduce the sodium atomic energy levels—is now a well-solved problem.<sup>11,12</sup> The choice of  $V_e$  is more delicate:

(i) It is important to ensure that the potential  $V_e$  can reproduce low-energy scattering data. This was not the case in the earlier pseudopotential calculations.<sup>7,8</sup> However, Malvern and Peach<sup>13</sup> have proposed recently a pseudopotential that is fitted to *s*-wave scattering data. They obtain NaNe molecular curves that are in much better agreement with experiments.<sup>5</sup>

(ii) If one assumes the neon atom to be frozen in the  $^1S_0$  ground state, the application of the Pauli principle to the active electron leads to orthogonality conditions between the wave function of this electron and the  $1s$ ,  $2s$ , and  $2p$  orbitals of the neon atom.<sup>10,14,15</sup> The existence of a repulsive short-range potential in the pseudopotential method can be interpreted as a way of taking account of the Pauli principle.<sup>7</sup> But the orthogonality conditions being different for *s* and *p* scattered waves and negligible for higher-order partial waves, *an l-independent potential can lead to unsatisfactory results.*<sup>10,15,16</sup>

In the model potential proposed by Bottcher, Dalgarno, and Wright,<sup>17</sup> the electron-neon inter-



action is represented by a local five-parameter attractive potential  $V_g$ , containing three bound states. These bound states are necessary to reproduce correctly the zero-energy limit of the phase shifts ( $2\pi$  for  $s$  wave,  $\pi$  for  $p$  wave). The wave function of the active electron is then automatically orthogonal to bound-state wave functions. These states appear as unphysical solutions of the molecular problem and unfortunately in the NaNe case one of them is loosely bound, giving rise to *spurious curve crossings*.<sup>15</sup>

The new method<sup>6,10</sup> we propose overcomes such difficulties by representing the electron-neon interaction by a nonlocal term, consisting of a lo-

cal potential  $V_g$  plus an explicit orthogonality condition between the electron wave function and the orbitals of the neon atom.

The potential  $V_g(\vec{r}_g)$  ( $\vec{r}_g$  being the distance between the electron and the neon atom) has been fitted in order to reproduce accurate theoretical values for the  $s$ -wave phase shifts at very low scattering energies. We used the phase shifts computed by the modified effective range theory of O'Malley,<sup>16</sup> taking for the scattering length the value 0.24 a.u. experimentally determined by Sol, Devos, and Gauthier.<sup>17</sup> The best results were obtained with the following model: The electron-neon interaction is described by the combined effects of a local potential

$$V_g(\vec{r}_g) = -\frac{\alpha d}{2r_g^4} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{r_g}{0.748}\right)^6\right] \right\} \left\{ -\frac{10}{r_g} \exp[-2.727r_g] \right\}$$

and the orthogonality conditions

$$\int \varphi_{2s}^*(\vec{r})u(\vec{r})d^3r = 0, \quad \int \varphi_{2p}^*(\vec{r})u(\vec{r})d^3r = 0.$$

The dipole polarizability  $\alpha_d$  of the neon atom was taken equal to 2.66 a.u.<sup>20</sup> The orthogonality condition between the electron wave function  $u(\vec{r}_g)$  and the neon orbitals  $\varphi_{2s}$  and  $\varphi_{2p}$  (we took the double zeta orbitals of Clementi and Roetti<sup>21</sup>) was achieved by a Lagrange multiplier technique. A deep-lying bound state in the potential  $V_g$  is sufficient to ensure the orthogonality to the compact  $1s$  orbital (as in Bottcher's method, this state will lead to an unphysical solution in the molecular problem, but the energy separation from the physical solutions is sufficient to prevent any mixing).

We give in Table I the phase shifts obtained with such a model for the scattering of  $s$ ,  $p$ , and  $d$  partial waves. The agreement with the elaborate polarized-orbital calculations of Thompson<sup>22</sup> is excellent for  $s$ -wave phase shifts (except at very low energies where the calculations of Thompson are not considered to be accurate) and  $p$ -wave phase shifts. The  $d$ -wave phase shifts are reproduced to within 10%. A very good agreement exists between Thompson's calculations and the experimental results of Williams and Crowe.<sup>23</sup> The fact that a potential containing only two parameters can reproduce a wide range of scattering data gives a certain credibility to our model.

We then computed the molecular energies by solving the one-electron Schrödinger equation:

$$\left[ T + V_g(\vec{r}_g) + V_a(\vec{r}_a) + V_3(\vec{r}_a, \vec{r}_g, R) - \frac{\alpha d}{2R^4} \right] \Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_g, R) = E(R)\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_g, R),$$

TABLE I. Phase shifts for low-energy electron scattering.

$E$ (eV)	$s$ -wave phase shift $\delta_0 - 2\pi$			$p$ -wave phase shift $\delta_1 - \pi$		$d$ -wave phase shift $\delta_2$	
	MERT <sup>a</sup>	Thompson <sup>b</sup>	This work	Thompson <sup>b</sup>	This work	Thompson <sup>b</sup>	This work
0 <sup>c</sup>	0.24	0.17	0.24				
0.034	-0.0183		-0.0184 <sup>d</sup>				
0.136	-0.0467	-0.040	-0.0467 <sup>d</sup>	+0.004	+0.004		
0.544	-0.123	-0.112	-0.123 <sup>d</sup>	+0.009	+0.008		
2.176		-0.302	-0.313	-0.008	-0.009	0.014	0.013
4.896		-0.516	-0.520	-0.074	-0.073	0.036	0.033
8.704		-0.735	-0.727	-0.173	-0.169	0.075	0.066
13.6		-0.946	-0.926	-0.283	-0.275	0.132	0.118

<sup>a</sup> Modified effective-range theory of O'Malley; see Ref. 18.

<sup>b</sup> Polarized-orbitals method of Thompson; see Ref. 22.

<sup>c</sup> Scattering length listed for  $E = 0$

<sup>d</sup> Fitted to the MERT results.

where  $R$  is the internuclear distance,  $\vec{r}_a$  the electron-Na<sup>+</sup> distance. The electron-Na<sup>+</sup> interaction  $V_a(r_a)$  was taken from Klapisch.<sup>24</sup>  $V_3(\vec{r}_a, \vec{r}_e, R)$  is a three-body term introduced in the model-potential method by Bottcher and Dalgarno.<sup>25</sup>  $\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_e, R)$  is the wave function of the active electron, constrained to be orthogonal to the  $2s$  and  $2p$  neon orbitals by solving the equation in the appropriate subspace of basis functions. The solution of the Schrödinger equation was determined using a two-center expansion of  $\Psi$  on 80 Slater-type orbitals in prolate spheroidal coordinates.<sup>26</sup> Slater atomic orbitals on both atoms appear as a subset. A convergence of  $10^{-7}$  a.u. on the energies of the sodium levels and  $10^{-6}$  a.u. on the molecular energies was obtained. Details of the method will be published elsewhere.<sup>10, 15</sup> In addition to the long-range interaction  $\alpha_d/2R^4$  between Na<sup>+</sup> and Ne included in the Hamiltonian, it is necessary, at short internuclear distances, to introduce the short-range core-core interaction, assumed to be repulsive and exponentially decreasing. The molecular energy is then

$$\mathcal{E}(R) = \mathcal{E}_0(R) + E(R),$$

provided we may approximate the energy of the  $X^1\Sigma$  state of the NaNe<sup>+</sup> molecular ion by  $\mathcal{E}_0(R) - \alpha_d'/2R^4$  and provided the frozen-core model is valid.

The computed potential curves for the  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$ , and  $B^2\Sigma$  states of the NaNe molecule are given in Fig. 1; the other curves will be published elsewhere.<sup>15</sup> Our result for the position ( $r_m = 10$  a.u.) and the depth ( $D = 7.8$  cm<sup>-1</sup>) of the well in the  $X^2\Sigma$  curve is in excellent agreement with the experimental determination of Ahmad-Bitar *et al.*<sup>5</sup> ( $r_m = 10.0 \pm 0.2$  a.u.,  $D = 8.1 \pm 1$  cm<sup>-1</sup>). Concerning the well in the  $A^2\Pi$  curve, our calculation depends upon the estimation of the core-core repulsion  $\mathcal{E}_0(R)$ . At shorter internuclear distances ( $R < 4$  a.u.) there is a good agreement between both the potentials deduced from scattering experiments,<sup>27</sup> the semiempirical delta-function model of Sondergaard and Mason,<sup>28</sup> the electron-gas model of Kim and Gordon,<sup>29</sup> and the *ab initio* calculations of Gaussorgues.<sup>30</sup> As the experimental determination can be fitted by a formula  $A \exp(-BR)$ ,  $\mathcal{E}_0(R)$  can be estimated by extrapolating this expression in the region  $R > 4$  a.u. We verify that  $\mathcal{E}_0(R)$  becomes negligible for  $R > 6$  a.u. A justification for such a model can be found<sup>15</sup> besides in the asymptotic estimation of the exchange interaction of Efremenkova, Radsig, and Smirnov.<sup>31</sup> Choosing for  $\mathcal{E}_0(R)$  either the de-

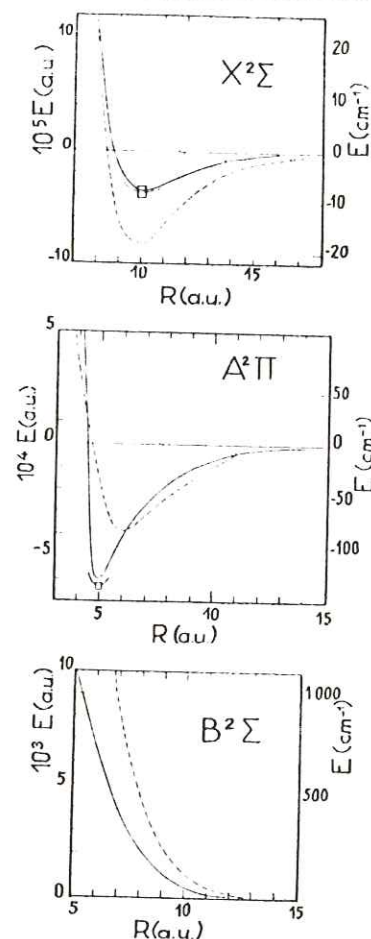


FIG. 1. Potential curves for the  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$ , and  $B^2\Sigma$  states of the NaNe molecule. Solid line, this work. Dash-dotted line, Morse potential fitted to the experimental results of Ahmad-Bitar *et al.*, Ref. 5. The error bars for the well position is indicated. Pseudopotential calculations: dashed lines, Malvern and Peach, Ref. 13; dotted lines, Pascale and Vandepianque, Ref. 8.

termination of Kita, Noda, and Inouye<sup>27</sup> or of Sondergaard and Mason,<sup>28</sup> we find in both cases for the well depth and position the values  $D = 132$  cm<sup>-1</sup>,  $r_m = 5$  a.u., which are in very good agreement with the experimental determination ( $D = 140 \pm 3$  cm<sup>-1</sup>,  $r_m = 5.1 \pm 0.1$  a.u.) bearing in mind the crudeness of our estimation of  $\mathcal{E}_0(R)$ .<sup>32</sup>

We have shown that by using a model-potential technique with an explicit orthogonality condition between the sodium valence-electron wave function and the neon ground-state orbitals, we obtain for the NaNe system potential curves that are in excellent agreement with the recent experiment on laser spectroscopy of bound NaNe molecules by Ahmad-Bitar *et al.*<sup>5</sup>

The authors are most grateful to Professor R.



McCarroll for his stimulating interest in this work.

<sup>1</sup>G. York, R. Scheps, and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **63**, 1052 (1975).

<sup>2</sup>J. C. Gay and W. Schneider, *Z. Phys.* **A278**, 211 (1976).

<sup>3</sup>W. D. Phillips, C. L. Glaser, and D. Kleppner, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1018 (1977).

<sup>4</sup>G. M. Carter, D. E. Pritchard, M. Kaplan, and T. W. Ducas, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1144 (1975).

<sup>5</sup>R. Ahmad-Bitar, W. P. Lapatovich, D. E. Pritchard, and I. Renhorn, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1657 (1977).

<sup>6</sup>P. Valiron, R. Gayet, R. McCarroll, F. Masnou-Seeuws, and M. Philippe, in *Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Paris, 1977* (unpublished), p. 228.

<sup>7</sup>W. E. Baylis, *J. Chem. Phys.* **51**, 2665 (1969).

<sup>8</sup>J. Pascale and J. Vandeplanque, *J. Chem. Phys.* **60**, 2278 (1974).

<sup>9</sup>C. Bottecher, *Chem. Phys. Lett.* **18**, 457 (1973).

<sup>10</sup>P. Valiron, R. Gayet, R. McCarroll, F. Masnou-Seeuws, and M. Philippe, to be published. (✱)

<sup>11</sup>J. N. Bardsley, *Case Stud. At. Phys.* **4**, 299 (1974).

<sup>12</sup>A. Dalgarno, in *Atomic Physics 4*, edited by G. zu Putlitz, E. W. Weber, and A. Winnacker (Plenum, New York and London, 1975), p. 325.

<sup>13</sup>A. R. Malvern and G. Peach, in *Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Paris, 1977* (unpublished), p. 230, and private communication.

<sup>14</sup>B. A. Lippmann and H. M. Schey, *Phys. Rev.* **121**, 1112 (1961).

<sup>15</sup>F. Masnou-Seeuws, M. Philippe and P. Valiron, to be published. (✱✱)

<sup>16</sup>M. Philippe, Thèse de 3ème Cycle, Université de Paris-Sud, Orsay, 1978 (unpublished).

<sup>17</sup>C. Bottecher, A. Dalgarno and E. L. Wright, *Phys. Rev. A* **7**, 1606 (1973).

<sup>18</sup>J. F. O'Malley, *Phys. Rev.* **130**, 1020 (1963).

<sup>19</sup>C. Sol, F. Devos, and J. C. Gauthier, *Phys. Rev. A* **12**, 502 (1975).

<sup>20</sup>A. Dalgarno and A. E. Kingston, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **259**, 424 (1960).

<sup>21</sup>E. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).

<sup>22</sup>D. G. Thompson, *J. Phys. B* **1**, 468 (1971).

<sup>23</sup>J. F. Williams and A. Crowe, *J. Phys. B* **8**, 2233 (1975).

<sup>24</sup>M. Klapisch, Thesis, Université de Paris-Sud, Orsay, 1969 (unpublished).

<sup>25</sup>C. Bottecher and A. Dalgarno, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **340**, 187 (1974).

<sup>26</sup>P. Valiron, Thèse de 3ème Cycle, Université de Bordeaux I, 1976 (unpublished); R. McCarroll and P. Valiron, *Astron. Astrophys.* **53**, 83 (1976).

<sup>27</sup>S. Kita, K. Noda, and H. Inouye, *J. Chem. Phys.* **63**, 4930 (1975).

<sup>28</sup>N. A. Sondergaard and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.* **62**, 1299 (1975).

<sup>29</sup>Y. S. Kim and R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **60**, 4323 (1974).

<sup>30</sup>C. Gaussorgues, private communication; see also J. Olsen *et al.* to be published.

<sup>31</sup>L. Ya. Efremenkova, A. A. Radsig, and B. M. Smirnov, *Opt. Spectrosk.* **36**, 61 (1974) [*Opt. Spectrosc.* **36**, 35 (1974)].

<sup>32</sup>Other calculations of Y. S. Kim and R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **61**, 1 (1974), are not compatible with our model and disagree with the other results. They give for  $\text{NaNe}^+$  a well that is  $90\text{ cm}^{-1}$  deeper and is probably too deep.

(✱) *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **12**, 53 (1979)

(✱✱) *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **12**, 2493 (1979)



## Model-potential method for the calculation of atom-rare-gas interactions: application to the Na-Ne system

M Philippe<sup>†</sup>, F Masnou-Seeuws<sup>‡</sup> and P Valiron<sup>§</sup>

<sup>†</sup> Groupe d'Electronique dans les Gaz, Institut d'Electronique Fondamentale (Laboratoire associé au CNRS No 22), Bâtiment 220, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

<sup>‡</sup> Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires (Laboratoire associé au CNRS No 281), Bâtiment 351, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

<sup>§</sup> Laboratoire d'Astrophysique (Equipe de recherches No 137 du CNRS), Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

Received 6 November 1978, in final form 15 January 1979

**Abstract.** Results of model-potential calculations for the ground-state and the first nine excited-state molecular curves of the Na-Ne system are presented. A two-parameter model potential for the electron-neon interaction can be fitted to scattering data, and it is shown that the molecular curves are not affected by the uncertainty of the data. The introduction of a non-local orthogonality condition to the neon core orbitals is discussed. For internuclear distances  $R \geq 5$  au, our results agree within 5% with the laser spectroscopy determination of the well in the  $\chi^2\Sigma$  and  $\Lambda^2\Pi$  potential curves, and with the far wing profile determined by York and colleagues. A blue satellite is predicted at  $1224\text{ cm}^{-1}$ . The accuracy at smaller internuclear distances is limited by the lack of precision in the  $\text{NaNe}^+$  core-core repulsion. In contrast with pseudopotential calculations, a  $450\text{ cm}^{-1}$  well is obtained in the  $\delta 3d$  curve at 4.5 au. The  $\sigma 4s$ ,  $\sigma 3d$  and  $\sigma 4p$  states present a barrier at 10 au and a well at 4.5 au.

### 1. Introduction

The alkali-rare-gas system, being most convenient both for experimental and theoretical investigations, has served as a prototype for thermal-energy collision studies. In the traditional cell experiments (Elbel and Schneider 1971, Pitre and Krause 1967) total cross sections for fine-structure transitions and depolarisation were measured, which were averaged over a velocity distribution. The physical mechanisms for the collision can well be understood owing to a model first developed by Nikitin (1965) which depended only upon the broad features of the molecular potential curves. However, the development of experimental techniques has allowed more accurate studies: concerning the Na-Ne system, the far wing line-broadening experiments of the JILA group (York *et al* 1975) as well as the differential cross section and more recently the laser spectroscopy measurements of the MIT group (Carter *et al* 1975, Ahmad-Bitar *et al* 1977) provide detailed information about the atom-atom interaction. The Na-Ne system appears to be particularly suitable for checking the validity of molecular calculations.

As the standard *ab initio* methods are poorly adapted to such a system, the pseudopotential and model-potential methods, which reduce the 21-electron problem

to a one-electron-two-core problem, should in principle be particularly suitable. However, discrepancies do exist between previous calculations (Baylis 1969, Pascale and Vandeplanque 1974, Bottcher *et al* 1973, Malvern and Peach 1977) and experimental results. In a preceding paper (Valiron *et al* 1979, to be referred to as I) it is shown that the main difficulty lies in the representation of the electron-rare-gas interaction. It is suggested that a non-local term in the electron-helium interaction be introduced in the form of an explicit orthogonality condition to the 1s orbital of the helium atom. The same difficulties appear in the representation of the electron-neon interaction: it is well known (Philippe 1978) that the local model potential proposed by Bottcher *et al* (1973) contains loosely bound states which can give rise to spurious curve crossings in the molecular calculations. Such bound states are necessary to make the active electron orbital orthogonal to the neon core orbitals, in order to satisfy the Pauli principle. The introduction of an explicit orthogonality condition would thus appear to be most convenient, and the question arises naturally as to whether the helium model can be generalised for heavier rare gases containing several subshells, as in the neon case.

As the main results of our calculations concerning the  $x^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma$  states have been published already (Masnou-Seeuws *et al* 1978) the present paper is focused essentially on a discussion of the model for the electron-neon interaction and for the short-range core-core interaction, together with a comparison of previous treatments. More detailed results for the potential curves, as well as calculations for more excited states, are given. Results for the far wing line broadening in the framework of the quasi-static approximation are also presented.

## 2. The model potential

The electronic energy of the Na-Ne molecular system is computed according to the theory developed in I by solving the one-electron Schrödinger equation:

$$(T + V_r(r_1) + V_a(r_2) + V_3(r_1, r_2))\Psi(r_1, r_2, R) = E\Psi(r_1, r_2, R). \quad (1)$$

In (1),  $R$  is the internuclear distance,  $r_1$  and  $r_2$  are the distances between the electron and, respectively, the neon atom and the  $\text{Na}^+$  ion centres (see figure 1). We call  $V_r(r_1)$  the interaction of the electron with the neon atom,  $V_a(r_2)$  the electron- $\text{Na}^+$  interaction,  $V_3$  is a three-body term. The electronic wavefunction  $\Psi$  can be constrained to be orthogonal to the core orbitals.

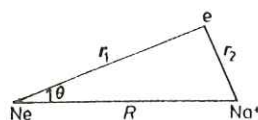


Figure 1. Coordinates.

### 2.1. The electron-neon interaction $V_r(r_1)$

The interaction  $V_r(r_1)$  is determined by fitting a potential to the scattering data. It is important for the reliability of the model to be able to reproduce very low-energy scattering data (this can easily be checked by showing that the zero-energy component



in the Fourier transform of the sodium valence wavefunction is of major weight). It is important also to assess the accuracy of the 'exact' data for the electron-neon system.

*2.1.1. Experimental and theoretical data for low-energy electron-neon scattering.* The modified effective range theory (MERT) of O'Malley (1963) provides an expression of the s-wave phaseshift as a function of the scattering length  $a_0$  and the dipole polarisability  $\alpha_d$  of the neon atom. Recently, Sol *et al* (1975) have deduced a diffusion length  $a_0 = 0.24 \pm 0.015$  au from measurements of the microwave absorptivity of a transient cryogenic afterglow. We adopted the value  $a_0 = 0.24$ , which was corroborated by many other determinations (Philippe 1978). For  $\alpha_d$ , the value 2.66 au (Dalgarno and Kingston 1960, Saxon 1973, Werner and Meyer 1976) was chosen†. We then considered, as 'exact' data, the three MERT phaseshifts for scattering energies  $E_1$  of 0.034, 0.136 and 0.544 eV.

More data may be necessary either to fit more parameters or to check the validity of a potential. The existing experimental results are measurements of absolute differential cross sections for the scattering of electrons by neon atoms in the ground state. The phaseshift analysis of Naccache and McDowell (1974) was fitted with the results of McConkey and Preston (1973) which according to Williams and Crowe (1975) were not correctly calibrated. No phaseshift analyses exist for the elastic differential cross sections measured by Williams and Crowe in the 20–100 eV energy range, but the 20 eV result is reproduced within the experimental error bar (at least for angles  $\theta > 40^\circ$ ) both by the polarised-orbital calculations of Thompson (1971) and the *R*-matrix calculations of Blum and Burke (1975). These theoretical determinations of the s-, p- and d-wave phaseshifts  $\delta_0$ ,  $\delta_1$  and  $\delta_2$  may then be considered to be 'exact' data. There is some discrepancy between different experimental results at lower energies (cf Naccache and McDowell 1974). An extrapolation of the results of Blum and Burke which are limited down to  $E_1 = 0.136$  eV, would yield a diffusion length that is too large ( $a_0 \sim 0.35$ ). Thompson gives phaseshifts down to  $E_1 = 0.27$  eV, his  $\delta_0$  result corresponding to  $a_0 = 0.17$  au, which he attributes to the use of a polarisation potential that is too attractive. Those two determinations of the diffusion length were not considered. The lowest resonance in electron-neon scattering occurs at 16 eV (Sanche and Schulz 1972) so we did not consider the higher-energy results either. As 'exact' results we chose the polarised-orbital phaseshifts computed by Thompson for  $2.17 \leq E_1 \leq 13.6$  eV, and estimated the error bar to be the difference from the *R*-matrix results (i.e. about 20% on  $H_0 = \delta_0 - 2\pi$ ). In any case, as the error bar is much smaller on the experimental diffusion length, it seems better to fit the potential on the three MERT phaseshifts, and to use the other results to check the fitted potential.

This discussion illustrates the difficulty in the determination of an electron-rare-gas model potential from experimental data of limited accuracy—as compared with the electron-alkali-ion case where precise spectroscopic data are available. One must be careful to check that the molecular calculations are not affected by some arbitrariness in the choice of 'exact' data.

*2.1.2. Criteria for the choice of a potential  $V_r$ .* The long-range part of the electron-neon interaction is the polarisation term  $-\alpha_d/2r_1^4 = -2.66/2r_1^4$ . The following term in the multipole expansion can be estimated as  $(\alpha_q - 6\beta_d)/2r_1^6 = 1.16/2r_1^6$  by taking the value

† The value 2.36 au obtained by Lahiri and Mukherji (1967) and used by Bottcher *et al* (1973) seems too small because correlation effects are neglected in the Hartree-Fock calculations.



6.459 au for the quadrupole polarisability of the neon atom (Lahiri and Mukherji 1967) and the value 1.27 au of Dalgarno *et al* (1968) for the dynamic polarisability  $\beta_d$ . The  $1/r_1^6$  term then becomes unimportant for  $r_1 > 2$  au, and so we neglect it.

The short-range part of the potential must take account simultaneously of higher multipoles, of short-range electrostatic forces which make the polarisation term finite for  $r_1 \rightarrow 0$  (Reeh 1960) and of non-local exchange forces. Besides, according to the Pauli principle, the free-electron wavefunction  $u(r_1)$  must be orthogonal to the neon ground-state wavefunctions (Philippe 1978).

Following the method described in I, we searched for an empirical potential  $V_r(r_1, \{\gamma_i\})$ , depending upon a set of parameters  $\{\gamma_i\}$  and such that the solutions  $u_l(r_1)$  of the inhomogeneous equation:

$$\left( \frac{d^2}{dr_1^2} - \frac{l(l+1)}{r_1^2} - 2(V_r(r_1, \{\gamma_i\}) - E_1) \right) u_l(r_1) = \lambda_l \phi_l \quad (l = 0, 1, 2; \lambda_2 = 0) \quad (2)$$

gave the correct phaseshift  $\delta_l$  at energy  $E_1$ . In (2),  $u_l$  is the radial wavefunction for the partial wave of  $l$  symmetry,  $\phi_0$  and  $\phi_1$  are the radial wavefunctions for the 2s and 2p orbitals of the ground-state neon atom (double-zeta orbitals, Clementi and Roetti 1974), and the Lagrange multipliers  $\lambda_l$  are chosen so that the solutions  $u_l(r_1)$  are orthogonal to the outer neon orbital with the same symmetry.

The orthogonality to the compact 1s neon orbital can be achieved provided the potential contains a deep-lying bound-state-virtual-core-state 1s'—such that the 1s' orbital is close to the exact 1s orbital. The spurious crossings in the Na-Ne potential curves mentioned in the introduction will not appear provided the energy of the 1s' state is much lower than the valence energies of the Na atom: this point will be discussed later (see § 2.1.3 and § 4.5).

A local potential can then be searched for, which should be in the form:

$$V_r(r_1, \{\gamma_i\}) = (-\alpha_d/2r_1^4)\omega_s(r_1/r_c) + V'(r_1, \{\gamma_i\}). \quad (3)$$

In (3),  $r_c$  is a cut-off parameter,  $\omega_s(u)$  is a cut-off function with integer  $s \geq 4$  and such that  $\omega_s(u) \sim u^s$  as  $u \rightarrow 0$ ,  $\omega_s(u) \rightarrow 1$  as  $u \rightarrow \infty$ .  $V'$  is an empirical short-range potential.

Among the various possibilities, it seems that the 'best' potential is the potential  $V_r$  which contains the minimum number of parameters, is fitted to the minimum number of data, and of course reproduces the whole set of scattering data.

**2.1.3. Results.** The parameters in (3) were varied in order to minimise the difference between the computed phaseshifts and the 'exact' ones. The MINUIT computer package (James and Roos 1975) was adapted for that purpose by P Valiron. It was not possible to reproduce the scattering data by setting  $V' = 0$  in (5). The best results were obtained by introducing a short-range screened Coulomb term and fitting the two-parameter potential:

$$V_r^1(r_1) = -\frac{1}{2}\alpha_d r_1^{-4} \{1 - \exp[-(r_1/r_c)^6]\} - 10r_1^{-1} \exp(-\gamma r_1) \quad (4)$$

to the three low-energy ( $E_1 = 0.034, 0.136$  and  $0.544$  eV)  $\delta_0$  phaseshifts. The 'exact' phaseshifts could be reproduced for the values  $r_c = 0.7482$  and  $\gamma = 2.724$  with excellent precision.

Using the fitted potential, we computed  $\delta_0$  at energies  $E_1 > 0.544$  eV, and  $\delta_1$  for all energies. In table 1, we see that our results are in excellent agreement with the polarised-orbital calculations of Thompson: the energy value  $E_p^0$  for which  $\delta_1$  goes through  $\pi$  is a critical test for the model. The precision in  $\delta_2$  is only 15% and would

Table 1. Phaseshifts for low-energy electron-neon scattering.

Wavenumber $k(\text{au})$	Energy $E(\text{eV})$	MERT <sup>a</sup>	R matrix <sup>b</sup>	Polarised orbitals <sup>c</sup>	This work <sup>d</sup>	Local model potential <sup>e</sup>	Potential $V_r^2$ <sup>f</sup>	Bottcher <i>et al</i> <sup>g</sup>	Peach <sup>h</sup>
s-wave phaseshift $\delta_0 - 2\pi$									
0 <sup>i</sup>	0	0.24			0.24	0.26	0.35	0.142	0.22
0.05	0.034	-0.0183			-0.0184 <sup>d*</sup>	-0.0194	-0.0238		
0.1	0.136	-0.0467		-0.040	-0.0467 <sup>d*</sup>	-0.0486	-0.0571	-0.0359	-0.0441
0.2	0.544	-0.123		-0.112	-0.123 <sup>d*</sup>	-0.126	-0.142	-0.1058	-0.1161
0.4	2.176		-0.371 <sup>b*</sup>	-0.302	-0.313	-0.319	-0.345	-0.2992	-0.2961
0.6	4.896		-0.606 <sup>b*</sup>	-0.516	-0.520	-0.527	-0.561	-0.5205	-0.4857
0.8	8.704		-0.821 <sup>b*</sup>	-0.735	-0.727	-0.734	-0.773	-0.7426	-0.6653
1.0	13.6		-1.024	-0.946	-0.926	-0.932	-0.973	-0.9537	-0.8260
p-wave phaseshift $\delta_1 - \pi$									
0.1	0.136	0.0039		0.004	0.004	0.0037	0.0038	0.0023	0.0040
0.2	0.544	0.0089		0.009	0.008	0.0080	0.0085	0.0017	0.0124
0.4	2.176		-0.0416 <sup>b*</sup>	-0.008	-0.009	-0.0104	-0.0080	-0.0355	0.0176
0.6	4.896		-0.131 <sup>b*</sup>	-0.074	-0.073	-0.075	-0.070	-0.1102	-0.0127
0.8	8.704		-0.242 <sup>b*</sup>	-0.173	-0.169	-0.169	-0.162	-0.1967	-0.0769
1.0	13.6		-0.363	-0.285	-0.275	-0.274	-0.263	-0.2848	-0.1624
d-wave phaseshift $\delta_2$									
0.4	2.176		0.01 <sup>b*</sup>	0.014	0.013		0.013	0.0172	0.0112
0.6	4.896		0.017 <sup>b*</sup>	0.036	0.033		0.032	0.0505	0.0198
0.8	8.704		0.0405 <sup>b*</sup>	0.075	0.066		0.062	0.1065	0.0208
1.0	13.6		0.081	0.132	0.118		0.108	0.1806	0.0083

<sup>a</sup> Modified effective range theory of O'Malley (1963).

<sup>b</sup> R matrix calculations of Blum and Burke (1975); <sup>b\*</sup> extrapolated values, the Blum and Burke results having been computed for different energy values.

<sup>c</sup> Polarised orbital calculations of Thompson (1971).

<sup>d</sup> Model-potential calculation including an explicit orthogonality condition; <sup>d\*</sup> values fitted to the MERT results<sup>a</sup>.

<sup>e,f</sup> This work, see text.

<sup>g</sup> Model-potential calculations of Bottcher *et al* (1973) quoted by Peach (1978).

<sup>h</sup> Pseudopotential calculations of Peach (1978).

<sup>i</sup> Scattering length.

suggest a long-range potential slightly too attractive, possibly due to the omission of the  $1/r^6$  term: the 'exact' phaseshifts  $\delta_2$  are not sufficiently well known to make this point certain. We also checked the sensitivity of the fitted potential to the value chosen for  $a_0$ : the phaseshifts obtained with a potential  $V_r^2$  differing from  $V_r^1$  in the short-range region and fitted to a scattering length  $a_0 = 0.35$  are displayed in table 1. The  $\delta_0$  values are closer to the  $R$ -matrix results, whereas the  $\delta_1$  and  $\delta_2$  are not much modified.

Bottcher *et al* (1973) fitted a five-parameter potential on Thompson's values. This potential included a long-range attractive term proportional to  $-\exp(-r_1/0.90)$ , and the results for the d-wave scattering indicated that it is too attractive—once again, if the polarised-orbital calculations were to be considered as providing 'exact' phaseshifts. Peach (1978) fitted a five-parameter pseudopotential in order to reproduce the  $a_0 = 0.22$  value obtained by Naccache and McDowell for the diffusion length. She found a set of values for  $\eta_l = \delta_l - s_l\pi$  ( $s_0 = 2, s_1 = 1, s_2 = 0$ ) that are displayed in table 1: if the low-energy values for  $\eta_1$  are good, both the fact that the value  $E_p^0$  for which  $\eta_1$  goes through zero is too large and the fact that  $\eta_2$  is too small seem to indicate that her local pseudopotential is too repulsive for d and p waves. The orthogonality constraints are different for scattered wavefunctions of s and p symmetries, and non-existing for d scattered waves, and so cannot be simulated well by the same local repulsive potential (Philippe 1978). The three potentials are given in figure 2.

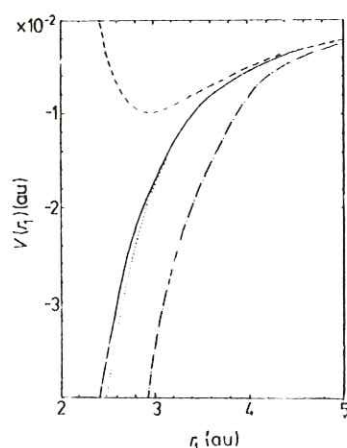


Figure 2. Model potential for electron-neon interaction in the asymptotic region: —, present work; ----, Peach (1978); - · - · - ·, Bottcher *et al* (1973); · · · ·, dipole polarisation term ( $-\alpha_d/2r^4$ ).

An interesting result is that the potential  $V_r^1$  contains three bound states  $1s'$ ,  $2s'$  and  $2p'$ . The wavefunctions associated with those virtual states are close to the Clementi orbitals (see figure 3). In order to study the scattering by the local potential  $V_r^1(R)$ , we solved (2) by setting  $\lambda_l = 0$ . It appears that the continuum functions  $u_l(r_1)$  are orthogonal to the neon orbitals, and that the phaseshifts differ very little from the previous ones, the scattering length being modified from 0.24 to 0.26 au. This enlightens us on the part played by the orthogonality conditions, which is mainly to remove the  $2s'$  and  $2p'$  virtual core states from the solutions of (2).



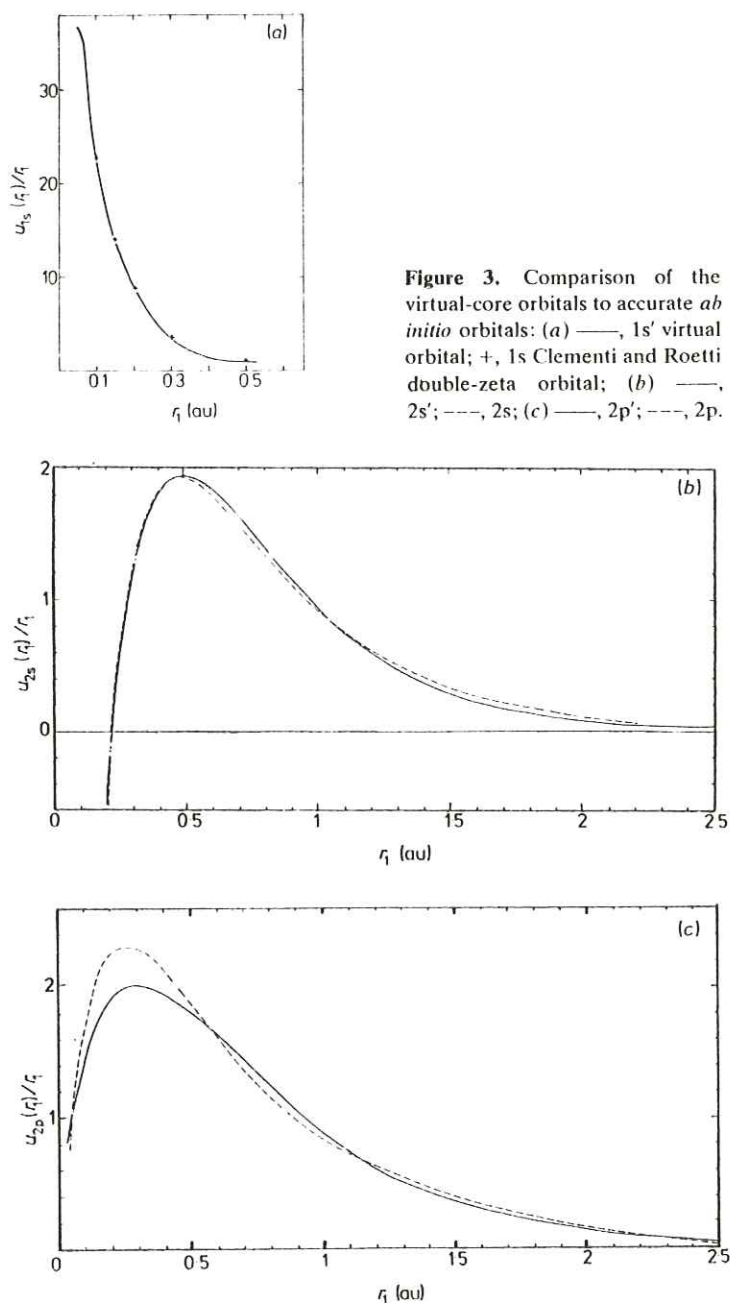


Figure 3. Comparison of the virtual-core orbitals to accurate *ab initio* orbitals: (a) —,  $1s'$  virtual orbital; +,  $1s$  Clementi and Roetti double-zeta orbital; (b) —,  $2s'$ ; ---,  $2s$ ; (c) —,  $2p'$ ; ---,  $2p$ .

## 2.2 The electron-sodium interaction $V_a(r_2)$

Klapisch (1969) has shown that the Na spectrum can be reproduced with a  $10 \text{ cm}^{-1}$  accuracy by fitting a three-parameter model potential:

$$V_a(r_2) = [(Z-1)e^{-\alpha_1 r_2} + \alpha_2 r_2 e^{-\alpha_1 r_2} + 1]/r_2 \quad (5)$$

in order to reproduce the observed optical spectrum of the sodium atom. We used the

2500 *M Philippe, F Masnou-Seeuws and P Valiron*

values  $\alpha_1 = 7.902$ ,  $\alpha_2 = 23.51$  and  $\alpha_3 = 2.688$  given by Klapisch;  $Z$  is the nuclear charge. (A  $10 \text{ cm}^{-1}$  accuracy for the sodium energy values is largely sufficient, provided the molecular energies for Na-Ne are referred to the computed sodium spectrum and not to the exact one.)

### 2.3. The three-body term $V_3(r_1, r_2)$

Besides the  $\text{Na}^+$ -Ne interaction, the  $V_3$  term takes account of the non-additivity of the electron- $\text{Na}^+$  and electron-neon interactions. This was discussed in I, and can be computed exactly only at large internuclear distances where it was shown to be:

$$V_3(r_1, r_2) = -\frac{\alpha_d}{2R^4} + \frac{\alpha_d \cos \theta}{r_1^2 R^2} \quad (6)$$

where  $\theta = (\mathbf{R}, \mathbf{r}_1)$ , see figure 1. This expression is valid only when  $r_1$  and  $R$  are large.

For small  $r_1$  (and large  $R$ ), it is necessary to introduce a cut-off function on the  $1/r_1^2$  term. For numerical convenience (see below) we took account of the fact that  $V_r(r_1)$  is equivalent to its asymptotic form  $-\alpha_d/2r_1^4$  for  $r_1 \geq 2$  au, and wrote

$$\alpha_d \cos \theta / r_1^2 R^2 \sim -2V_r(r_1)r_1^2 \cos \theta / R^2. \quad (7)$$

This cross-polarisation term thus behaves as  $20r_1 \cos \theta / R^2$  when  $r_1 \rightarrow 0$ . Of course, the molecular results should not be sensitive to the choice of this cut-off function. At shorter internuclear distances  $R$ , the (Na-Ne<sup>+</sup>) interaction no longer reduces to the  $1/R^4$  polarisation term, and we must introduce the first-order short-range core-core interaction (see I). The estimation of this term is discussed in the following section.

### 3. The short-range interaction

An exact treatment of the problem would require a model potential for the electron- $\text{NaNe}^+$  molecular ion interaction. Due to the lack of sufficiently accurate data to fit such a potential, we must restrict our model to a region where the two cores may be considered as frozen. Efremenkova *et al* (1974) have given a model for the ground state of the  $\text{NaNe}^+$  molecular ion, and shown that for distances which are large compared to the radii of the  $\text{Na}^+$  ion and Ne atom, the energy may be written:

$$U(R) = \epsilon_0(R) - (\alpha_d/2R^4) \quad R \geq 3.5 \text{ au}^\dagger. \quad (8)$$

In (8)  $\epsilon_0(R)$  is a short-range repulsive term due to the overlap of the two clouds (the short-range electrostatic interaction is negligible for  $R \geq 3.5$  au).  $\epsilon_0(R)$  is then equivalent to the first-order short-range core-core interaction introduced in I (formula (46)), and by using (8) and (1) the energy of the Na-Ne molecular system can be computed by:

$$\epsilon(R) = E(R) + \epsilon_0(R). \quad (9)$$

An analytic asymptotic expression for  $\epsilon_0(R)$  is given by Efremenkova *et al* (1974): unfortunately, it does not seem to fit the values they give for the depth and position of

<sup>†</sup> The cut-off function introduced in the electron-neon polarisation interaction (see (4)) is equal to one for  $r_1 > 3.5$  au. It appears that, in contrast to the electron-neon interaction the short-range repulsive  $\text{Na}^+$ Ne interaction is important at distances where the polarisation interaction is well represented by the  $1/R^4$  term.

the well in the  $\text{NaNe}^+ \ x^1\Sigma^+$  ground state. We found that their result could be fitted by setting  $\epsilon_0(R)$  in equation (8) equal to  $\epsilon_0^a(R)$ :

$$\epsilon_0^a(R) = 70R^{2.4132} \exp(-3.124R). \quad (10)$$

An empirical expression  $\epsilon_0^b(R)$  for the short-range  $\text{NaNe}^+$  interaction was fitted by Kita *et al* (1975) to integral scattering cross sections:

$$\epsilon_0^b(R) = 196.6 \exp(-2.709R) \quad 2.5 \leq R \leq 3.4 \text{ au.} \quad (11)$$

This is in very good agreement with *ab initio* calculations (Olsen *et al* 1979) and with the electron-gas model of Kim and Gordon (1974a, to be referred to as KGI). The delta function model of Sondergaard and Mason (1975), where empirical parameters for the rare gases have been fitted to molecular beam scattering data give:

$$\epsilon_0^c(R) = 238.6 \exp(-2.75R) \quad 1.7 \leq R \leq 4 \text{ au.} \quad (12)$$

One possibility is to extrapolate formulae (11) and (12) in the region  $R \geq 4$  au. They give equivalent results, so that an estimation of  $U(R)$  could be:

$$U(R) = 238.6 \exp(-2.75R) - \alpha_d/2R^4. \quad (13)$$

For the ground state of the  $x^1\Sigma^+$  state of  $\text{NaNe}^+$ , this leads us to estimate a well of  $492 \text{ cm}^{-1}$  located at 4.5 au (see table 2).

In contrast, the electron-gas harmonic oscillator model of Kim and Gordon (1974b, to be referred to as KGII) gives a potential with a much deeper well for  $U(R)$ . The results depend strongly upon two parameters  $N_{\text{eff}}^1$  and  $N_{\text{eff}}^2$  which can be interpreted as the effective number of electrons in the outer shell of the neon atom and the sodium

**Table 2.** Characteristics of the well in the  $x^1\Sigma$  state of the  $\text{NaHe}^+$  and  $\text{NaNe}^+$  molecular ions.

Potential curve $U(R)$	$R_0(\text{au})$ ( $U(R_0) = 0$ )	$R_m(\text{au})$ position	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) depth
<b><math>\text{NaNe}^+</math></b>			
$\epsilon_0^a - (\alpha_d/2R^4)$	(1) 4.2	4.9	352
$\epsilon_0^b - (\alpha_d/2R^4)$	(2) 3.9	4.4	492
$\epsilon_0^c - (\alpha_d/2R^4)$	(3) 3.9	4.5	491.6
Kim and Gordon	(4) 3.80	4.38	677
	(5) 3.96	4.55	580
	(6) 4.04	4.63	524
Gianturco	(7) 3.79	4.59	612
<b><math>\text{NaHe}^+</math></b>			
Kim and Gordon	(8) 3.93	4.51	314
Krauss <i>et al</i>	(9) 3.87	4.53	233

(1) Potential fitted to the results of Efremenkova *et al* (1974). These authors were taking  $\alpha_d = 2.76$  and obtained the values 4.19, 4.79 and 361 for  $R_0$ ,  $R_m$ ,  $\epsilon$ .

(2)  $\epsilon_0^b$  extrapolated from Kita *et al* (1975).

(3)  $\epsilon_0^c$  extrapolated from Sondergaard and Mason.

(4) Electron gas oscillator model of Kim and Gordon (1974b) for  $N_{\text{eff}}^1 = 8$  and  $N_{\text{eff}}^2 = 8$ .

(5)  $N_{\text{eff}}^1 = 3.93$  and  $N_{\text{eff}}^2 = 8$ .

(6)  $N_{\text{eff}}^1 = 8$  and  $N_{\text{eff}}^2 = 8$ .

(7) Similar model of Gianturco (1976).

(8) Kim and Gordon (1974b).

(9) *Ab initio* calculations of Krauss *et al* (1971).



ion. The well depth and positions obtained for different choices of the parameters  $N_{\text{eff}}$  in KGI and KGII are displayed in table 2 along with the data from a similar model by Gianturco (1976). The difference in the well depth from the determination of formula (13) can reach 40%. But this model cannot be fitted by formula (8), unless one introduces negative values for  $\epsilon_0(R)$ . In the region  $R \sim 3$  au, this potential does not compare well with the empirical determination of Kita *et al* (1975); it looks too attractive at larger internuclear distances. Kim and Gordon mention a general tendency of their calculations to overestimate the attractive part of the potential in the well region. In the similar system  $\text{NaHe}^+$ , the well in the KGII model is nearly 50% deeper than in the *ab initio* calculations of Krauss *et al* (1971).

We thus decided to use the crude estimation for  $U(R)$  given by formula (13) and to estimate the 'error bar' by considering the KGII results (with the choice  $N_{\text{eff}}^1 = 3.93$ ,  $N_{\text{eff}}^2 = 8$  in which case the full potential curve is available).

## 4. Results

### 4.1. The molecular calculations

The calculations were performed by using a basis of generalised Slater orbitals in prolate spheroidal coordinates, according to the method described in I. The model potentials  $V_a(r_2)$  and  $V_r(r_1)$  were expressed as a sum of Slater-type functions, using a fitting code written by P Valiron, making sure that the fitted potential  $V_r(r_1)$  gave exactly the same phaseshifts as the analytical one. The expansion for the three-body term (formula (7)) was then straightforward.

The basis contains a set of Slater atomic orbitals on both centres. The flexibility was increased so as to represent the energies of the sodium atom up to the 5s level with a stability of  $5 \times 10^{-6}$  au. A basis on the neon centre enables representation of the virtual core state  $1s'$  and generation of the double-zeta Clementi orbitals for the 2s and 2p states. The basis set and convergence tests are given by Philippe (1978) and summarised in table 3. At large internuclear distances, the basis set becomes ill-conditioned, giving rise to numerical instabilities.

### 4.2. Result for the $x^2\Sigma$ state. Precision of the method

The molecular curve obtained for the  $x^2\Sigma$  state is given in figure 4. The well takes place at 10 au. At this distance, the short-range correction  $\epsilon_0(R)$  is negligible, so that this calculation is a test of the precision of the method. We obtain a well depth of  $\epsilon = 7.8 \text{ cm}^{-1}$ , located at  $r_m = 10$  au, in excellent agreement with the values ( $\epsilon = 8.1 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_m = 10.0 \pm 0.2$  au) deduced from the laser study of the vibration-rotation spectrum of the  $\text{NaNe}$  molecule performed by Ahmad-Bitar *et al* (1977). Pascale and Vandeplanque (1974) obtained a curve that is very different ( $\epsilon = 1.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_m = 13.13$  au). The result obtained by Malvern and Peach (1977) is closer to ours ( $\epsilon = 17.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_m = 10$  au) but is too attractive. This result is surprising at first as their electron-neon potential looks more repulsive than ours in any case. The explanation could lie in their expression for the three-body interaction which, besides a dipole term similar to ours and behaving as  $25r_1 \cos \theta/R^2$  when  $r_1 \rightarrow 0$ , involves a  $1/R^3 r_1^3$  attractive term containing the dynamic polarisability which was later recognised as unjustified (Malvern 1978).

Table 3. Energies for the states of the sodium atom<sup>a</sup>.

Levels	Experiment <sup>b</sup>	Spherical basis <sup>c</sup>	Spheroidal basis <sup>e</sup>		
			$\lambda = 0, R = 15^d$	$\lambda = 1, R = 15^e$	$\lambda = 2, R = 10^f$
1s'		-55.39081	-55.390627		
2s'		-4.353329	-4.353324		
2p'		-2.479231	-2.479153	-2.479231	
3s	-0.377717	-0.37766204	-0.37766203		
3p	-0.223096	-0.22302824	-0.22302775	-0.22302824	
4s	-0.143158	-0.14333270	-0.14333270		
3d	-0.111874	-0.11195439	-0.11195383	-0.11195360	-0.11195445
4p	-0.101888	-0.10204001	-0.10203994	-0.10204002	
5s	-0.07517	-0.07525323	-0.07525320		

<sup>a</sup> Equation (1) was solved by setting  $V_r(r_1) = V_3(r_1, r_2) = 0$  and by using expression (5) for  $V_a(r_2)$ . The energies are expressed in Rydbergs.

<sup>b</sup> Taken from Moore (1949).

<sup>c</sup> 21 Slater orbitals on the Na centre.

<sup>d</sup> 119 generalised Slater orbitals on Na and Ne centres.

<sup>e</sup> 67 generalised Slater orbitals on Na and Ne centres.

<sup>f</sup> 34 generalised Slater orbitals on Na and Ne centres.

<sup>g</sup>  $\lambda$  is the projection of the angular momentum on the internuclear axis.

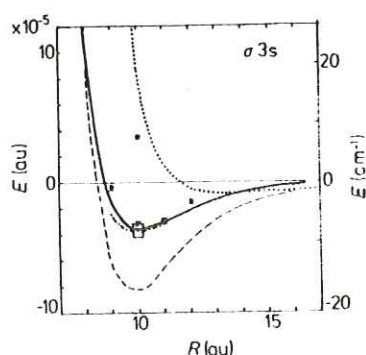


Figure 4.  $x^2\Sigma$  molecular curve. —, present calculation;  $\times$ , values computed with a purely local potential; +, values computed with an electron-neon potential fitted on a scattering length  $a_0 = 0.35$ . - - -, Malvern and Peach (pseudopotential calculations);  $\blacksquare$ , Bottcher (1976) (local model potential);  $\cdots$ , Pascale and Vandepianque (pseudopotential calculations); - · -, experimental determination of Ahmad-Bitar *et al.*: the error bar is indicated by a square.

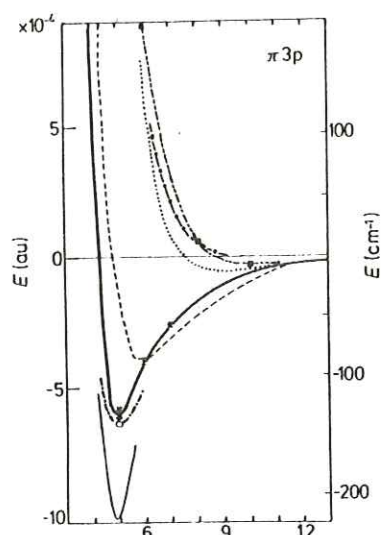
However, in contrast with the pseudopotential calculations, our results do not reproduce the correct  $C_6/R^6$  behaviour at large internuclear distances: this is due to numerical instabilities for  $R > 14$  au, and an atomic basis is certainly far more convenient at such distances.

The electron-neon potential  $V_r(r_1)$  being fitted to scattering data, it is important to check the sensitivity of the molecular results to the value adopted for the scattering length  $a_0$ : using  $V_r^2(r_1)(a_0 = 0.35)$ , see § 2.1.3 and table 1), we obtain a well at 10 au that is  $6.95 \text{ cm}^{-1}$  deep instead of  $7.8 \text{ cm}^{-1}$ . The same conclusion will be obtained for the

excited curves. As the value  $a_0 = 0.35$  is largely outside the experimental error bar on the scattering length we may conclude that the molecular results are not affected by the uncertainty in the scattering data †.

#### 4.3. Results for the $\Lambda^2\Pi$ state: influence of the short-range interaction

The  $\Lambda^2\Pi$  state (see figure 5) has a deeper well, located around 5 au, and essentially due to the well in the  $\text{NaNe}^+ \times ^1\Sigma$  potential curve (the curve  $E(R)$  is attractive in this region). Obviously, the depth of this well will depend strongly on our estimation of the repulsive energy  $\epsilon_0(R)$ . The different results are displayed on table 4: the estimations



**Figure 5.**  $\Lambda^2\Pi$  molecular curve. Same caption as figure 4. —, present work. Bold full curve: taking for the core-core repulsion the expression of Sondergaard and Mason. Full curve: taking for the  $(\text{Na-Ne})^+ \times ^1\Sigma$  energy the results of Kim and Gordon (1974b). —●—, curve computed by neglecting the tensorial character of the three-body term and assuming  $\alpha_d \cos \theta / r^2 R^2 \sim \alpha_d / R^4$ .

**Table 4.** Well in the  $\Lambda^2\Pi$  molecular state for different choices of the short-range core-core interaction.

NaNe <sup>+</sup> energy	Depth $\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> )	Position $r_m$ (au)	$\sigma$ (au)
$\epsilon_0^b(R) - (\alpha_d/2R^4)^a$	132	5.0	4.3
$\epsilon_0^a(R) - (\alpha_d/2R^4)^a$	132	5.0	4.3
Kim and Gordon (KGII) <sup>a</sup>	220	4.8	4.3
Experiment <sup>b</sup>	140 ± 3	5.1 ± 0.1	

<sup>a</sup> see table 2.

<sup>b</sup> Ahmad-Bitar *et al* (1977).

† Of course, as was already discussed by Hanssen *et al* (1979), the results would be sensitive to the use of a different value for  $\alpha_d$ .



$\epsilon_0^b(R)$  and  $\epsilon_0^c(R)$  give a well that is slightly less deep than the experimental value, whereas the estimation of KGII gives a well that is much too attractive.

Both the model-potential calculations of Bottcher (1976) and the pseudopotential calculations (Pascale and Vandephanque 1974, Malvern and Peach 1977), provide an  $\Lambda^2\Pi$  potential curve that is much more repulsive. The explanation in the latter case is likely to be that the local model potential fitted on s-wave scattering data is too repulsive for  $\pi$  states but this conclusion cannot be firmly established unless the same values for the core-core interaction and the three-body term are used in both calculations.

It is important for the accuracy of the  $\Lambda^2\Pi$  potential curve to give a correct estimate of the three-body term  $V_3(r_1, r_2)$ . To illustrate this fact, we computed a potential curve with the assumption  $\alpha_d \cos \theta / r_1^2 R^2 \sim \alpha_d / R^4$  in equation (6), so that we neglected the tensorial character of  $V_3$ . The curve  $E(R)$  became repulsive, and the well in the  $\Lambda^2\Pi$  curve disappeared.

#### 4.4. Results for the $B^2\Sigma$ and excited states

The  $B^2\Sigma$  curve is given in figure 6 where it is compared with previous determinations. Also given in figure 7 are our results for the  $\delta 3p$ ,  $\sigma 4s$ ,  $\pi 3d$ ,  $\sigma 4p$ ,  $\pi 4p$ ,  $\sigma 5s$ , obtained using expression (11) for the short-range potential  $\epsilon_0(R)$ . The most striking result is

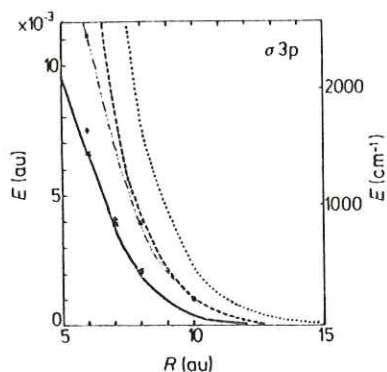


Figure 6.  $B^2\Sigma$  molecular curve. Same caption as figures 4 and 5.

that all states except  $\sigma 3p$  and  $\sigma 4p$  present a well, located in the 4–5 au region, which is obviously linked to the well in the  $\text{NaNe}^+ \times ^1\Sigma$  molecular curve, and is deeper than that for the  $\Lambda^2\Pi$  state (200–400  $\text{cm}^{-1}$ ). The lower  $\Sigma$  states are repulsive because the long-range attractive forces between  $\text{Na}^+$  and Ne are cancelled through the strong probability of electron presence on the internuclear axis between the two centres (see equation (6)). This effect disappears when going to highly excited  $\Sigma$  states, and the intermediate  $\sigma 4s$ ,  $\sigma 3d$  and  $\sigma 4p$  states present a bump at large internuclear distances ( $R \sim 10$  au) and a well at smaller distances, which should lead to interesting effects in a collision problem. Any experimental result on the position of these maxima would be a good test of our method. Moreover, the  $\Delta$  states, which are repulsive in pseudopotential calculations using an  $l$ -independent potential, present an important well in our calculations: this is the most striking difference between the results of the two methods, and ought to be confirmed by experimental results.

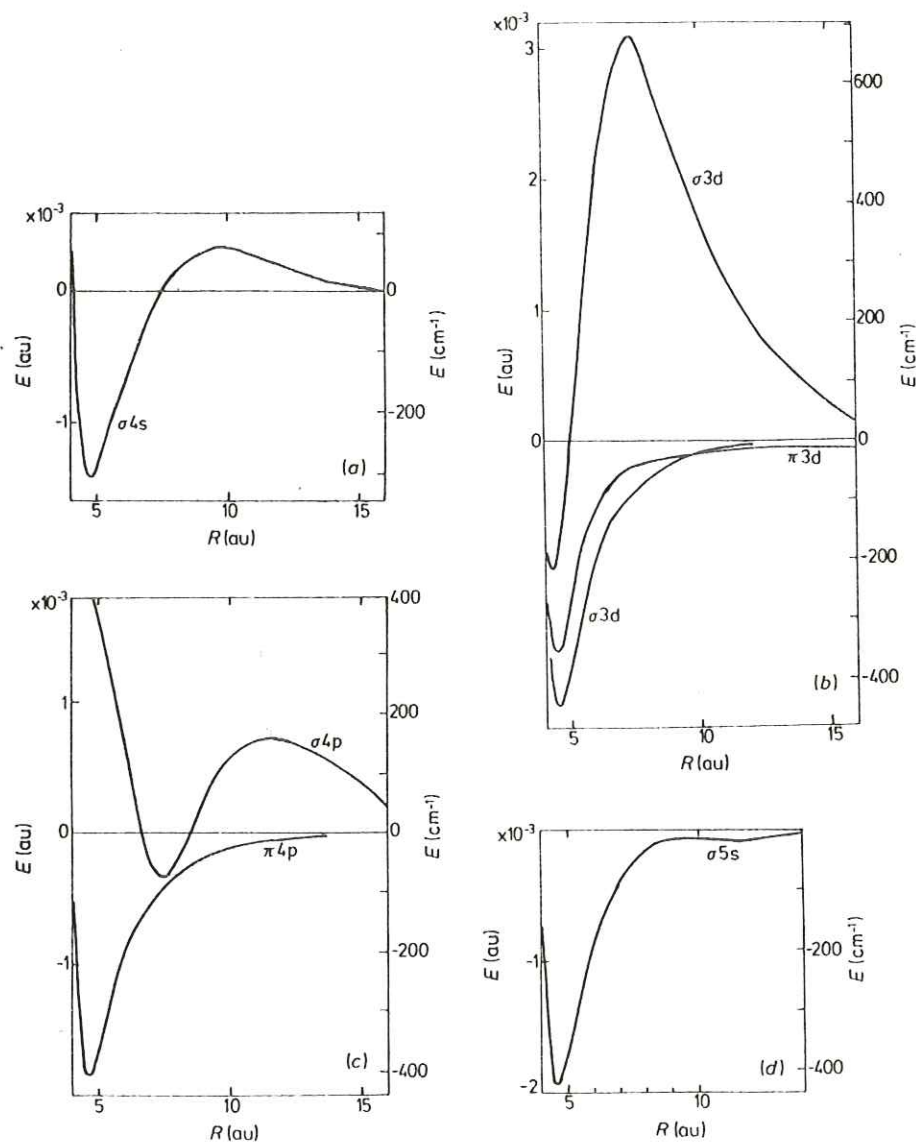


Figure 7. Present results for the excited states of the Na-Ne molecular system.

#### 4.5. Discussion of the influence of the orthogonality condition to the neon orbitals

We have seen that the electron-neon interaction could well be represented by the local potential  $V_r^1(r_1)$ . If we solve equation (1) using this model potential, the virtual-core states  $2s'$  and  $2p'$  appear as unphysical solutions besides the  $1s'$  state. The energies are  $-28.7$ ,  $-1.55$  and  $-0.48$  au for the  $1s'$ ,  $2s'$  and  $2p'$  states respectively, that is, deeper than the bound states we found in the potential of Bottcher *et al* (1973)<sup>†</sup> ( $-28.5$ ,  $-0.75$

<sup>†</sup> We computed the potential of Bottcher *et al* by using double-zeta Clementi orbitals for the estimation of the short-range  $V_{\text{HF}}$  term. We later learned that these authors were using four-zeta orbitals, but the results are not significantly modified.

and  $-0.025$  au) and much deeper than the  $3s(-0.19$  au) and  $3p(-0.11$  au) states of the sodium atom. The virtual-core states become polarised when the internuclear distance  $R$  decreases, their energy being lowered as  $-1/R$ , so that they keep well separated from the physical solutions. Anyhow, except for the  $1s'$  state, the corresponding wavefunction is distorted when  $R$  decreases, so that the orthogonality to the neon  $2s$  and  $2p$  orbitals is not satisfied to any great accuracy. The molecular energies for the  $x^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma$  states computed by using this local potential are displayed in figures 4, 5 and 6 for some values of  $R$ . The results appear to be not very different from the 'exact' ones: at 10 au, the well in the  $x^2\Sigma$  state is shifted from  $7.8$  to  $7.1$   $\text{cm}^{-1}$ , whereas at 5 au, due to the distortion in the virtual-core orbitals, the  $A^2\Pi$  energy is raised by  $5$   $\text{cm}^{-1}$ . *It appears then that as our local potential contains bound states that are deep enough, the use of an explicit orthogonality condition is not essential for Na-Ne molecular calculations.* However, *it is essential* in the cases where the energies of the virtual-core states are not well separated from the energies of the physical states. For instance, if a potential similar to the one proposed by Bottcher *et al* is used in Na-Ne calculations, the  $2p'$  state has an energy varying as  $0.025 - (1/R)$  when  $R$  decreases, resulting in an unphysical avoided crossing around 11 au with the  $3p$  state. The same difficulty would appear if our potential was used for H-Ne calculations.

### 5. Comparison with experimental results

A critical test for the accuracy of our calculations is provided by the laser spectroscopy determination of the well in the  $x^2\Sigma$  and  $A^2\Pi$  potential curves (Ahmad-Bitar *et al* 1977). We have just seen that the agreement is excellent.

A complementary test, which is not limited to the well region, and checks the  $B^2\Sigma$  state as well, lies in the measurements of York *et al* (1975) on the far wing spectrum of the sodium resonance line perturbed by neon. They found a profile that is independent of pressure. We computed the profile in the infinite pressure limit within the framework of the quasi-static theory: the emission of a photon of wavenumber  $k$  is then attributed to a vertical transition at an internuclear distance  $R$  between the excited state  $A^2\Pi$  (red wing) or  $B^2\Sigma$  (blue wing) and the ground state  $x^2\Sigma$ , and the intensity  $I_\infty(k)$  can be computed by

$$I_\infty(k) = \frac{g_M}{6} \left( \frac{k}{k_0} \right)^4 \frac{S_\infty}{|dk/dR|} \quad (14)$$

where  $S_\infty = 4\pi R^2 \exp(-V_e/KT)$ ,  $V_e$  is the potential of the molecular excited state and  $g_M$  its statistical weight (4 or 2),  $K$  is the Boltzmann constant,  $T$  the temperature (402 K),  $k_0$  the wavenumber for the line centre. The results are displayed in figure 8. The part of the blue wing due to  $B^2\Sigma-x^2\Sigma$  transitions for  $R$  varying from 6 to 10 au seems in excellent agreement with the experimental profile. The energy separation between the similar curves computed by Malvern and Peach being larger, the same region of the profile must be due to transitions occurring at larger  $R$  (7.75-11 au), where the slope of the  $B^2\Sigma$  curve is smaller, resulting in a larger intensity ( $S_\infty$  is not very different in the two calculations).

More delicate is the interpretation of the red-wing profile. The  $A^2\Pi-x^2\Sigma$  transitions corresponding to a shift from  $-100$  to  $-2000$   $\text{cm}^{-1}$  occur for  $R$  varying from 7.5 to 4 au. Agreement with the measured profile is good for a  $-100$   $\text{cm}^{-1}$  to  $-500$   $\text{cm}^{-1}$  shift, that is for  $R > 6$  au. The shoulder around  $\Delta k = -1000$   $\text{cm}^{-1}$  is due to the well in



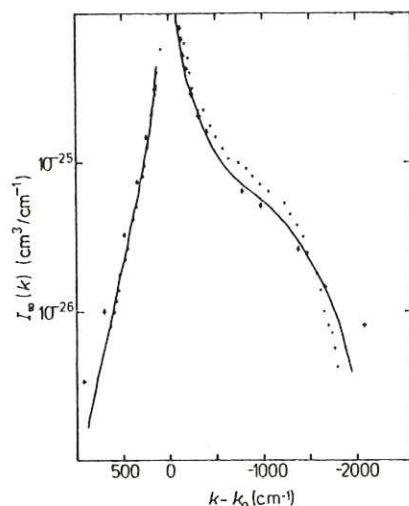


Figure 8. Profile of the far wings of the sodium D line perturbed by neon: . . . , measured by York *et al*; —, computed using the present potential curves in the framework of the quasi-static approximation; + + + +, computed using the pseudopotential results of Malvern and Peach (1977).

the  $A^2\Pi$  curve at 5 au. It appears less pronounced when the potential curves of Malvern and Peach are used. There is no obvious reason why it should be more pronounced in the experimental results (the computed profile is not affected by the uncertainty in the core-core term, which is the same for the  $x^2\Sigma$  and  $A^2\Pi$  states). Going further into the wing, we see that the slope of the experimental profile is larger than for the computed one, which can be due to a lack of precision of our short-range potential, to experimental uncertainties, as well as to a failure of the quasi-static theory (Herman and Sando 1978). A similar result was obtained by Hanssen *et al* for the case of Na perturbed by He. Anyhow, in the latter case, the short-range model potential did compare well with *ab initio* calculations; further investigation of this problem seems necessary. We may conclude that, if, at the present time, laser spectroscopy measurements provide an accurate check of the potentials in a very localised region, the mere comparison of the calculated quasi-static profile with the experimental result would not permit the choice between the  $A^2\Pi$  potential curves computed by Malvern and Peach and by us.

A blue satellite, due to a maximum in the  $x^2\Sigma$ - $B^2\Sigma$  energy difference at 5 au, is to be expected at  $1224\text{ cm}^{-1}$ , which is to be compared with the experimental determination of  $1058\text{ cm}^{-1}$  of Ch'en and Wilson (1961). For the blue satellite the pseudopotential results would yield a position of  $3695\text{ cm}^{-1}$  (Malvern and Peach 1977) and  $4104\text{ cm}^{-1}$  (Pascale and Vandeplanque 1974).

## 6. Conclusion

The model-potential method was first developed for cases where very accurate experimental atomic data were available (such as the optical spectrum of the alkali atoms). We have shown that the uncertain precision of the electron-neon scattering data does not affect the molecular results for NaNe, and that accurate results can be

obtained for internuclear distances  $R > 5$  au. Our calculations agree up to a  $1 \text{ cm}^{-1}$  precision with the laser spectroscopy measurements of the MIT group, and we can reproduce very well the measurements of the JILA group concerning the blue wing and the region  $-100 > \Delta k > -500 \text{ cm}^{-1}$  of the red wing of the Na resonance line perturbed by Ne.

In the region  $R < 5$  au, the accuracy of our method is limited by the failings of a one-electron-two-core model and the lack, at the present time<sup>†</sup>, of an accurate estimation of the core-core repulsion and the three-body term. Nevertheless, the well in the  $A^2\Pi$  potential curves differs very little from the spectroscopic determination ( $132 \text{ cm}^{-1}$  instead of  $140 \text{ cm}^{-1}$ ), and the 20% discrepancy with the experimental profile in the region  $\Delta k < -500 \text{ cm}^{-1}$  is probably not due to some inaccuracy in the potentials.

Some paradox apparently lies in the fact that although we claimed in the introduction that a non-local term had to be introduced in the electron-neon interaction, we finally found a local potential which would give results which were not so accurate but still satisfactory. The explanation is straightforward. Previous calculations of Bottcher *et al* (1973) used a more attractive long-range potential, which contained a loosely bound virtual-core state which crossed the physical states (Philippe 1978). In contrast, the virtual core states in our potential stay deeper than any physical state and cause no trouble in Na-Ne molecular calculations. Nevertheless, we must insist that our local potential was not determined independently from the orthogonality condition, and that it was not obvious that the wavefunctions corresponding to the bound states would be close to the Clementi orbitals, as was illustrated in figure 3. Moreover, even our local model potential would be inadequate for a treatment of the H-Ne system, where a spurious avoided curve crossing would appear between the unphysical state correlated to the  $2s'$  neon-core orbital and the physical molecular state correlated to  $1sH$ .

As a general conclusion, we may say that accurate results have been obtained for H-He (Valiron *et al* 1978), Na-He (Hanssen *et al* 1979), and, in the present work, Na-Ne  $x^2\Sigma$ ,  $b^2\Sigma$  and  $A^2\Pi$  molecular curves. Since they were obtained with little computational effort, and since, in contrast with *ab initio* methods, many excited states can be computed at the same time, the model-potential method appears very promising for the investigation of alkali-rare-gas systems.

### Acknowledgments

The authors are grateful to Professor R McCarroll and Dr M Aymar for helpful discussions. They wish to thank Drs A Malvern and G Peach for sending detailed results before publication.

### References

- Ahmad-Bitar R, Lapatovich W P, Pritchard D E and Renhorn I 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1657-60  
 Baylis W E 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 2665-79  
 Blum K and Burke P G 1975 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **8** L410-3  
 Bottcher C 1976 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **9** 3099-114

<sup>†</sup> Gatland *et al* (1977) have shown that their measurements of the mobility of  $\text{Na}^+$  ions in a Ne gas, which are very sensitive to the features of the well in the  $(\text{NaNe})^+ x^1\Sigma$  state, can be reproduced well by unpublished calculations of Waldmann and Gordon.



2510 *M Philippe, F Masnou-Seeuws and P Valiron*

- Bottcher C and Dalgarno A 1974 *Proc. R. Soc. A* **340** 187-98  
 Bottcher C, Dalgarno A and Wright E L 1973 *Phys. Rev. A* **7** 1606-9  
 Carter G M, Pritchard D E, Kaplan M and Ducas T W 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 1144-7  
 Ch'en S Y and Wilson R A 1961 *J. Physica, Utrecht* **27** 497  
 Clementi E and Roetti C 1974 *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14** 177  
 Dalgarno A, Drake G W F and Victor G A 1968 *Phys. Rev.* **176** 194-7  
 Dalgarno A and Kingston A E 1960 *Proc. R. Soc. A* **259** 424-9  
 Efremenkova L Ya, Radsig A A and Smirnov B M 1974 *Opt. Spectrosc.* **36** 35-8 (*Opt. Spectrosc.* **36** 61-8)  
 Elbel M and Schneider W 1971 *Z. Phys.* **241** 244-57  
 Gatland I R, Viehland L A and Mason E A 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 537-41  
 Gianturco F A 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 1973-6  
 Hanssen J, McCarroll R and Valiron P 1979 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **12** 899-908  
 Herman P S and Sando K M 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 1153-60  
 James F and Roos M 1975 *Comput. Phys. Commun.* **10** 343-67  
 Kim Y S and Gordon R G 1974a *J. Chem. Phys.* **60** 4323-31  
 — 1974b *J. Chem. Phys.* **61** 1-16  
 Kita S, Noda K and Inouye H 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 4930-2  
 Klapisch M 1969 *Thesis* Université de Paris-Sud, Orsay  
 Krauss M, Maldonado P and Wahl A C 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 4944-53  
 Lahiri J and Mukherji A 1967 *Phys. Rev.* **153** 386-7  
 Malvern A R 1978 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **5** 831-45  
 Malvern A R and Peach G 1977 *Proc. 10th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Paris: Commissariat à l'Energie Atomique) Abstracts pp 230-1  
 Masnou-Seeuws F, Philippe M and Valiron P 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 395-8  
 McConkey J W and Preston J A 1973 *Proc. 8th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Belgrade: Institute of Physics) p 273  
 Moore C E 1949 *Atomic Energy Levels* NBS Circular No 467 vol 1 (Washington DC: US Govt Printing Office)  
 Naccache P F and McDowell M R C 1974 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **7** 2203-22  
 Nikitin E E 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 744-50  
 O'Malley J F 1963 *Phys. Rev.* **130** 1020-9  
 Olsen J, Barat M, Courbin-Gaussorgues C, Sidis V, Andersen N, Russek A, Andersen T, Pommier J and Agusti J 1979 *Phys. Rev. A* in press  
 Pâscaie J and Vandepianque J 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 2278-89  
 Peach G 1978 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11** 2107-29  
 Philippe M 1978 *Thesis* Université de Paris-Sud, Orsay  
 Pitre J and Krause L 1967 *Can. J. Phys.* **45** 2671-81  
 Reeh H 1960 *Z. Naturf.* **15** 377-97  
 Sanche L and Schulz G J 1972 *Phys. Rev. A* **5** 1672-83  
 Saxon R P 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 1539-40  
 Sol C, Devos F and Gauthier J C 1975 *Phys. Rev. A* **12** 502-7  
 Sondergaard N A and Mason E A 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 1299-302  
 Thompson D G 1971 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **4** 468-82  
 Valiron P, Gayet R, McCarroll R, Masnou-Seeuws F and Philippe M 1979 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **12** 53-68  
 Werner H J and Meyer W 1976 *Phys. Rev. A* **13** 13-6  
 Williams J F and Crowe A 1975 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **8** 2233-48  
 York G, Scheps R and Gallagher A 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1052-64



## II.6 - Précision des calculs de structure moléculaire

Les erreurs introduites dans ces calculs modèles ont deux origines distinctes. D'une part, il y a des erreurs d'origine physique liées au remplacement du hamiltonien électronique exact par un hamiltonien modèle à un seul électron, et d'autre part, il y a les erreurs liées à la résolution numérique du hamiltonien modèle. Ces erreurs numériques sont les plus petites, j'en parlerai donc en premier lieu.

### a) Précision de la résolution du hamiltonien modèle

La résolution du hamiltonien modèle est effectuée variationnellement en décomposant la fonction d'onde électronique sur une base en coordonnées elliptiques ( $\lambda$ ,  $\mu$ ). Afin d'assurer une très grande flexibilité à la fonction d'onde, notamment du point de vue de sa polarisation éventuelle j'ai pris comme vecteurs de base des orbitales sphéroïdales de type Slater, sans imposer de contraintes sur les coefficients des polynomes en  $\lambda$  et  $\mu$ . Une telle base possède plus de degrés de liberté qu'une base de Slater atomique. A titre d'exemple, la description exacte des  $n$  états  $\Sigma$  hydrogénoïdes de nombre quantique principal  $n$  nécessite  $n$  orbitales de Slater atomiques et  $n^2$  orbitales de Slater sphéroïdales.

En pratique, cette base permet d'obtenir une précision considérable dans la résolution du hamiltonien modèle pourvu qu'elle soit assez vaste et correctement optimisée. Le choix des vecteurs de base reste toujours un problème de savoir-faire, comme pour les méthodes ab-initio des chimistes quantiques, mais il est plus facile car le nombre de vecteurs est moins sévèrement limité.

Par exemple, l'énergie de polarisation de H par  $H^+$  est obtenue à quelques pour cent près avec cinq vecteurs de base seulement sur l'hydrogène (voir table I) et les premiers niveaux d'énergie du système  $H-He^{+2}$  sont obtenus à  $10^{-7}$  près avec une vingtaine de vecteurs de base sur chaque centre pour des distances internucléaires variées.

Lors d'un calcul sur un système moléculaire plus complexe, il faut prendre garde aux points suivants :

- Le potentiel modèle n'est plus coulombien. Afin de permettre un calcul analytique des éléments de matrice des différents opérateurs, ce potentiel doit être décomposé sur une base de fonctions de la forme  $r^k \cdot e^{-\alpha r}$ . La décomposition des termes de polarisation de He ou Ne (de la forme  $r^{-4}$  et  $r^{-6}$ ) nécessite un peu de soin, mais j'ai obtenu en pratique une précision meilleure que  $10^{-4}$  en valeur relative dans la gamme  $r = 0 - 1\ 000 a_0$  avec une quarantaine de fonctions de base (l'algorithme original figure dans ma thèse de 3e cycle).
- Les potentiels modèles atomiques introduits dans le hamiltonien modèle moléculaire sont constamment attractifs et possèdent des états liés profonds 1s, 2s, 2p, etc. Quand on cherche à décrire l'interaction avec un ion lourd tel que  $Si^{+2}$ , il apparaît donc 4 états "virtuels" 1s, 2s, 2p et 3s qui remplissent le coeur  $Si^{+2}$ . Ces états permettent d'obtenir la symétrie correcte de la fonction d'onde moléculaire avec un potentiel modèle local, mais la base doit contenir de nombreux vecteurs pour permettre leur description précise faute de quoi les états de valence qui nous intéressent ne pourraient pas être obtenus variationnellement. La description de l'interaction avec des ions très lourds est donc coûteuse en vecteurs de base même si on est seulement intéressé à décrire l'état fondamental de l'électron de valence.
- Il est nécessaire de faire appel à un nombre élevé de vecteurs de base pour décrire des états très excités en raison de la dépendance théorique en  $n^2$  ci-dessus. Certains vecteurs de base peuvent cependant être supprimés car les exposants des états très excités varient lentement avec  $(n\ell)$ . Une centaine de vecteurs environ est nécessaire pour décrire des états de nombre quantique  $n$  inférieur ou égal à 5. La manière d'opérer ces "économies" de vecteurs est décrite dans la thèse de 3e cycle de J. Hanssen.
- Enfin la base en coordonnées elliptiques devient de plus en plus mal conditionnée quand la distance internucléaire augmente. Typiquement au-delà de 15 ou 20  $a_0$  la précision des calculs est altérée par l'importance croissante des erreurs d'arrondi, même pour des calculs en double

précision avec 15 ou 16 chiffres décimaux. Pour l'étude de systèmes moléculaires neutres il est donc difficile de fournir le comportement asymptotique des forces de Van der Waals dans les états excités, car souvent il n'est atteint qu'à très longue distance ( $50 a_0$  parfois).

Pour tous les systèmes que j'ai étudiés, ces difficultés n'ont jamais posé de problèmes trop sérieux, et une excellente précision a été obtenue dans tous les cas. Typiquement, les énergies sont calculées à mieux que  $1 \text{ cm}^{-1}$  et les éléments de matrice des opérateurs (moment dipolaire, couplage radial ou rotationnel) sont obtenus avec une précision en valeur relative d'au moins  $10^{-3}$  (les tests sur les opérateurs sont décrits dans le chapitre III). Les erreurs introduites dans la résolution du hamiltonien modèle peuvent donc être tenues pour négligeables dans la pratique.

#### b) Validité du hamiltonien modèle

L'erreur introduite en remplaçant le hamiltonien électronique "tous électrons" par le hamiltonien modèle est difficile à évaluer a priori, dans la mesure où le hamiltonien modèle est obtenu de manière semi-empirique et non pas via la suppression de certains termes dans les équations exactes, dont la contribution pourrait être estimée théoriquement. Pour se faire une idée de la précision réellement obtenue, il faut donc faire appel conjointement à des tests d'auto-cohérence de la méthode et aux mesures expérimentales.

#### - Auto-cohérence du hamiltonien modèle

En premier lieu, les potentiels-modèles décrivant l'interaction de l'électron avec chacun des coeurs A ou B ont été déterminés semi-empiriquement de manière à décrire aussi bien que possible les données expérimentales dont on dispose sur les systèmes atomiques ( $A, e^-$ ) et ( $B, e^-$ ). La précision obtenue donne une idée de la validité des potentiels-modèles en question. Pour que ce test soit significatif,



il faut prendre garde que le nombre de paramètres empiriques ajustables dans un potentiel-modèle donné reste toujours sensiblement inférieur au nombre de données expérimentales à reproduire.

Nous nous sommes toujours limités à un nombre de paramètres très réduit (au plus 3 ou 4), et nous avons déterminé la forme fonctionnelle des potentiels-modèles à partir de considérations physiques très générales. Ces précautions permettent d'espérer que la précision obtenue avec le potentiel-modèle optimisé dans la symétrie sphérique se conserve dans le cadre du calcul moléculaire.

L'interaction électron-gaz rare a été ajustée avec un ou deux paramètres seulement par référence à des déphasages expérimentaux dans des expériences de diffusion électronique à basse énergie. L'introduction d'une condition explicite d'orthogonalisation de la fonction d'onde électronique de valence aux orbitales internes de l'hélium ou du néon nous a permis d'obtenir la limite correcte des déphasages à énergie nulle, et de reproduire les déphasages expérimentaux pour les ondes s, p et d à 10 % ou mieux jusqu'à une dizaine d'eV. L'interaction électron-gaz rare est donc décrite avec précision dans une gamme d'énergies typique des énergies de valence de l'alcalin (voir discussion dans les articles précédents).

L'interaction électron-ion pose moins de problème pour tous les ions à couches fermées, une précision de l'ordre de  $10 \text{ cm}^{-1}$  sur les énergies atomiques des états de valence est obtenue sans difficulté avec des potentiels-modèles très simples (voir table II).

Enfin nous nous sommes toujours assurés que nos résultats étaient insensibles au choix arbitraire de la forme fonctionnelle des potentiels-modèles. Ce test est de loin le plus spectaculaire, on peut constater que les énergies moléculaires des systèmes alcalin-gaz rare varient de moins de  $1 \text{ cm}^{-1}$  quand la forme des potentiels-modèles utilisés est radicalement modifiée.

- Comparaison à l'expérience

Nos potentiels théoriques sont en excellent accord avec de nombreux résultats expérimentaux, et la précision obtenue pour les surfaces de potentiel à moyenne et longue distance internucléaire est de l'ordre de 1 à  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Une telle précision, quasiment "spectroscopique", est du même ordre de grandeur que la précision obtenue dans les tests "d'auto-cohérence", précédemment décrits. Il apparaît donc que, dans ce domaine de distances internucléaires, le hamiltonien modèle moléculaire n'introduit pas d'erreurs systématiques notables en supplément des erreurs introduites par les potentiels-modèles atomiques.

Ces comparaisons, abondamment détaillées dans les articles précédents, montrent ainsi l'intérêt considérable que présente notre méthode pour l'étude des systèmes où un seul électron est actif au cours de la collision, et garantissent que la précision imposée par le "cahier des charges" du paragraphe II.1 est largement atteinte.

Maintenant que les applications astrophysiques de notre méthode de potentiel-modèle (voir chapitre III), sont ainsi justifiées, je vais tenter une analyse critique pour montrer que nous avons peut être laissé subsister quelques incohérences dans notre analyse.

Le système H - He permet un test très fin de l'interaction  $e^-$  - He. La courbe de potentiel de l'état fondamental présente un puits de potentiel particulièrement faible (environ  $0.5 \text{ meV}$  à  $7 a_0$ ) résultant de la compensation accidentelle entre l'interaction de Van der Waals, qui est très réduite pour ce système, et la polarisation dynamique de He, qui de ce fait n'est plus négligeable.

La diffusion d'un faisceau subsonique de H ou D par He fait l'objet dans ce potentiel d'un effet Ramsauer-Townsend, rendant possible une détermination expérimentale très précise de la profondeur du puits de potentiel. L'excellent accord obtenu avec les résultats expérimentaux de Toennies et al. (1976) nous garantit une précision meilleure que  $1 \text{ cm}^{-1}$  dans la région du puits.

L'étude des systèmes Na - He et Na - Ne pose un problème supplémentaire. En effet, pour certains états excités ( $\pi 3p$  notamment) la probabilité de présence de l'électron de valence au voisinage de l'axe internucléaire est très faible et le potentiel-modèle moléculaire est dominé par la polarisation de l'hélium par l'ion  $\text{Na}^+$  jusqu'à des distances d'approche très faibles.

A ces distances, l'interaction répulsive d'échange entre le coeur alcalin et le gaz rare n'est plus négligeable. Cette interaction n'est pas fournie par la méthode de potentiel-modèle, mais elle peut être estimée indépendamment, en particulier à partir du calcul ab-initio de l'état fondamental du système  $\text{Na}^+ - \text{He}$  ou  $\text{Na}^+ - \text{Ne}$ . Cette estimation est cependant délicate, notamment le potentiel  $\text{Na}^+ - \text{Ne}$  est controversé.

Ce terme d'échange définit alors la position de la barrière répulsive à courte distance, et par la suite la position (environ  $5 a_0$ ) et la profondeur du puits de potentiel dans l'état  $\pi 3p$ .

Notre détermination du puits de potentiel dans l'état  $\pi 3p$ , notamment pour le système Na - Ne, est donc fortement dépendante de l'estimation choisie pour le terme répulsif coeur-gaz rare (ce point est abondamment discuté dans une revue récente de Düren, 1980).

Comme notre méthode est en principe plus précise pour les états excités, on s'attend à ce que la comparaison de nos résultats aux expériences spectroscopiques les plus précises (notamment l'étude spectroscopique des états moléculaires liés de Na-Ne par Ahmad Bitar et al. 1977) permette de déterminer l'interaction  $\text{Na}^+ - \text{Ne}$ . Malheureusement il ne semble pas que l'interaction ainsi obtenue soit satisfaisante (Düren, 1980). De plus nos potentiels  $\pi 3p$  présentent d'autres défauts à courte distance internucléaire :

- le profil théorique de l'aile rouge des raies de résonance de Na perturbées par He et Ne est en désaccord avec les expériences de York et al. 1975 dans la partie très lointaine de la raie et ce désaccord



ne provient probablement pas de l'approximation quasi-statique utilisée pour le calcul du profil, car cette approximation a été justifiée pour les alcalins légers par un calcul quantique exact (Herman et Sando, 1978).

- Des potentiels expérimentaux ont été obtenus par Havey et al (1980) pour l'état fondamental et l'état  $\pi 3p$  de Na - He par l'étude de la dépendance en température de l'aile rouge de la raie de résonance de Na perturbée par He. Ces potentiels expérimentaux sont probants car les auteurs ont effectué la même expérience sur le système Na - He, et ils obtiennent un excellent accord avec la position et la profondeur du puits de potentiel de l'état  $\pi 3p$  déterminées par Ahmad-Bitar et al.

Notre détermination de l'état fondamental <sup>de</sup> Na - He (Hanssen et al, 1979) est en excellent accord avec leurs résultats, mais notre puits de potentiel pour l'état  $\pi 3p$  n'est pas assez profond (voir table et figure).

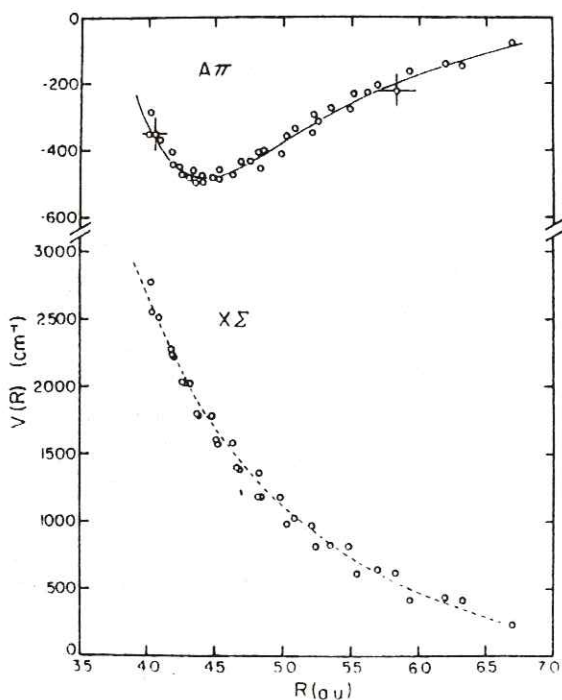


FIG. 2. Potential curves for the  $X^2\Sigma$  and  $A^2\Pi$  states of the NaHe molecule. Data points, this work, Solid line, Morse potential fit to the  $A^2\Pi$  state. Dashed line, model potential result of Hanssen, Ref. 9. The radial scale is fixed at  $R(\lambda = 7000 \text{ \AA}) = 4.18a_0$ .

TABLE I. Depth and location of well minima for the NaHe  $A^2\Pi$  state.

	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$R_e$ ( $a_0$ )	$\mu$ ( $a_0^{-1}$ )
This work	480(50)	4.1(2)	1.04(4)
Hanssen (Ref. 9)	299	4.58	...
Pascale (Ref. 11)	32	6.2	...
Botcher (Ref. 12)	970	3.0	...
Krauss (Ref. 13)	210	4.53	...

L'origine de ces désaccords est incertaine, mais l'expérience de Havey et al permet de lever certaines incertitudes. Notamment l'accord excellent que nous avons obtenu pour l'état fondamental montre que notre description de l'interaction d'échange  $\text{Na}^+ - \text{He}$  est correcte.

Le potentiel  $\pi 3p$  étant dominé par ailleurs par l'interaction avec He, il se pourrait que notre potentiel  $(e^-, \text{He})$  soit incorrect en dépit de l'accord remarquable obtenu pour les calculs d'états  $\Sigma$  et notamment les résultats sur l'état fondamental de  $\text{H} - \text{He}$  rappelés plus haut. En effet, notre potentiel  $(e^-, \text{He})$  sous-estime les déphasages de l'onde p d'environ 15%, et ce défaut n'affecte pas les états  $\Sigma$ . Une étude complémentaire est en projet.

En conclusion, je signale que notre méthode de potentiel modèle a été utilisée avec succès à Orsay pour l'étude d'autres couples alcalin-gaz rare, par F. Masnou-Seeuws et collaborateurs. Notamment la position du satellite bleu du doublet de résonance (5p, 4s) du potassium a été prédite avec précision (Delhoume et al, 1980).

Table I - Polarisation de H par H<sup>+</sup> avec 5 fonctions de Slater sphéroïdales (en unités atomiques)

$$\text{Vecteurs de base sur le centre H : } \left\{ \begin{array}{l} e^{-r} \\ (1, \lambda, \mu, \lambda\mu) e^{-0.82 r} \end{array} \right.$$

(l'exposant 0.82 est l'exposant optimum)

r : distance de l'électron au noyau H

R : distance internucléaire ;  $\alpha$  : polarisabilité de H(4.5 a.u)

R	5 vecteurs	$\alpha/2 R^{-4}$	$\dots R^{-10}$ (*)	"grande base"
7	10.74 (-4)	9.37 (-4)	11.28 (-4)	(**)
10	2.37 (-4)	2.25 (-4)	2.49 (-4)	(**)
15	4.51 (-5)	4.44 (-5)	4.55 (-5)	4.55 (-5)
20	1.41 (-5)	1.41 (-5)	1.42 (-5)	1.42 (-5)
30	2.77 (-5)	2.78 (-6)	2.79 (-6)	2.79 (-6)

(\*) Développement de la polarisabilité jusqu'au terme  $R^{-10}$ , d'après Hirschfelder et al. 1957, p. 1009

(\*\*) A ces distances internucléaires, cela n'a plus de sens de fixer une grande base sur un seul centre, il faudrait faire l'étude moléculaire du système H<sub>2</sub><sup>+</sup> avec une base sur les deux centres, ce qui est différent du but recherché ici.



Table II - Précision obtenue dans la description des niveaux atomiques par la méthode de potentiel-modèle

**Table 3. Energies for the states of the sodium atom<sup>a</sup>.**

$\text{Na}^+ + e^-$	Levels	Experiment <sup>b</sup>	Spherical basis <sup>c</sup>	Spheroidal basis <sup>a</sup>		
				$\lambda = 0, R = 15^d$	$\lambda = 1, R = 15^e$	$\lambda = 2, R = 10^f$
	1s'		-55.39081	-55.390627		
	2s'		-4.353329	-4.353324		
	2p'		-2.479231	-2.479153	-2.479231	
	3s	-0.377717	-0.37766204	-0.37766203		
	3p	-0.223096	-0.22302824	-0.22302775	-0.22302824	
	4s	-0.143158	-0.14333270	-0.14333270		
	3d	-0.111874	-0.11195439	-0.11195383	-0.11195360	-0.11195445
	4p	-0.101888	-0.10204001	-0.10203994	-0.10204002	
	5s	-0.07517	-0.07525323	-0.07525320		

<sup>a</sup> Equation (1) was solved by setting  $V_1(r_1) = V_2(r_1, r_2) = 0$  and by using expression (5) for  $V_a(r_2)$ . The energies are expressed in Rydbergs.

<sup>b</sup> Taken from Moore (1949).

<sup>c</sup> 21 Slater orbitals on the Na centre.

<sup>d</sup> 119 generalised Slater orbitals on Na and Ne centres.

<sup>e</sup> 67 generalised Slater orbitals on Na and Ne centres.

<sup>f</sup> 34 generalised Slater orbitals on Na and Ne centres.

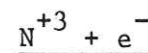
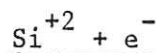
<sup>g</sup>  $\lambda$  is the projection of the angular momentum on the internuclear axis.

**Table 1. Comparison of calculated and experimental energy levels (in Rydbergs) of Si<sup>+</sup>**

Atomic levels	Ab-initio model potential of Szydlik and Green (formula 5)	Shell model potential of Valiron (formula 7)	Experimental values
1s	-130.85	-141.1103	-138.3514 <sup>a</sup>
2s	-11.229	-15.0850	-13.0270 <sup>a</sup>
2p	-8.091	-12.7333	-9.2211 <sup>a</sup>
3s	-1.548	-1.7799	-1.6783 <sup>a</sup>
3p	-1.031	-1.2026	-1.2012
4s	-0.562	-0.6040	-0.6044
3d	-0.484	-0.4880 <sup>b</sup>	-0.4782
4p	-0.437	-0.4763	-0.4610
5s	-0.296	-0.3106	-0.3085
4d	-0.270	-0.2733	-0.2807

<sup>a</sup> Refers to Hartree-Fock calculations

<sup>b</sup> More recent calculations have shown that the accuracy of the energy of the 3d state can be improved by a better adjustment of the model potential parameters  $\alpha_i$ . Such an adjustment would not effect the results of our molecular calculations



**Table 1. Comparison of calculated and experimental energy (in eV) of N<sup>2+</sup>**

Atomic level	Experimental	Model potential
2p	47.44	47.47
3s	20.00	19.68
3p	16.98	17.09
4s	10.11	9.98

$\text{C}^{+4} + e^-$ (eV)	Niveau	Expérience	Potentiel-modèle
	2s	64.495	64.495
	2p	56.50	56.47
	3s	26.95	26.98
	3p	24.81	24.82
	3d	24.21	24.21

III - TRAITEMENT COLLISIONNEL QUANTIQUE DE L'ECHANGE DE  
CHARGE DES IONS  $C^{+2}$ ,  $Si^{+2}$ ,  $N^{+3}$  et  $C^{+4}$  AVEC  
L'HYDROGENE ATOMIQUE DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE

*Je mets beaucoup d'ordre dans mes idées.  
Ca ne va pas tout seul. Il y a des idées qui  
ne supportent pas l'ordre et qui préfèrent  
crever. A la fin, j'ai beaucoup d'ordre et  
presque plus d'idées.*

Norge, Les cerveaux brûlés, Flammarion, 1969

TRAITEMENT COLLISIONNEL QUANTIQUE DE L'ECHANGE DE CHARGE DES IONS

$C^{+2}$ ,  $Si^{+2}$ ,  $N^{+3}$  et  $C^{+4}$  AVEC L'HYDROGENE ATOMIQUE DANS LE MILIEU

INTERSTELLAIRE

III. 1 - Méthodes utilisées

La méthode de potentiel décrite dans le chapitre III a été appliquée au calcul de structure moléculaire des systèmes  $CH^{+2}$ ,  $SiH^{+2}$ ,  $NH^{+3}$  et  $CH^{+4}$ . Les seules voies de sortie considérées sont celles où la capture électronique s'opère sans réorganisation de la configuration électronique des coeurs  $C^{+2}$ ,  $Si^{+2}$ ,  $N^{+3}$  et  $C^{+4}$ ; les autres voies ne peuvent pas être obtenues dans une approximation mono-électronique. Pour aucun des systèmes considérés, ces voies diélectroniques négligées ne paraissent donner lieu à des pseudo-croisements favorables avec la voie d'entrée covalente ion - H.

Dans un souci de simplification, le terme tensoriel de polarisation de l'ion multichargé par l'électron de valence et le proton a été négligé. Cette approximation est raisonnable car la polarisabilité des ions multichargés est très faible, et les voies de sortie sont dominées par la répulsion coulombienne. Toutefois son influence sur la description des pseudo-croisements n'a pas été examinée.

La polarisation de l'hydrogène par l'ion est en revanche un effet dont il est tenu compte exactement dans le hamiltonien modèle, et l'obtention numérique de la polarisabilité correcte de l'hydrogène est indispensable pour décrire correctement l'approche à très basse énergie. Tous les calculs ont été effectués avec une base de 5 vecteurs sur l'hydrogène, garantissant une description précise de la voie d'entrée à longue distance (voir table I section II - 6).

Le calcul des taux de réaction de transfert de charge suppose en outre la connaissance des éléments de matrice des opérateurs du couplage dynamique (couplage radial et rotationnel), qui sont responsables des transitions entre les états moléculaires adiabatiques lors de la collision.



L'obtention de ces couplages dans la représentation moléculaire adiabatique est très délicate dans le cadre d'un calcul de structure moléculaire à plusieurs électrons, notamment pour le couplage radial, mais elle est facilitée lorsque la fonction d'onde est mono-électronique. Dans le cadre de la méthode de potentiel-modèle, nous avons mis au point deux méthodes indépendantes de calcul du couplage radial décrites en III - 5 (les détails techniques figurent dans la thèse de 3ème cycle de J. Hanssen, 1980), et nous avons effectué de nombreux tests de précision. La concordance obtenue sur les éléments de matrice du couplage radial est d'au moins  $10^{-3}$  en valeur relative pour tous les systèmes considérés, y compris au voisinage des pseudo-croisements, ce qui laisse supposer que la description des fonctions d'onde est excellente.

Cette conclusion est corroborée par la comparaison des éléments de matrice du moment dipolaire axial calculés par la formule habituelle et par la formule du gradient (pour des fonctions d'ondes  $\phi_i$  et  $\phi_j$  solutions exactes du hamiltonien électronique avec les valeurs propres  $E_i$  et  $E_j$ ,  $\langle \phi_i / \Delta_r / \phi_j \rangle = (E_j - E_i) \langle \phi_i / r / \phi_j \rangle$ ). La concordance entre ces deux expressions du moment dipolaire est également d'au moins  $10^{-3}$  en valeur relative, ce test est très utile car il est plus sensible que le test sur le couplage radial à une insuffisance de la base.

Le calcul du couplage rotationnel n'a pas fait l'objet de tests de concordance analogues, mais les tests précédents laissent supposer qu'une précision analogue a été obtenue.

Un test indépendant est fourni par le calcul des couplages radiaux et rotationnels entre les premiers états moléculaires du système hydrogénoïde  $\text{HHe}^{+2}$  pour une large gamme de distances internucléaires. La concordance avec les valeurs exactes des couplages est d'au moins quatre chiffres significatifs pour une base de moins de quarante vecteurs.

L'échange de charge ayant lieu principalement à des énergies très faibles dans les plasmas astrophysiques, le traitement de la collision par des méthodes semi-classiques est déconseillé. Il est alors difficile de prendre en compte les effets de trajectoire qui se traduisent par une remontée considérable de la section efficace aux basses énergies (le taux de réaction "Langevin" est approximativement constant à basse température). De plus la

différence d'énergie entre la voie d'entrée et les voies de sortie est grande devant l'énergie de collision, tandis que dans le formalisme semi-classique, la conservation de l'énergie n'étant pas assurée au cours de la collision, la vitesse est supposée identique dans toutes les voies.

Nous avons donc effectué tous nos calculs dans un formalisme quantique, les équations utilisées sont décrites dans les sections III - 3 et III - 5. La différence d'énergie étant grande entre les voies, l'amorçage de l'intégration des équations quantiques est délicat. Pour résoudre ce problème, nous avons intégré la dérivée logarithmique de la fonction d'onde par la méthode de Johnson. Cette méthode est particulièrement stable numériquement et commode à mettre en oeuvre. Elle permet également le calcul des résonances de forme à basse température provenant de la traversée de la barrière centrifuge par effet tunnel.

Cette méthode présente cependant deux inconvénients :

- L'intégration suit pas à pas les oscillations des fonctions d'ondes. Le nombre d'onde étant grand pour des collisions entre particules lourdes y compris aux énergies basses, le nombre de pas d'intégration est élevé (typiquement 2000 à 6000). Aux énergies les plus hautes (une dizaine d'eV), plusieurs centaines d'ondes partielles contribuent à la section efficace totale et les calculs sont très longs. Une méthode d'intégration prenant en compte analytiquement les oscillations des fonctions d'ondes serait alors préférable.

- L'algorithme de Johnson ne permet pas d'intégrer des équations différentielles couplées du second ordre avec la présence supplémentaire d'un terme de dérivée première. Le couplage radial donnant naissance à un tel terme, nous avons donc opéré une transformation unitaire pour diagonaliser la matrice du couplage radial. La transformation "adiabatique" \* exacte correspondante est

---

*Dans une représentation "adiabatique" les fonctions d'onde moléculaire diagonalisent le hamiltonien électronique à distance internucléaire fixée. Lorsque la distance internucléaire varie, le couplage radial est responsable des transitions entre les états de même symétrie. Le couplage rotationnel tient compte de la rotation de l'axe internucléaire, son effet s'est avéré très faible.*

*Dans une représentation "diabatique" les fonctions d'onde moléculaire ne sont pas des états propres du hamiltonien électronique, mais le couplage radial entre ces nouveaux états est supposé petit. Le mouvement des noyaux introduit un couplage proportionnel aux éléments non diagonaux du hamiltonien électronique.*



décrite dans la section III - 5 et dans la thèse de 3ème cycle de M. Gargaud (1981). Cette transformation présente en outre l'avantage de prendre en compte le terme de couplage  $\partial^2/\partial R^2$ , qui est souvent négligé mais dont l'importance est controversée.

Les calculs quantiques correspondants incluant le calcul exact des couplages dynamiques ont été effectués pour les systèmes  $\text{SiH}^{+2}$ ,  $\text{NH}^{+3}$  et  $\text{CH}^{+4}$ .

Dans le cas où les pseudo-croisements sont bien séparés et bien localisés, le calcul exact des couplages dynamiques peut être évité en introduisant de manière empirique une représentation "diabatique" pour laquelle le couplage radial est supposé petit. Dans cette représentation, le hamiltonien électronique n'est pas diagonal et le terme non diagonal, le "couplage diabatique", est responsable des transitions.

J'ai pu effectuer une telle transformation empirique pour les systèmes  $\text{SiH}^{+2}$  et  $\text{NH}^{+3}$  à partir de la seule connaissance des énergies adiabatiques. La comparaison aux résultats "exacts" est excellente. Pour le cas du système  $\text{CH}^{+4}$ , il y a coalescence de plusieurs pseudo-croisements et une telle détermination empirique d'une représentation diabatique est plus difficile (voir section III - 6).

Enfin pour tous les systèmes étudiés, la méthode de Landau-Zener a été employée pour interpréter les résultats quantiques en termes semi-classiques très simples. L'intérêt d'une telle méthode est de fournir une estimation immédiate du taux de réaction à partir de l'écart en énergie entre les courbes de potentiel adiabatiques au pseudo-croisement et de la distance internucléaire correspondante. Les résultats sont très encourageants, une discussion figure dans la section III - 6.



III.2 - Echange de charge de  $C^{+2}$  avec H ;  
Remarques

Research Note

Electron Capture by  $C^{2+}$  from Interstellar Atomic Hydrogen

R. McCarroll and P. Valiron

Laboratoire d'Astrophysique\*, Université de Bordeaux I

Received July 10, 1975

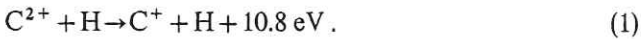
**Summary.** The potential energies of the low lying  $\Sigma$  and  $\Pi$  states of the  $CH^{2+}$  molecular ion are calculated by a model potential method. The possible charge exchange reactions  $C^{2+} + H \rightarrow C^+ + H^+$  are discussed in terms of the calculated energy diagram. It is shown that

charge exchange is unlikely to be important in the conversion of  $C^{2+}$  to  $C^+$  in the interstellar medium.

**Key words:** charge exchange — interstellar matter

1. Introduction

It has been suggested by Steigman (1975) that the observed underabundance of  $C^{2+}$  in certain regions of the interstellar medium (Rogerson *et al.*, 1973) may be due to the rapid conversion of  $C^{2+}$  to  $C^+$  by the charge exchange reaction



The evidence is based on laboratory data on  $Kr^{2+}-Ne$  and  $Ne^{2+}-Kr$  in the eV energy range (Maier, 1974) which indicate that charge reactions of the type

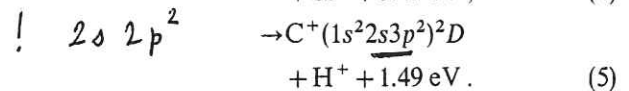
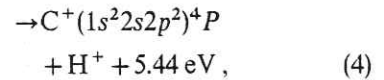
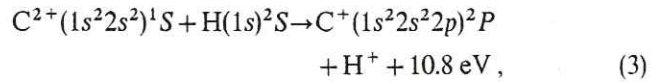


can have rate coefficients of the order of  $10^{-10} - 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . However, it may be misleading to extrapolate such experimental data without having some guarantee that the physical mechanisms involved apply to (1).

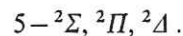
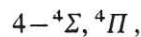
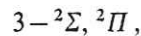
2. Theory

In the low energy range (thermal energies up to several keV) it is reasonable to suppose that reaction (2) proceeds via a crossing or pseudo-crossing of the potential energies of those electronic states of the molecular ion  $AB^{2+}$ , correlated to the initial and final reaction products. This model, (see Bates, 1962 and references therein) has been used to explain (at least qualitatively) the experimental data of Hasted *et al.* (1971) on collisions of  $C^{2+}$ ,  $N^{2+}$ ,  $O^{2+}$  with the rare gases; the oscillatory structure observed in the charge exchange probability as a function of scattering angle is typical of a curve crossing mechanism.

For the process (1) three reaction channels are energetically accessible at thermal energies (assuming  $C^{2+}$  to be in the ground state)



The entry channel is correlated to a  $^2\Sigma$  state while the exit channels are correlated as follows



Elementary considerations (polarization potential of the entry channel, Coulomb repulsion in the exit channels) suggest that the  $\Sigma - \Sigma$  pseudo crossings (and the  $\Sigma - \Pi$  crossings) occur in the vicinity of  $R_x \approx 3a_0$  for reaction (3),  $R_x \approx 5a_0$  for (4) and  $R_x \approx 18.3a_0$  for (5)<sup>1</sup>. While these estimates are probably accurate for (4) and (5), the influence of the core electrons at  $R \approx 3a_0$  is sufficiently strong to raise doubts as to the existence of curve crossings for (3). For this reason it is essential to investigate the structure of the low-lying states of  $CH^{2+}$  in detail.

In view of the success of model potential methods for molecular systems with one electron outside two closed

\* Equipe de Recherche No. 137 du C.N.R.S.

<sup>1</sup>)  $a_0$  is the atomic unit of length.

shell atomic cores (Bardsley, 1974 and references therein) we have adopted such a method for  $\text{CH}^{2+}$ . Obviously the model will not be quite so satisfactory as for the rare gas cores, since some mixing of the valence electron with the  $2s$  core of  $\text{C}^{2+}$  will occur; but we may reasonably anticipate that this will not lead to a serious qualitative error. The enormous advantage of model potential methods lies in their ability to treat correctly the long range interaction and to ensure accurate energies of the dissociation products. These features are critical when considering reactions at thermal energies.

Of course, the model potential method will be inadequate to treat reactions (4) and (5), since both involve not only the capture of the hydrogenic electron but also the rearrangement of the configuration of the  $\text{C}^{2+}$  core. However, since spin is conserved throughout the collision, it is reasonable to suppose that reaction (4) is strongly forbidden. Reaction (5) will be discussed later in the text.

The model Hamiltonian for  $\text{CH}^{2+}$  is constructed as a sum of the pseudo-potentials of the atomic cores (Bardsley, § 6-1). The pseudo-potential describing an electron in the field of the  $\text{C}^{2+}$  core is chosen in parametric form, with the parameters adjusted so as to reproduce the Hartree Fock energy associated with the  $1s$  orbital and the observed energy levels of  $\text{C}^+$  in the  $(1s^2 2s^2 2p)^2 P$  and  $(1s^2 2s^2 3s)^2 S$  states. The potential determined in this way predicts higher excited levels of  $\text{C}^+$  to better than 1%. The Schrödinger equation with

the  $\text{CH}^{2+}$  model Hamiltonian is then solved variationally using for trial wave functions two center Slater type orbitals.

### 3. Results and Discussion

The energies of the lowest  $\Sigma$  and  $\Pi$  states are plotted in the figure. The curve  $c$  is correlated to the entry channel  $\text{C}^{2+} + \text{H}$ , curves  $a, b, d, e, f$  to various exit channels  $\text{C}^+ + \text{H}^+$ . The calculated energies appear reliable; for example the position of the shallow minimum of the  $c^2\Sigma$  state and the position of the  $d^2\Sigma - e^2\Pi$  crossing are only changed by a few per cent when the rather crude  $\text{C}^{2+}$  pseudo-potential of Szydlik and Green (1974) was employed.

It may easily be inferred from the figure that there is no evidence for the existence of a crossing or avoided crossing involving molecular states correlated to the initial and final states of (3). The potential energy curves of the  $a^2\Sigma$  and  $c^2\Sigma$  states do approach each other but their energy separation  $\Delta V$  is never smaller than 5 eV in the classically accessible region. An estimate of the transition probability can be obtained from the Landau Zener formula (see Bates), which although of doubtful validity in this case should nevertheless provide a correct order of magnitude. The probability that the system undergoes a transition, is proportional to  $\exp(-\eta/v)$  where  $v$  is the radial velocity at  $R=R_x$  and  $\eta \approx \pi/2(\Delta V)^2 R_x^2$  with quantities  $\Delta V, R_x$  and  $v$  expressed in atomic units. Even in the most favourable circumstances (head on collisions) where the velocity is maximum,  $\eta/v \gtrsim 200$  and the rate coefficient of (3) is negligible.

The importance of reaction (5) is more difficult to assess, since it involves the simultaneous transition of two electrons in the collision; it is thus not amenable to treatment by a pseudo-potential method. However, an upper limit to the rate coefficient may be obtained by considering (5) as a one-electron process [equivalent to the false assumption that a  $\text{C}^+(1s^2 2s^2 n l)$  state exists with an energy of the  $\text{C}^+(1s^2 2s^2 2p)^2 D$  state]. Under these conditions the formula of Smirnov (1973) may be used to determine the energy difference of the  $\Sigma - \Sigma$  avoided crossing at  $18.3 a_0$ . (The influence of the  $\Sigma - \Pi$  crossing will be neglected.) Using the experimental energy of the  $^2D$  state, Smirnov's formula yields  $\Delta V \sim R^2 e^{-R} \approx 10^{-6}$  for  $R = 18.3 a_0$ . The transition probability on the basis of the Landau Zener formula is of the order of  $10^{-5}$  for thermal collisions.

In conclusion it would appear that none of the possible exothermic charge exchange reactions of  $\text{C}^{2+}$  with H is likely to be of importance as an efficient means of converting  $\text{C}^{2+}$  to  $\text{C}^+$ .

*Acknowledgements.* The authors wish to thank Dr. F. Joly for many fruitful discussions.

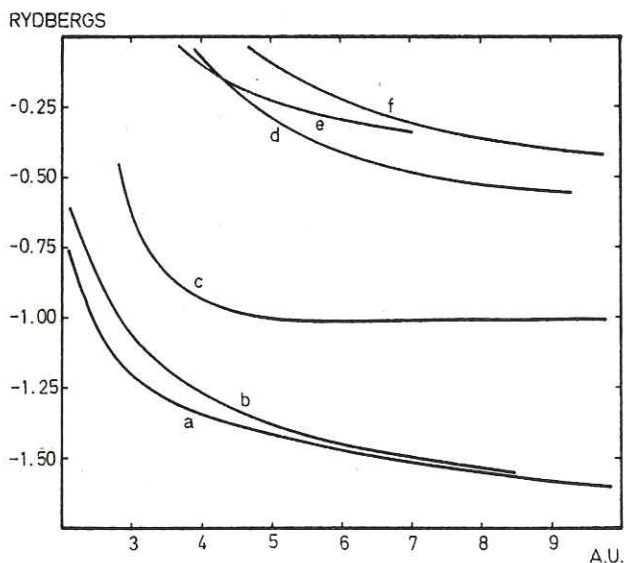


Fig. 1. Potential energies (in Rydbergs) of the ground and singly excited electronic states of the molecular ion  $\text{CH}^{2+}$  as a function of the internuclear distance  $R$  (in units of  $a_0$ ). The states and their respective dissociation products are as follows:  $a^2\Sigma$ ,  $\text{C}^+(1s^2 2s^2 2p)^2 P + \text{H}^+$ ;  $b^2\Pi$ ,  $\text{C}^+(1s^2 2s^2 2p)^2 P + \text{H}^+$ ;  $c^2\Sigma$ ,  $\text{C}^{2+}(1s^2 2s^2)^1 S + \text{H}(1s)^2 S$ ;  $d^2\Sigma$ ,  $\text{C}^+(1s^2 2s^2 3s)^2 S + \text{H}^+$ ;  $e^2\Pi$ ,  $\text{C}^+(1s^2 2s^2 3p)^2 P + \text{H}^+$ ;  $f^2\Sigma$ ,  $\text{C}^+(1s^2 2s^2 3p)^2 P + \text{H}^+$ .



**References**

- Bardsley, J.N. 1974, *Case Studies in Atomic Physics* 4, 299, North-Holland, Amsterdam
- Bates, D.R. 1962, in *Atomic and Molecular Processes*, ed. D. R. Bates, Academic Press, New York
- Hasted, J.B., Iqbal, S.M., Yousaf, M.M. 1971, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 4, 343
- Maier, W.B. 1974, *J. Chem. Phys.* 60, 3588
- Rogerson, J.B., York, D.G., Drake, J.F., Jenkins, E.B., Morton, D.C., Spitzer, L. 1973, *Astrophys. J. Letters* 181, L 110
- Smirnov, B.M. 1973, *Asymptoticheskiye Metody y teorii atomnykh stolknovenii*, Atomizdat, Moscou
- Steigman, G. 1975, *Astrophys. J. Letters* 195, L 39
- Szydlík, P. P., Green, A. E. S. 1974, *Phys. Rev. A* 9, 1885
- R. McCarroll  
P. Valiron  
Laboratoire d'Astrophysique  
Université de Bordeaux I  
F-33405 Talence, France



Remarques

Notre prévision d'un taux de réaction très faible pour le transfert de charges de  $C^{+2}$  avec H est à comparer aux résultats quantiques récents de Butler, Heil et Dalgarno (leur papier sera noté B.H.D. par la suite).

Taux de réaction ( $cm^3 s^{-1}$ ) d'après B.H.D.

T °K	$\langle \sigma.v \rangle$
5 000	1.00 (-12)
10 000	1.00 (-12)
20 000	1.35 (-12)
30 000	3.53 (-12)
50 000	1.49 (-11)

Ces résultats tiennent compte de la capture électronique dans les états  $C^+$  ( $2s^2 2p$ ,  $2p^0$ ) et  $C^+$  ( $2s 2p^2$ ,  $2O$ ). La méthode utilisée par B.H.D. est décrite par Butler (1979, 1981) et par Heil, Butler et Dalgarno (1981), mais les auteurs ne donnent aucune indication sur les courbes de potentiel moléculaire ni sur les couplages radiaux obtenus pour ce système particulier.

Une discussion plus détaillée aurait cependant été intéressante, car nos courbes de potentiel laissent prévoir un taux de réaction encore plus faible. B.H.D. aux-mêmes laissent entendre que leurs résultats sont assez incertains, car, en l'absence de pseudo-croisements favorables, les taux de réaction sont sensibles au carré des éléments de matrice du couplage radial, et dans les cas où le taux d'échange de charge est fort, et où la sensibilité du résultat aux incertitudes sur les couplages est moindre, ils estiment que leurs prévisions sont fiables à un facteur 5 près seulement ! En tout état de cause, la borne inférieure du taux de réaction est fixée par l'échange de charge radiatif (cf I - 3e, p. 22) à une valeur cinquante fois plus faible, de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-14} cm^3 s^{-1}$  (d'après Butler, Guberman et Dalgarno, 1977).

Avec le taux B.H.D. de l'ordre de  $10^{-12} cm^3 s^{-1}$ , le transfert de charge de  $C^{+2}$  avec H peut jouer un rôle significatif dans certaines régions de transition (voir par exemple l'excès anormal de  $C^+$  dans IC 418, Harrington et al., 1980, M.N.R.A.S., 191, 13).

La recombinaison de  $C^{+2}$  dans l'état fondamental par transfert de charge avec He est un processus endothermique probablement négligeable à cause de la répulsion coulombienne dans la voie de sortie (cf I-3e, p. 16). Mais la recombinaison électronique de l'ion métastable  $C^{+2}$  ( $2s\ 2p, \ ^3P^0$ ) avec He, et surtout la réaction inverse endothermique d'ionisation de  $C^+$  par échange de charge avec  $He^+$  sont également possibles avec des taux de réaction très faibles. Ces réactions pourraient affecter certaines raies de  $C^{+2}$  telles que C III  $\lambda$  1909 dans certaines régions où  $C^{+2}$  et He coexistent. Les taux de réactions obtenus par B.H.D. sont les suivants :

RATE COEFFICIENTS FOR THE CHARGE TRANSFER IONIZATION PROCESS  $He^+ + C^+ \rightarrow He + C^{+2}$  ( $1s^2 2s 2p, \ ^3P^0$ ),  $k$ , AND ITS REVERSE  $k_1$ .

$T$ (K)	$k$ ( $cm^3\ s^{-1}$ )	$k_1$ ( $cm^3\ s^{-1}$ )
$5 \times 10^3$ .....	$5.0 \times 10^{-16}$	$1.4 \times 10^{-12}$
$1 \times 10^4$ .....	$3.1 \times 10^{-15}$	$6.1 \times 10^{-12}$
$2 \times 10^4$ .....	$4.2 \times 10^{-13}$	$2.2 \times 10^{-11}$
$3 \times 10^4$ .....	$3.2 \times 10^{-12}$	$4.8 \times 10^{-11}$
$5 \times 10^4$ .....	$1.8 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^{-10}$

III.3 – Echange de charge de  $\text{Si}^{+2}$  avec H ;  
Remarques
**Charge Transfer of  $\text{Si}^{2+}$  Ions with Atomic Hydrogen  
 in the Interstellar Medium**

R. McCarroll and P. Valiron

Laboratoire d'Astrophysique\*, Université de Bordeaux I, F-33405 Talence, France

Received May 18, 1976

**Summary.** The cross section for the charge exchange reaction  $\text{Si}^{2+} + \text{H} \rightarrow \text{Si}^{+} + \text{H}^{+}$  is calculated within the framework of the molecular model of atomic collisions. The potential energy curves of the interacting molecular states are determined by a model potential method, that ensures high accuracy at intermediate and large internuclear distances. The scattering equations describing the collision are derived in a fully quantal approach and solved to obtain the  $S$ -matrix. The results, which are presented for the energy range ( $3 \text{ }^{\circ}\text{K} < T (= E/k) < 30\,000 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ), indicate that the reaction is rapid. For temperatures between 10–300  $^{\circ}\text{K}$ , the reaction rate is approximately constant with a value of  $\sim 1.7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

**Key words:** charge exchange — interstellar matter

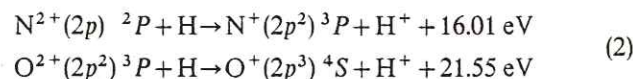
**Introduction**

The Copernicus data on ultra-violet absorption lines of multicharged atomic ions in the spectrum of unreddened stars (Rogerson et al., 1973) may be used as an indicator of the flux of cosmic rays or X-rays in the interstellar medium. However, as has been pointed out by Field (1975) and by Steigman (1975a, b, c) the interpretation requires care because the recombination rates of multicharged ions in a neutral medium may be considerably influenced by exothermic charge exchange reactions of the type

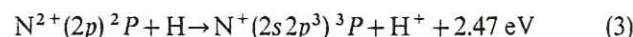


Such reactions proceed via a crossing (or pseudo crossing) of the potential energy surfaces of those electronic states correlated to the initial and final reaction products. Due to the strong Coulomb repulsion of the reactants in the final state, the crossing region is well localized and its position is determined largely by the energy difference  $\Delta E$ . For the reaction to be rapid, it is necessary that the interaction at the crossing be neither

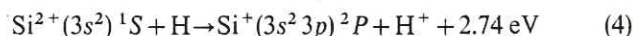
too great nor too small (neither purely adiabatic nor purely diabatic). At thermal energies such is the case only if the crossing occurs between 5 and  $15 a_0$ , corresponding to an energy difference  $\Delta E \sim 5 - 2 \text{ eV}$ . An illustration of this point is provided by the calculations of Mc Carroll and Valiron (1975) of the potential energy curves of  $\text{CH}^{2+}$ , from which they conclude that charge exchange is an inefficient recombination process for  $\text{C}^{2+}$ . By analogy it would seem evident that the charge exchange reactions



are of lesser importance, their energy defects being greater than that of  $\text{C}^{2+}$ . In contrast the reaction



leading to capture in an excited state does have a curve crossing in the range  $5-15 a_0$ . However, (3) is a two electron process in so far as it involves a rearrangement of the ion core. To estimate its importance a full configuration interaction treatment would be necessary. With regard to other cosmically abundant doubly charged ions such as  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2+}$  the situation is simpler since in the charge exchange process, no modification of the ion core configuration occurs. In the case of  $\text{Si}^{2+}$



an avoided crossing of the potential energy curves of  $\text{SiH}^{2+}$  occurs in the vicinity of  $10 a_0$ . Because the relevant potential energy curves may be computed accurately at moderate and large internuclear distances by model potential methods such as those of Dalgarno et al. (1970), we thought it worthwhile to undertake a detailed investigation of the reaction. Previous studies of similar processes have usually been made in the framework of the semi-classical approximation using either the method of Landau Zener (Bates and Moiseiwitsch, 1954) or some more refined perturbation treatment such as that of

Send offprint requests to: R. Mc Carroll

\* Equipe de Recherche 137 du CNRS



Blint et al. (1976). However, there remains much doubt as to the validity of such methods in the thermal energy range  $T < 100^\circ\text{K}$ . A full quantum mechanical solution is then required. Fortunately in the energy range where semi-classical methods are invalid, the number of partial waves contributing to the total cross section is not excessive (of the order of 20–30).

### Calculation of the Potential Energy Curves

The entry channel of reaction (4) is correlated to the  $a^2\Sigma$  state of  $\text{SiH}^{2+}$ , while the exit channel is correlated to both the  $b^2\Sigma$  and  $c^2\Pi$  states. Charge transfer may then take place in the vicinity of the  $\Sigma-\Sigma$  avoided crossing or the  $\Sigma-\Pi$  crossing, both of which occur around  $10 a_0$ . An accurate representation of the potential energy curves at large internuclear distances is required.

The molecular system  $\text{SiH}^{2+}$  may be described in terms of a single valence electron interacting with two ionic cores,  $\text{Si}^{2+}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2)^1S$  and  $\text{H}^+$ ; it is, in consequence, suitable for treatment by model potential methods (see Bardsley, 1974; Dalgarno, 1975).

This is a fortunate situation since model potential methods are particularly appropriate for calculating potential energies at intermediate and large internuclear distances; in general the model Hamiltonians used in such calculations are so constructed that the dissociation limits and the long range interactions reproduce accurately the experimental data. Such features are crucial when investigating reactions at thermal energies.

The model Hamiltonian of the molecule is generated in the way prescribed by Bottcher and Dalgarno (1974) from the model potentials of the atomic ion cores. The principal difficulty is the construction of a satisfactory potential for the  $\text{Si}^{2+}$  core. Szydlik and Green (1974) have proposed a potential of the form.

$$V(r) = -[2 + 12\Omega(r)]/r \quad (5)$$

where

$$\Omega(r) = \{Kd[\exp(r/d) - 1] + 1\}^{-1} \quad (6)$$

and  $K, d$  are parameters optimized by a variational method using the Hartree-Fock approach. This potential proved unsatisfactory (see Table 1 and discussion in the following paragraph). Since any adjustment of the parameters  $K, d$  to improve the accuracy of any one given energy eigenvalue results in a loss of precision for the other states, no real improvement can be obtained by simply varying  $K$  or  $d$ . It is necessary to develop a more satisfactory model potential. It is important to ensure that the functional form of the potential has a plausible physical basis and that the whole of the energy spectrum is accurate to within a few per cent. Valiron (1976) has proposed several ways of obtaining model potentials that satisfy these criteria.

**Table 1.** Comparison of calculated and experimental energy levels (in Rydbergs) of  $\text{Si}^+$

Atomic levels	Ab-initio model potential of Szydlik and Green (formula 5)	Shell model potential of Valiron (formula 7)	Experimental values
1s	-130.85	-141.1103	-138.3514 <sup>a</sup>
2s	-11.229	-15.0850	-13.0270 <sup>a</sup>
2p	-8.091	-12.7333	-9.2211 <sup>a</sup>
3s	-1.548	-1.7799	-1.6783 <sup>a</sup>
3p	-1.031	-1.2026	-1.2012
4s	-0.562	-0.6040	-0.6044
3d	-0.484	-0.4880 <sup>b</sup>	-0.4782
4p	-0.437	-0.4763	-0.4610
5s	-0.296	-0.3106	-0.3085
4d	-0.270	-0.2733	-0.2807

<sup>a</sup> Refers to Hartree-Fock calculations

<sup>b</sup> More recent calculations have shown that the accuracy of the energy of the 3d state can be improved by a better adjustment of the model potential parameters  $\alpha_i$ . Such an adjustment would not effect the results of our molecular calculations

The most promising is one based on an electrostatic shell model of the cores, in which each closed shell is described by a hydrogenic wave function associated with some pseudo charge  $\alpha_i$ . The corresponding model Hamiltonian of the ion core is then expressed in analytic form as a function of the pseudo-charges, which are considered as adjustable parameters. The optimal values of these parameters are then determined by a weighted least squares fit of the eigenvalues to the experimental data.

In the case of the  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2)$  core of  $\text{Si}^+$ , this procedure yields the potential

$$V_{\text{Si}}(r) = -[2 + \Sigma Z_i(r) + Z'(r)]/r \quad (7)$$

where

$$\begin{aligned} Z_1(r) &= (2 + q_1) \exp(-q_1) \\ Z_2(r) &= \frac{1}{2}(16 + 12q_2 + 4q_2^2 + q_2^3) \exp(-q_2) \\ Z_3(r) &= \frac{1}{36}(72 + 60q_3 + 24q_3^2 + 12q_3^3 - 2q_3^4 + q_3^5) \exp(-q_3) \\ Z'(r) &= cq_2^3 \exp(-q_2) \end{aligned} \quad (8)$$

and

$$q_1 = \alpha_1 r \quad (9)$$

The eigenvalues of the  $\text{Si}^+$  model Hamiltonian are determined in the usual way by a variational method using a basis set of Slater orbitals. The additional term  $Z'$  in (8) is included in order to account for the difference of the 2s and 2p orbitals. The pseudo charges  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  and the parameter  $c$  are optimized principally with respect to the 3p, 4s and 3d levels of  $\text{Si}^+$ . The optimized values are

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 18.4 & \alpha_3 &= 4.545785 \\ \alpha_2 &= 6.432850 & c &= 0.156129 \end{aligned} \quad (10)$$



**Table 2.** Calculated potential energies (in Rydbergs) of the  $a^2\Sigma$ ,  $b^2\Sigma$  and  $c^2\Pi$  states of  $\text{SiH}^{2+}$ 

$R$ (a.u.)	$a^2\Sigma$	$b^2\Sigma$	$c^2\Pi$
3	-0.750894	-0.184022	-0.482871
4	-0.975594	-0.585828	-0.684185
5	-1.026265	-0.769744	-0.792730
6	-1.023355	-0.866215	-0.863123
8	-1.007819	-0.959080	-0.949761
8.50	-1.005939	-0.973256	
9	-1.004730	-0.985535	-0.978350
9.25	-1.004404	-0.991005	
9.50	-1.004412	-0.995819	-0.990345
9.75	-1.005426	-0.999542	
10	-1.008403	-1.001106	-1.001120
10.25	-1.012344	-1.001440	
10.50	-1.016469	-1.001455	-1.010852
11	-1.024436	-1.001286	-1.019685
11.5	-1.031551	-1.001090	
12	-1.039064	-1.000919	-1.035112
12.5	-1.044904	-1.000777	
13	-1.050372	-1.000661	

The eigenvalues of the corresponding Hamiltonian are presented along with the experimental data in Table 1. The entire energy spectrum is reproduced satisfactorily with this potential. The eigenvalues of Szydlik and Green's model potential have also been calculated and are included for comparison; although the overall features of the energy spectrum are in reasonable agreement with experiment, the accuracy of (5) is insufficient for our purposes.

Taking the Si nucleus at  $A$  and the H nucleus at  $B$ , the model Hamiltonian  $H_m$  for  $\text{SiH}^{2+}$  may be written as

$$H_m = T + V_{\text{Si}}(r_A) - 1/r_B + U_{\text{core}} \quad (11)$$

where  $T$  is the electronic kinetic energy,  $r_A$ ,  $r_B$  are respectively the position vectors of the electron with respect to  $A$  and  $B$  and  $U_{\text{core}}$  is the core-core interaction. For  $\text{SiH}^{2+}$  core polarization is unimportant, and  $U_{\text{core}}$  may be taken equal to the nuclear coulomb repulsion term  $14/R$ , where  $R$  is the internuclear distance.

The eigenvalues and vectors of  $H_m$  were determined by a variational method using a basis set of Slater-type orbitals in prolate spheroidal coordinates  $(\lambda, \mu, \phi)$  where

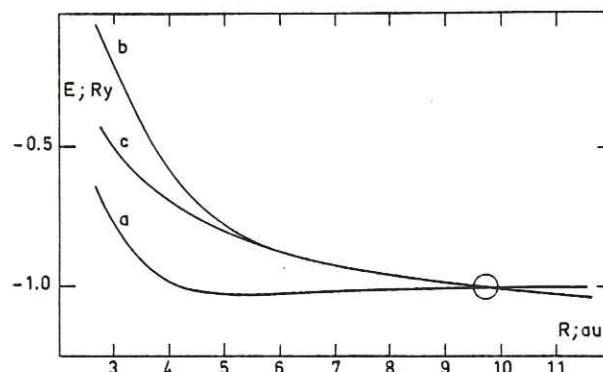
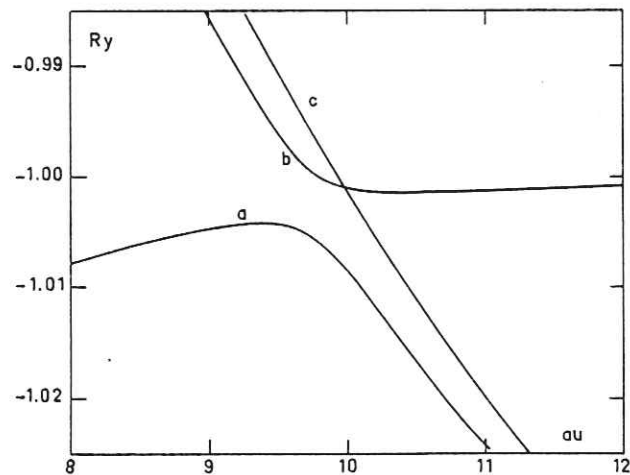
$$\lambda = (r_a + r_b)/2R \quad \mu = (r_a - r_b)/2R$$

and  $\phi$  is the azimuthal coordinate. The basis functions are of the form

$$\Phi_{\epsilon,p,q,m,\beta}(\lambda, \mu, \phi) = [(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)]^{|\mu|/2} \lambda^p \mu^q \exp[-\beta R(\lambda + \epsilon\mu)] \exp im\phi \quad (12)$$

where  $m$  is the projection ( $\pm 1$ ) of the electronic angular momentum on the internuclear axis and  $\epsilon=1$  if the orbital refers to centre  $A$ ,  $\epsilon=-1$  if the orbital refers to centre  $B$ ;  $p$  and  $q$  are taken to have integral nonnegative values, and  $\beta$  is real positive.

The choice of basis functions (12) included in the calculation is such as to contain a basis of Slater atomic

**Fig. 1.** Potential energies (in Rydbergs) of the  $a^2\Sigma$ ,  $b^2\Sigma$  and  $c^2\Pi$  states of  $\text{SiH}^{2+}$  as a function of internuclear distance**Fig. 2.** Potential energies (in Rydbergs) of the  $a^2\Sigma$ ,  $b^2\Sigma$  and  $c^2\Pi$  states of  $\text{SiH}^{2+}$  in the vicinity of the  $\Sigma-\Sigma$  avoided crossing

orbitals that is capable of giving an accurate description of the separated atoms and that guarantees the correct dissociation limit. The additional degrees of freedom present in the basis set ensure a good description of the molecule at intermediate internuclear distances. This has been verified by test calculations on the simple one-electron systems  $\text{H}_2^+$  and  $\text{HeH}^{2+}$ . Agreement with the exact calculations of Hunter and Pritchard (1967a, b), Bates and Reid (1968) for  $\text{H}_2^+$  and of Bates and Carson (1956) for  $\text{HeH}^{2+}$  is excellent for the ground and excited states at all internuclear distances. For a more detailed discussion of the characteristics of (12) see Valiron (1976).

The calculated potential energies of the  $a^2\Sigma$ ,  $b^2\Sigma$  and  $c^2\Pi$  states of  $\text{SiH}^{2+}$  are listed in Table 2 and presented graphically in Figure 1. Figure 2 illustrates the detailed nature of the potential energy curves at internuclear distances around  $10a_0$ . The  $^2\Sigma-^2\Sigma$  avoided crossing and the  $^2\Sigma-^2\Pi$  crossing are clearly illustrated.



### Scattering Equations

At temperatures of about 100 °K, it is unlikely that the Landau-Zener model gives the correct order of magnitude for the cross section for charge exchange. Bates and Moiseiwitsch used the Landau-Zener model only down to 1000 °K and even there they expressed doubts as to the reliability of the results. A full quantum mechanical solution of the scattering problem is therefore required to achieve a satisfactory result.

The quantal equations describing the collision may be written as

$$(T_N + H_m - E)\Psi = 0 \quad (13)$$

where  $T_N$  is the kinetic energy operator of relative motion of the nuclei,  $H_m$  is as defined in (11) and  $E$  is the total energy. The collision is defined with respect to a space fixed reference frame ( $X, Y, Z$ ) with origin at the centre of mass and the  $Z$  axis in the direction of the incident motion. We introduce  $L$ , the total electronic angular momentum;  $N$  the angular momentum associated with the rotation of the nuclei;  $K = L + N$  the total angular momentum of the system;  $\alpha$  a set of quantum numbers defining a stationary state of the dissociated species.

The wave function  $\Psi$  is expanded using a basis set of eigenfunctions of  $H_m$ . Since these eigenfunctions are normally quantized with respect to the internuclear axis, it is convenient to introduce a rotating coordinate system ( $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$ ) with the  $\bar{Z}$  axis in the direction of the internuclear axis and the  $\bar{Y}$  axis in the  $XY$  plane. The electronic coordinates in the two systems are  $r(x, y, z)$  and  $r(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ .

For any given internuclear distance  $R$ , the adiabatic molecular wave functions satisfy the equations

$$H_m \chi(\alpha, A; \bar{r}_i) = E_{\alpha A}(R) \chi(\alpha, A; \bar{r}_i) \quad (14)$$

$$L_z \chi(\alpha, A; \bar{r}_i) = A \chi(\alpha, A; \bar{r}_i) \quad (15)$$

As  $R \rightarrow \infty$  the functions  $\chi$  tend to well defined eigenfunctions of  $L^2$

$$|\alpha, L, A\rangle \xrightarrow{R \rightarrow \infty} |\alpha, A\rangle. \quad (16)$$

Expanding the total wave function  $\Psi$  for a given  $(K, M)$  as

$$\Psi_{KM} = \frac{(-)^K}{R} \left( \frac{2K+1}{4\pi} \right)^{1/2} \sum_{\alpha, A} F_{\alpha A}(R) \chi(\alpha, A; r_i) D_{AM}^K(0, \theta, \psi) \quad (17)$$

where  $(\theta, \psi)$  are the azimuthal angles of the internuclear axis with respect to the fixed ( $X, Y, Z$ ) reference frame and  $D_{AM}^K$  are the symmetric top functions (Edmunds, 1960) it may be shown (see for example Gaussorgues et al., 1975) that the functions  $F_{\alpha A}(R)$  are to a good approximation solutions of the coupled differential

equations

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F_{\alpha A}}{dR^2} + \left[ 2\mu(E_{\alpha A} - E) - \frac{K(K+1) - A^2}{R^2} \right] F_{\alpha A} \\ = \pm \frac{2i}{R^2} \sum_{\alpha', A'} F_{\alpha' A'} \langle \alpha, A | L_y | \alpha', A \pm 1 \rangle \\ \cdot [(K \mp A)(K \pm A + 1)]^{1/2} \delta(A', A \pm 1) \\ \frac{dF}{dR} - 2 \sum_{\alpha', A'} \frac{dF_{\alpha' A'}}{dR} \langle \alpha, A | \partial/\partial R | \alpha', A' \rangle \delta(A, A'). \end{aligned} \quad (18)$$

The first term on the right hand side of (18) corresponds to rotational coupling between states of different  $A$ , the second to radial coupling between states with the same  $A$ . Due to the presence of the diagonal term  $E_{\alpha A}$  coupling is only important in those regions where  $(E_{\alpha A} - E_{\alpha' A'})$  is small, that is to say in the vicinity of an energy crossing or avoided crossing.

In the present case charge transfer can therefore occur between the  $a^2\Sigma$  and the  $b^2\Sigma$  states due to radial coupling or between the  $a^2\Sigma$  and  $c^2\Pi$  states due to rotational coupling. At the thermal energies under consideration, the number of partial waves which contribute effectively to the charge transfer cross section is less than 50, in which case it may be shown from a detailed analysis of Equation (18) that the influence of rotational coupling is negligible compared to that of radial coupling. Consequently, rotational coupling between the  $2\Sigma - 2\Pi$  states will be neglected.

The direct calculation of the  $\langle \alpha A | \partial/\partial R | \alpha' A \rangle$  matrix element may be avoided by a transformation to a suitable "diabatic" representation (see for example O'Malley, 1971). Let us suppose that, as in the present case, the adiabatic wave functions may be written as

$$\chi_i(R) = \sum_{j=1}^2 a_{ij}(R) \phi_j(R) \quad i = a^2\Sigma, b^2\Sigma \quad (19)$$

where for  $R \gg R_0$   $\phi_i = \chi_i$  but for  $R \ll R_0$ ,  $\chi_1 = \phi_2$  and  $\chi_2 = \phi_1$  with  $\phi_1, \phi_2$  chosen so that the matrix element  $\langle \phi_1 | \partial/\partial R | \phi_2 \rangle$  is small. Taking account of the fact that the "diabatic" functions  $\phi_i$  are not eigenfunctions of  $H_m$  in the vicinity of  $R = R_0$ , the scattering equations (neglecting rotational coupling) become

$$\frac{d^2 F_i}{dR^2} + \left[ 2\mu(H_{ii} - E) - \frac{K(K+1)}{R^2} \right] F_i = 2\mu \sum_j H_{ij} F_j \quad (20)$$

where

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H_m | \phi_j \rangle. \quad (21)$$

The matrix elements  $H_{ij}$  may be determined from the calculated adiabatic potential energy curves. Assuming a functional form of the type used by Smirnov (1973) we have found that the adiabatic energies for the two interacting  $\Sigma$  states can be reproduced over a wide range of internuclear distances by the following analytic



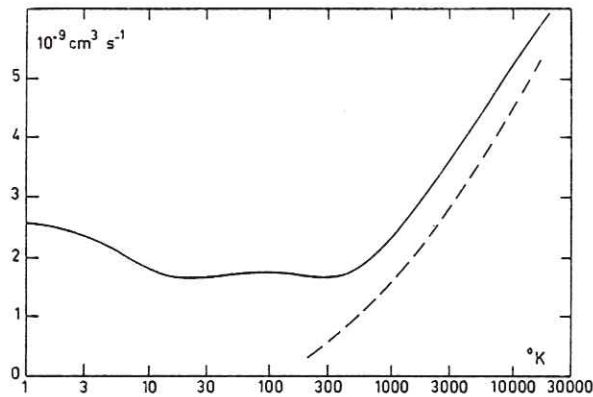


Fig. 3. Reaction rate  $\sigma v$  in units of  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  as a function of  $E/k$  in units of  $^\circ\text{K}$ . ( $E$  denotes the barycentric energy,  $k$  Boltzmann's constant,  $\sigma$  the collision cross section and  $v$  the relative velocity,  $v^2 = 2\mu E$ .) The solid curve is the result of the present calculations, the dotted curve is the result of a crude Landau-Zener calculation

forms

$$H_{11} = -1 - \frac{18}{R^4} \omega_1(R, 5.2, 8) + \frac{2}{R} \omega_2(R, 3.1, 4) - \frac{190.187}{R^6} \omega_1(R, 5.2, 10)$$

$$H_{22} = -1.20257 + \frac{2}{R} - \frac{48.405}{R^4} \omega_1(R, 6.5, 9) + 11.7 \exp(-1.17 R) \quad (22)$$

$$H_{12} = 0.5781 R^{2/\beta} \exp\left[-(1+\beta)\frac{R}{2}\right] \omega_1(R, 6, 8)$$

where  $\omega_1, \omega_2$  are cut-off factors

$$\omega_1(R, R_0 n) = 1 - \exp[-(R/R_0)^n]$$

$$\omega_2(R, R_0 n) = \exp[-(R/R_0)^n] \quad (23)$$

and  $\beta = 1.0108$ .

The adjustment of the parameters has been made by a least squares analysis. The energies in (22) are expressed in rydbergs.

The quantities  $H_{11}, H_{22}, H_{12}$  are the same as those appearing in the Landau-Zener model. At the crossing point, the separation of the two  $\Sigma$  curves is 0.07 eV consistent with the cruder values of 0.1 used by Bates and Moiseiwitsch. The value of  $\beta$  is very close to that predicted by Smirnov's theory.

The solution of Equations (20) and the subsequent extraction of the scattering  $S$ -matrix were obtained by a simple generalization of the log derivative algorithm of Johnson (1974) to the case of a repulsive Coulomb potential in one or more of the scattering channels. Particular care was taken in generating the regular and irregular Coulomb functions and the Ricatti-Bessel functions; many existing subroutines are unreliable for values of  $r$  in the range where  $K \approx kr$ . The claims of

Table 3. Calculated total cross section  $\sigma$  (in units of  $a_0^2$ ) and reaction rates  $\sigma v$  (in units of  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) for the charge exchange reaction  $\text{Si}^{2+} + \text{H} \rightarrow \text{Si}^+ + \text{H}^+$

Barycentric energy		$\sigma$	$\sigma v$	
eV	$E/k$ ( $^\circ\text{K}$ )	$a_0^2$	$(v = (2\mu E)^{1/2})$ $10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$K$ max
$8.617 \cdot 10^{-5}$	1	6980	2.57	7
$2.585 \cdot 10^{-4}$	3	3730	2.38	9
$8.617 \cdot 10^{-4}$	10	1570	1.83	12
$2.585 \cdot 10^{-3}$	30	826	1.67	16
$8.617 \cdot 10^{-3}$	100	472	1.74	21
$2.585 \cdot 10^{-2}$	300	259	1.65	28
$8.617 \cdot 10^{-2}$	1000	197	2.29	43
$2.585 \cdot 10^{-1}$	3000	178	3.59	67
$8.617 \cdot 10^{-1}$	10000	140	5.16	116
2.585	30000	104	6.63	199

Johnson as to the reliability and the simplicity of his method are justified; no difficulties were encountered in the energy range used ( $10^{-5}$  eV–1 eV) even when, as at very low energies, resonance effects are present.

The results of the computed cross sections, together with the number of partial waves which contribute effectively to the sum over  $K$ , are presented in Table 3. The accuracy of the results depends upon the precision of the matrix coupling elements  $H_{11}, H_{22}, H_{12}$ . An estimate of the quality of our results may be obtained by investigating the sensitivity to the potential energy curves. We have used a variant of the potential of Szydlik and Green, which reproduces the energy of  $\text{Si}^+(3p)$  to within 2%. The corresponding cross sections differ from those of Table 3 by only a few per cent for energies greater than  $10^\circ\text{K}$ . Below  $10^\circ\text{K}$ , the cross sections are dominated by resonance effects (corresponding to classical orbiting effects), which are sensitive to the potential energy surfaces in the region of the potential well of  $H_{11}$ . The tabulated cross sections at  $3^\circ$  and  $1^\circ\text{K}$  may therefore be subject to some error, but are nevertheless of the correct order of magnitude.

## Conclusion

The cross section for the charge exchange process  $\text{Si}^{2+} + \text{H} \rightarrow \text{Si}^+ + \text{H}^+$  can attain large values at thermal energies. In the range  $10$ – $300^\circ\text{K}$ , the reaction rate remains almost constant around  $1.7 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ . Thus in diffuse interstellar clouds, electron capture of  $\text{Si}^{2+}$  occurs primarily by charge exchange and not by radiative recombination.

## References

- Bardsley, J. N.: 1974, *Case Studies in Atomic Physics* 4, 299  
 Bates, D. R., Moiseiwitsch, B. L.: 1954, *Proc. Phys. Soc.* A67, 805–12  
 Bates, D. R., Reid, R. H. G.: 1968, *Advances in Atomic and Molecular Physics* 4, 13–35  
 Blint, R. J., Watson, W. D., Christensen, R. B.: 1976, *Astrophys. J.* 205, 634–37

- Bottcher, C., Dalgarno, A.: 1974, *Proc. Roy. Soc. A* **340**, 187—98
- Dalgarno, A.: 1975, *Atomic Physics* **4**, 325—35, Plenum Press: New York
- Dalgarno, A., Bottcher, C., Victor, G.A.: 1970, *Chem. Phys. Letters* **7**, 265—7
- Edmonds, A.R.: 1960, *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton: University Press
- Field, G.B.: 1975, *Atomic and Molecular Physics and the Interstellar Matter*, ed. by Balian, R., Encrenaz, P., Lequeux, J., p. 467—531, North Holland/Amsterdam
- Gaussorgues, C., Lesech, C., Masnou-Seeuws, F., McCarroll, R., Riera, A.: 1975, *J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys.* **8**, 239—52
- Hunter, G., Pritchard, H.O.: 1967a, *J. Chem. Phys.* **46**, 2146—52
- Hunter, G., Pritchard, H.O.: 1967b, *J. Chem. Phys.* **46**, 2153—8
- Johnson, B.R.: 1973, *J. Computational Phys.* **13**, 445—9
- McCarroll, R., Valiron, P.: 1975, *Astron. Astrophys.* **44**, 465—7
- O'Malley, T.F.: 1971, *Advances in Atomic and Molecular Physics* **7**, 223—49
- Rogerson, J.B., York, D.G., Drake, J.F., Jenkins, E.B., Morton, D.C., Spitzer, L.: 1973, *Astrophys. J.* **181**, L 110—115
- Smirnov, B.M.: 1973, *Asymptoticheskiye Metody y teorii atomnykh stolknovenii*, Atomizdat, Moscow
- Steigman, G.: 1975a, *Astrophys. J. Letters* **195**, L 39—41
- Steigman, G.: 1975b, *Astrophys. J.* **199**, 336—9
- Steigman, G.: 1975c, *Astrophys. J.* **199**, 642—6
- Szydlík, P.P., Green, A.E.S.: 1974, *Phys. Rev. A* **9**, 1885—94
- Valiron, P.: 1976, Thèse de 3e cycle, Université de Bordeaux I, No. d'ordre 1279 (unpublished)

### Remarques

Avec un taux de réaction au moins égal à  $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  à toutes températures, l'échange de charge avec l'hydrogène est donc le mécanisme dominant pour la recombinaison de  $\text{Si}^{+2}$  dans les nuages interstellaires diffus. L'ion  $\text{Si}^+$  étant formé dans l'état fondamental, la réaction inverse, faiblement endothermique en regard du seuil d'ionisation de  $\text{Si}^+$ , est rapide également et permet d'obtenir préférentiellement l'ion  $\text{Si}^{+2}$  dans des plasmas coronaux à une température aussi basse que  $20\,000^\circ\text{K}$  (Baliunas et Butler 1980, et discussion I - 5, p. 36-38). La mesure du rapport  $\text{Si III}/\text{Si II}$  apparaît donc comme un thermomètre sensible pour l'étude de ces plasmas dans la mesure où les taux de réaction de la recombinaison de  $\text{Si}^{+2}$  et de l'ionisation inverse de  $\text{Si}^+$  sont connus très précisément.

Nos résultats précédents de 1976 étaient affectés de deux défauts principaux. D'une part nous avons évité le calcul du couplage radial au prix d'un passage semi-empirique à une représentation diabatique (voie d'entrée covalente, voie de sortie ionique, couplage diabatique de forme exponentielle), et d'autre part nous avons négligé l'influence du couplage rotationnel, sans pouvoir estimer précisément l'influence de ces approximations. Nous présentons maintenant dans la table I un calcul "indiscutable" tenant compte exactement des couplages radiaux et rotationnels entre les trois états moléculaires corrélés à  $\text{H} (1s)$  et  $\text{Si}^+ (3s^2, 3p)$  selon la méthode décrite en III - 5 (cf thèse de 3ème cycle de M. Gargaud, 1981).

Les nouveaux taux de réaction sont très proches de ceux de 1976, justifiant ainsi complètement les conclusions de Baliunas et Butler.

Aux énergies inférieures à  $100 \text{ eV}$ , le couplage rotationnel est sans influence sur la section efficace totale. Son seul rôle est de mélanger les états  $\sigma 3p (\text{Si}^+)$  et  $\pi 3p (\text{Si}^+)$ . Le rapport de branchement correspondant est très sensible à la différence d'énergie à l'infini entre la voie  $\sigma 3p$  et  $\pi 3p$ , il ne peut donc être obtenu sans tenir compte de la structure fine de l'ion  $\text{Si}^+$ . Dans la mesure où l'ionisation de  $\text{Si}^+$  par transfert de charge avec  $\text{H}^+$  n'est efficace que pour des températures d'au moins  $10\,000^\circ\text{K}$ , les niveaux de structure fine de  $\text{Si}^+$  sont peuplés proportionnellement à leur poids statistique, et la connaissance de ce rapport de branchement est inutile. Par ailleurs, je fournis quelques indications pour expliquer le succès de notre diabatation



semi-empirique dans le chapitre III - 6.

Nos résultats quantiques sont en excellent accord avec les calculs Landau-Zener de Bates et Moiseiwitsch (1954) présentés dans la table II. La chute de la section efficace Landau-Zener (L-Z) en dessous de 4 000°K est due à l'omission des effets de trajectoire des noyaux (voir III - 1). L'accord remarquable dans la gamme de températures 8 000 - 32 000°K tient à deux raisons "accidentelles". D'une part la formule de L-Z, supposant que la vitesse radiale des noyaux est constante dans la région du pseudo-croisement, est plus précise aux faibles vitesses quand la probabilité de traverser le pseudo-croisement est importante (pour le système  $N^{+3} - H$ , cette probabilité est petite et les résultats L-Z sous estiment sensiblement la section efficace, cf fig. 1 chapitre III - 5). D'autre part, l'écart en énergie entre les courbes  $\Sigma$  au pseudo-croisement, évalué empiriquement par Bates et al., est légèrement trop grand (0.1 eV contre 0.07 eV pour notre calcul moléculaire), ce qui a pour effet de compenser les défauts des résultats Landau-Zener présentés figure 3 dans notre article de 1976.

TABLE I

Transfert de charge  $\text{Si}^{+2} \rightarrow \text{Si}^+ + \text{H}^+ + 2.74 \text{ eV}$ .  
 Taux de réaction<sup>(\*)</sup> de la réaction directe et inverse  
 moyenné sur une distribution maxwellienne de vitesses ( $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ).

$$\langle \sigma \cdot v \rangle (10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$

T°K	Echange direct	Ionisation inverse
10	1.978	
20	1.799	
30	1.765	
50	1.749	
100	1.724	
200	1.741	
300	1.818	
500	2.013	
1 000	2.495	
2 000	3.200	
3 000	3.681	
5 000	4.335	0.003
10 000	5.279	0.073
20 000	6.264	0.426
30 000	6.871	0.794
50 000	7.703	1.360
100 000	9.095	2.207
200 000	11.167	3.176
300 000	12.937	3.879
500 000	15.958	4.992
1 000 000	21.758	7.026

(\*) Calcul quantique incluant les trois états  $\sigma$  1s (H),  
 $\sigma$  3p ( $\text{Si}^+$ ),  $\pi$  3p ( $\text{Si}^+$ ) et les trois couplages radiaux  
 et rotationnels entre ces états.

Table II

Echange de charge de  $\text{Si}^{+2}$  avec H.  
 Comparaison de nos résultats quantiques aux taux de réaction  
 prédits par Bates et Moiseiwitsch (1954).  
 (Voir discussion précédente)

$$\langle \sigma \cdot v \rangle (10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$

T (°K)	Calcul quantique (*)	Bates et al. (1954)
1 000	2.49	(1.7) <sup>++</sup>
2 000	3.20	(2.4) <sup>++</sup>
4 000	4.04	(3.5) <sup>++</sup>
8 000	4.97	4.8
16 000	5.94	6.1
32 000	6.97	7.5

(\*) Calcul présenté dans la table I.

(++) Valeurs incertaines selon Bates et al. d'après leur analyse des conditions de validité de la formule de Landau-Zener.



### III.4 - Echange de charge de $N^{3+}$ avec H

(estimation empirique du couplage diabatique)

## Charge Exchange of $N^{3+}$ Ions with Atomic Hydrogen in the Interstellar Gas

R. McCarroll and P. Valiron

Laboratoire d'Astrophysique\*, Université de Bordeaux I, F-33405 Talence, France

Received October 30, 1978

**Summary.** The cross section for the  $N^{3+}$ -H charge exchange reaction is calculated within the framework of the molecular model of atomic collisions. The potential energy curves of the  $NH^{3+}$  molecular ion are determined by a model potential method. The scattering equations describing the collision are derived in a fully quantal approach and solved to obtain the *S*-matrix. For temperatures less than 400 K, the reaction rate remains fairly constant of the order of  $2-3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (a minimum of  $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  occurs at 300 K). For temperatures exceeding 400 K the reaction rate increases with *T*, attaining  $8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  at 30000 K.

**Key words:** charge exchange - multi charged ions - interstellar matter

### Introduction

It is now well established that charge exchange reactions in the interstellar gas are of considerable importance in the determination of ion abundances (Blin et al., 1976; Christensen et al., 1977; Dalgarno and Butler, 1978; McCarroll and Valiron, 1975, 1976, 1978; Steigman, 1975). In many cases, the charge exchange rate of multiple charged ions with atomic hydrogen can exceed the radiative recombination rate even in the very tenuous interstellar medium. Charge exchange reactions can also influence the ion abundances in planetary nebula (Péquignot et al., 1978).

In the thermal energy range of astrophysical interest, there is no experimental data available and we must rely primarily on theoretical calculations. The case of  $N^{3+}$ -H charge exchange is particularly interesting since although representative of reactions with ions of charge  $Z \geq 3$ , it can be treated in a simple way, there being only one active valence electron involved in the rearrangement process.

The problem has already been investigated by Christensen et al., who used the Hartree-Fock method to calculate the relevant potential energy curves of  $NH^{3+}$  and the corresponding dynamic coupling matrix elements. However, their subsequent calculation of the charge exchange cross section was carried out in the framework of the semi-classical rectilinear trajectory model, which, while valid for temperatures in excess of 5000 K, is not applicable at lower temperatures. For temperatures of the order of 1000 K and lower, orbiting effects become important due to the

strong attractive polarization potential between  $N^{3+}$  and H. The cross section should then increase with decreasing energy in accordance with the Langevin formula (cf. Massey, 1971). In contrast, at higher energies, the cross section increases with energy, as is indicated by the results of Christensen et al. A minimum in the cross section is then to be expected at some intermediate energy. In this work, we propose to investigate the low energy behaviour of the cross section using a quantal method; particular attention will be given to the cross section minimum.

The charge exchange reaction proceeds via pseudo-crossings of the potential energy surfaces correlated to the initial and final reaction products. The first stage of the calculation is therefore to obtain the relevant potential energy surfaces of the  $NH^{3+}$  system.

Atomic units are used throughout except where stated otherwise.

### Calculation of the Potential Energy Curves of $NH^{3+}$

The  $NH^{3+}$  system, in which a single valence electron interacts with two ionic cores of spherical symmetry, is ideally suited for treatment by a model potential method. The model Hamiltonian of the molecule is generated from the model potentials of the atomic ion cores using the prescription of Botcher and Dalgarno (1974) (see also Valiron et al., 1979). Apart from its simplicity, the model potential method has an added advantage over many ab-initio methods in that the correct dissociation limit and long range interactions are given accurately. Such considerations are of vital importance in the investigation of reactions at thermal energies.

The main difficulty is to construct a suitable potential for the  $N^{3+}$  core. Using the method of Valiron (1976), we have adopted the form

$$V_{N^{3+}}(r) = -[4(1 + 0.1152r) \exp(-2.422r) + 3]/r. \quad (1)$$

The eigen-values of the model Hamiltonian constructed from (1) are compared in Table 1 with the experimental energy levels of  $N^{2+}$ . The accuracy of the model eigen-values is sufficient for our purposes.

**Table 1.** Comparison of calculated and experimental energy levels (in eV) of  $N^{2+}$

Atomic level	Experimental	Model potential
2p	47.44	47.47
3s	20.00	19.68
3p	16.98	17.09
4s	10.11	9.98

Send offprint requests to: R. McCarroll

\* Equipe de recherche 137 du CNRS

178

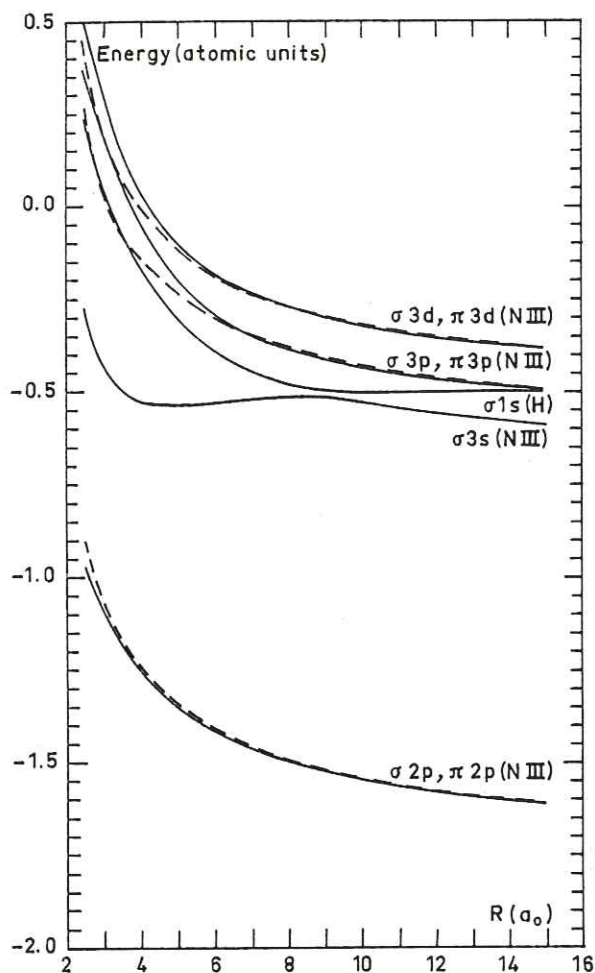


Fig. 1. Potential energies (in atomic units) of the ground and lower excited  $\Sigma$  and  $\Pi$  states of  $\text{NH}_3^+$  as a function of internuclear distance. Of particular interest is the avoided crossing of the  $(\sigma 1s_{\text{H}})^2\Sigma$  and  $(\sigma 3s_{\text{N}})^2\Sigma$  in the vicinity of  $9a_0$ . This crossing is responsible for the charge exchange reaction

Taking the N and H nuclei respectively at positions  $A$  and  $B$ , the model Hamiltonian for  $\text{NH}_3^+$  may be written as

$$H_m = T + V_{\text{N}^3+}(r_a) - 1/r_b + U_{\text{core}} \quad (2)$$

where  $T$  is the electronic kinetic energy,  $r_a, r_b$  are respectively the position vectors of the valence electron with respect to  $A$  and  $B$  and  $U_{\text{core}}$  is the core-core interaction. Since the core polarization is relatively unimportant, it suffices to take  $U_{\text{core}}$  equal to the nuclear core repulsion  $3/R$  where  $R = r_a - r_b$ .

The eigenvalues of  $H_m$  are determined by a conventional variational method using a basis set of Slater-type orbitals in prolate spheroidal coordinates  $(\lambda, \mu, \phi)$  where

$$\lambda = (r_a + r_b)/2R, \quad \mu = (r_a - r_b)/2R \quad (3)$$

and  $\phi$  is the azimuthal coordinate. The basis functions are of the form

$$\Phi_{\epsilon, p, q, m, \beta}(\lambda, \mu, \phi) = [(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)]^{|m|/2} \lambda^p \mu^q \cdot \exp[-\beta R(\lambda + \epsilon\mu)] \exp(im\phi) \quad (4)$$

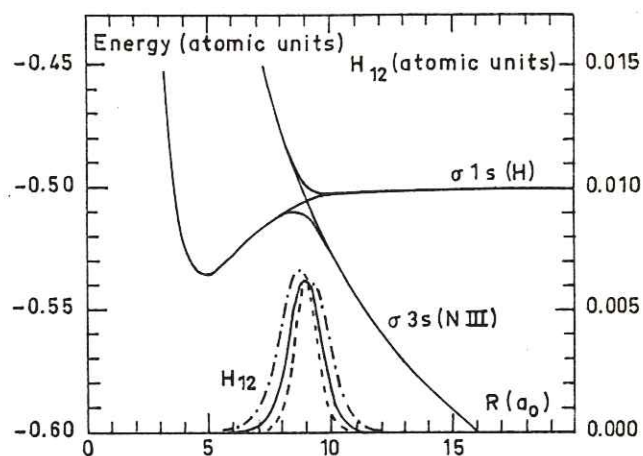


Fig. 2. Potential energies (in atomic units) of the  $(\sigma 1s_{\text{H}})^2\Sigma$  and  $(\sigma 3s_{\text{N}})^2\Sigma$  states showing the avoided crossing, referred to in Fig. 1, on an expanded scale. The adiabatic curves are shown together with the diagonal terms  $H_{11}$  and  $H_{22}$  of the diabatic representation. Also given is the diabatic matrix element  $H_{12}$  (defined in the text). The solid curve is our best determination of  $H_{12}$ ; the curves (---) and (- · - ·) designate two poor estimations of  $H_{12}$ , referred to in the text, used to investigate the sensitivity of the cross sections to  $H_{12}$

where  $m$  is the projection ( $\pm A$ ) of the electronic angular momentum on the internuclear axis and  $\epsilon = 1$  if the orbital refers to centre  $A$ ,  $\epsilon = -1$  if it refers to centre  $B$ ;  $p$  and  $q$  are taken to have integral non-negative values and  $\beta$  is real positive. For a more detailed discussion of the basis set see McCarroll and Valiron (1976) and Valiron (1976).

The calculated potential energy curves are presented in Figs. 1 and 2 for the ground and first few excited states of  $\Sigma$  and  $\Pi$  symmetry.

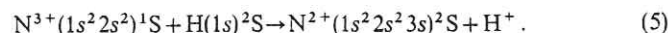
The avoided crossing of the  $(\sigma 3s_{\text{N}})^2\Sigma$  and  $(\sigma 1s_{\text{H}})^2\Sigma$  states in the vicinity of  $9a_0$  is clearly exhibited. The energy separation of 0.34 eV is in excellent agreement with the calculations of Christensen et al.

An avoided crossing (not shown in the figures) of the  $(\sigma 1s_{\text{H}})^2\Sigma$  and  $(\sigma 3p_{\text{N}})^2\Sigma$  states occurs in the vicinity of  $16a_0$ . Using the asymptotic formula of Smirnov (1973), which should be reliable at long distances, the energy separation at the avoided crossing is estimated to be  $2.2 \cdot 10^{-4}$  eV. For such a weak interaction, the curve crossing is nearly diabatic and contributes to the charge-exchange rate to only a minor extent (This point is discussed more fully in the last section).

A fortiori, the crossing involving the  $(\sigma 3d_{\text{N}})^2\Sigma$  state around  $30a_0$  can be safely neglected.

#### Calculation of the Charge Exchange Cross Section

The calculated potential energy curves of the preceding section confirm the findings of Christensen et al. that charge exchange must occur primarily via the  $\Sigma - \Sigma$  avoided crossing at  $R_0 = 9a_0$  corresponding to the reaction



It is therefore adequate to limit the expansion of the total wave function to the two molecular states involved in the crossing. A



quantum mechanical formulation of the scattering problem as in McCarroll and Valiron (1976) is used.

The total wave-function  $\Psi_{KM}$  of the colliding system for a given total angular momentum ( $K, M$ ) is expanded as

$$\Psi_{KM} = (-)^K \frac{1}{R} \left( \frac{2K+1}{4\pi} \right)^{1/2} \sum_{\alpha, A} F_{\alpha, A}^K(R) \chi_{\alpha, A}(r; R) D_{AM}^K(\theta, \xi, \eta) \quad (6)$$

where  $(\xi, \eta)$  are the azimuthal angles of the internuclear axis with respect to a fixed reference frame in the centre of mass system,  $D_{AM}^K$  the symmetric top functions and  $\chi_{\alpha, A}$  the adiabatic wave-function of state  $(\alpha, A)$  defined by

$$H_m \chi_{\alpha, A}(r, R) = E_{\alpha, A}(R) \chi_{\alpha, A}(r, R). \quad (7)$$

The radial functions  $F_{\alpha, A}^K(R)$  are to a good approximative solutions of a set of coupled differential equations (Gaussorgues et al., 1975), which in the present case, where only two  $\Sigma$  states are involved, may be reduced (dropping the suffix  $A$ ) to

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F_{\alpha}^K}{dR^2} + \left\{ 2\mu[E_0 - E_{\alpha}(R)] - \frac{K(K+1)}{R^2} \right\} F_{\alpha}^K \\ = -2 \frac{dF_{\alpha}^K}{dR} \left\langle \alpha \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \alpha' \right\rangle - F_{\alpha}^K \left\langle \alpha \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right| \alpha' \right\rangle \quad (\alpha' \neq \alpha) \end{aligned} \quad (8)$$

where  $E_0$  is the asymptotic collision energy in the centre of mass system.

The direct calculation of the radial coupling matrix element  $\left\langle \alpha \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \alpha' \right\rangle$  may be avoided by transforming to a suitable diabatic representation (Smith, 1969; O'Malley, 1971). The adiabatic wave-functions are written as

$$\chi_{\alpha}(r; R) = \sum_{\alpha'=1}^2 a_{\alpha', \alpha}(R) \psi_{\alpha'}(r; R) \quad (9)$$

where the diabatic functions  $\psi$  are chosen so that the matrix element  $\left\langle \psi_1 \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \psi_2 \right\rangle$  be negligibly small and where for  $R \gg R_0$   $\psi_{\alpha} = \chi_{\alpha}$  while for  $R \ll R_0$ ,  $\psi_1 = \chi_2$ , and  $\psi_2 = \chi_1$ . The scattering equations may then be rewritten in the simpler form

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F_{\alpha}^K}{dR^2} + \left\{ 2\mu[E_0 - H_{\alpha\alpha}(R)] - \frac{K(K+1)}{R^2} \right\} F_{\alpha}^K \\ = 2\mu H_{\alpha\alpha'} F_{\alpha'}^K \quad (\alpha' \neq \alpha) \end{aligned} \quad (10)$$

where  $H_{\alpha\alpha'} = \langle \psi_{\alpha} | H_m | \psi_{\alpha'} \rangle$ .

The matrix elements  $H_{\alpha\alpha'}$  are estimated directly from the calculated adiabatic potential energy curves by imposing the condition that the diagonal elements  $H_{\alpha\alpha}$  vary as smoothly as possible in the vicinity of  $R_0$ . Practically we assume a functional form for the angle  $A$  defining the rotation matrix ( $a$ ) of (9)

$$(a) = \begin{pmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{pmatrix} \quad (11)$$

which describes the diabatic representation. We have chosen

$$A = \frac{\pi}{4} [1 - \tanh\{(R - C_1)/C_2\}]. \quad (12)$$

This formula meets the asymptotic requirements for  $A$  and describes the interaction  $H_{\alpha\alpha'}$  in Gaussian-like form with two parameters, the position of the crossing  $C_1$  and the width  $C_2$ . The parameters  $C_1$  and  $C_2$  are then varied to minimize the RMS curvature of the diabatic curves evaluated from its cubic spline interpolation coefficients.

**Table 2.** Cross section for  $N^{3+} - H$  charge exchange involving capture into the  $N^{2+}$  ( $1s^2 2s^2 3s$ )  $^2S$  state (see reaction 5 of text). Included for comparison with the quantal calculations are the results of the Landau-Zener model and the interpolated values of Christensen et al. Also given is the maximum value of  $K$  required in the calculation

Energy		$K_{\max}$	Cross sections ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ )		
a.u.	eV		Quantal results	Landau-Zener	Christensen et al.
$3 \cdot 10^{-6}$	$8.16 \cdot 10^{-5}$	10	132	—	—
$9 \cdot 10^{-6}$	$2.45 \cdot 10^{-4}$	12	117	—	—
$3 \cdot 10^{-5}$	$8.16 \cdot 10^{-4}$	15	80	—	—
$9 \cdot 10^{-5}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$	19	29.8	—	—
$3 \cdot 10^{-4}$	$8.16 \cdot 10^{-3}$	24	21.2	—	—
$9 \cdot 10^{-4}$	$2.45 \cdot 10^{-2}$	33	7.21	0.006	—
$3 \cdot 10^{-3}$	$8.16 \cdot 10^{-2}$	45	6.61	1.85	—
$9 \cdot 10^{-3}$	$2.45 \cdot 10^{-1}$	67	8.69	3.64	3.80
$3 \cdot 10^{-2}$	$8.16 \cdot 10^{-1}$	111	19.0	14.2	13.9
$9 \cdot 10^{-2}$	2.45	157	29.7	26.0	25.7

The procedure is not of course a highly accurate one, since the diagonal elements  $H_{\alpha\alpha}$  are rather insensitive to small variations in  $C_1$  and  $C_2$ . However, in the present case where only one well localized crossing occurs, the method is adequate. [Ideally one should compute the radial matrix elements directly or some other molecular property, which varies rapidly at the crossing point, for example as described by Macias and Riera (1978).] Our best estimate of  $H_{12}$  is given by the solid curve in Fig. 2. The two dashed curves give extreme limits to the errors in  $H_{12}$  that might be obtained by a careless application of the procedure.

The solution of (10) and the subsequent extraction of the scattering  $S$ -matrix are carried out using an extension of the method of Johnson (1974) to the case of a repulsive Coulomb potential in one or more of the scattering channels (Valiron, 1976). The method is particularly advantageous at low energies. At higher energies when the radial function oscillates more rapidly and when a larger number of partial waves contribute to the cross section, it can become time-consuming. Semi-classical methods are then to be preferred. Indeed, as it turns out, the simple Landau-Zener formula is sufficiently accurate at high energies.

## Results and Discussion

The computed cross sections, together with the number of partial waves required in the sum over  $K$ , are presented in Table 2. The accuracy of the results is limited by the uncertainties in the determination of  $H_{12}$ . To estimate the reliability of our results, calculations were also performed with the  $H_{12}$  as given by the dashed curves in Fig. 2. The cross section is fairly sensitive to errors particularly at low temperatures. Thus a 30% change in the width of  $H_{12}$  changes the cross section by 50% at 100 K and by 20% at 300 K. However, since such a large change in the width of  $H_{12}$  is well outside the expected error in our adopted  $H_{12}$ , the tabulated cross sections should be reliable enough for astrophysical applications.

For energies of 2 eV and above, the results compare favorably both with the semi-classical calculations of Christensen et al. and with the Landau-Zener formula. However, at lower energies



**Table 3.** Reaction rates  $\langle\sigma v\rangle$  in units of  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  for  $\text{N}^{3+} - \text{H}$  charge exchange at various temperatures. Comparison is made with interpolated values of Christensen et al.

$T$ ( $^{\circ}\text{K}$ )	Ours results	Christensen et al.
1	0.187	—
3	0.261	—
10	0.273	—
30	0.247	—
100	0.234	—
300	0.211	—
1,000	0.388	—
3,000	1.11	0.79
10,000	3.56	3.1
30,000	7.90	8.0

**Table 4.** Cross-sections for  $\text{N}^{3+} - \text{H}$  charge exchange involving capture into the  $\text{N}^{2+} (1s^2 2s^2 3p) ^2P$  state (reaction 12 of text), calculated according to the Landau-Zener model

Energy		$K_{\text{max}}$	Cross section ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ ) Landau-Zener
a.u.	eV		
$3 \cdot 10^{-6}$	$8.16 \cdot 10^{-5}$	2	0.284
$9 \cdot 10^{-6}$	$2.45 \cdot 10^{-4}$	3	0.113
$3 \cdot 10^{-5}$	$8.16 \cdot 10^{-4}$	5	0.048
$9 \cdot 10^{-5}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$	9	0.035
$3 \cdot 10^{-4}$	$8.16 \cdot 10^{-3}$	16	0.017
$9 \cdot 10^{-4}$	$2.45 \cdot 10^{-2}$	28	0.011
$3 \cdot 10^{-3}$	$8.16 \cdot 10^{-2}$	51	0.006
$9 \cdot 10^{-3}$	$2.45 \cdot 10^{-1}$	89	0.004
$3 \cdot 10^{-2}$	$8.16 \cdot 10^{-1}$	162	0.002
$9 \cdot 10^{-2}$	2.45	281	0.001

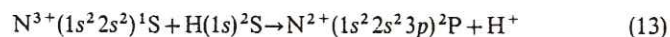
*Note.* The cross sections in this table have been computed assuming the kinetic energy at the crossing point to be equal to the collision energy. This approximation should not be serious at energies  $> 10^{-2} \text{ eV}$ , since the attractive polarization potential energy is only of the order of  $8 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  at the crossing point. For energies lower than  $10^{-2} \text{ eV}$ , the results should provide an upper limit to the true cross-section, since throughout the range of tabulated energies, the Landau-Zener cross section decreases with increasing energy.

orbiting effects become important and the semi-classical methods underestimate the cross-section. Attention is drawn to the cross-section minimum of  $6.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  at an energy of  $0.05 \text{ eV}$ .

The reaction rates  $\langle\sigma v\rangle$  computed by averaging over a Maxwellian distribution are presented in Table 3. (The cross sections for energies greater than  $2.45 \text{ eV}$  required for the averag-

ing process were obtained by the Landau-Zener formula.) As expected, the variation of  $\langle\sigma v\rangle$  with temperature is much smoother than that of the cross section with energy. At temperatures from  $1-400 \text{ K}$ ,  $\langle\sigma v\rangle$  is of the order of  $2-3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , a shallow minimum of  $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  being predicted at  $300 \text{ K}$ .

We have also considered the contribution to the charge exchange rate from the reaction



which takes place via the  $\sigma(3p_{\text{N}}) ^2\Sigma$ ,  $\sigma(1s_{\text{H}}) ^2\Sigma$  avoided crossing at  $16a_0$ . Using the energy difference at the crossing of  $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$  computed by the method of Smirnov, the cross section has been calculated by the Landau-Zener formula (which in this case should be accurate down to  $10 \text{ K}$  or so). The results, shown in Table 4, indicate that reaction (13) contributes only weakly to the total charge exchange rate.

We may thus conclude that  $\text{N}^{3+} - \text{H}$  charge exchange occurs mainly by capture into the  $3s$  state of  $\text{N}^{2+}$ ; the reaction rate even at thermal energies is sufficiently large to be a controlling factor in the determination of ion abundances.

## References

- Blint, R.J., Watson, W.D., Christensen, R.B.: 1976, *Astrophys. J.* **205**, 634
- Bottcher, C., Dalgarno, A.: 1974, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **340**, 187
- Christensen, R.B., Watson, W.D., Blint, R.J.: 1977, *Astrophys. J.* **213**, 712
- Dalgarno, A., Butler, S.E.: 1978, *Comm. Atom. Mol. Phys.* **7**, 129
- Gaussorgues, C., Le Sech, C., Masnou-Seeuws, F., McCarroll, R., Riera, A.: 1978, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **8**, 239
- Johnson, B.R.: 1973, *J. Comp. Phys.* **13**, 445
- McCarroll, R., Valiron, P.: 1975, *Astron. Astrophys.* **44**, 465
- McCarroll, R., Valiron, P.: 1976, *Astron. Astrophys.* **53**, 83
- McCarroll, R., Valiron, P.: 1978, *J. Phys.* **39**, C1, 52
- Macias, A., Riera, A.: 1978, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11**, L489
- Massey, H.S.W.: 1971, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Vol. 3
- O'Malley, T.F.: 1971, *Adv. Atomic and Molecular Physics* **7**, 223
- Pequignot, D., Aldrovandi, S.M.V., Stasinska, G.: 1978, *Astron. Astrophys.* **63**, 313
- Smirnov, B.M.: 1973, *Asymptoticheskiye Methody y teorii atomnykh stolknovenii*, Atomizdat, Moscow
- Steigman, G.: 1975, *Astrophys. J. Letters* **195**, L39
- Smith, F.T.: 1969, *Phys. Rev.* **179**, 111-123
- Valiron, P.: 1976, Thèse de 3e cycle, Université de Bordeaux I, No. d'ordre 1279, unpublished
- Valiron, P., Gayet, R., McCarroll, R., Masnou-Seeuws, F., Philippe, M.: 1979, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **12**, 53

### Remarques

L'article traitant du système  $\text{SiH}^{+2}$  (section III - 3) et l'article précédent sur  $\text{NH}^{+3}$  reposent sur la même hypothèse : il est possible de définir empiriquement des états diabatiques pour lesquels le couplage radial est négligeable, ces états se croisent au niveau du pseudo-croisement et tendent de part et d'autre vers les états adiabatiques (cf fig. 2).

Dans le cas de  $\text{SiH}^{+2}$ , j'avais de plus supposé (avec de bons arguments physiques !) une forme fonctionnelle pour les énergies diabatiques  $H_{11}$  et  $H_{22}$  et pour le couplage diabatique  $H_{12}$ . Les paramètres ajustables de ces trois formes fonctionnelles avaient alors été ajustés afin que la diagonalisation de la matrice diabatique correspondante reproduise avec précision les énergies adiabatiques.

Dans les cas de  $\text{NH}^{+3}$ , j'ai réduit le nombre d'hypothèses en supposant une forme fonctionnelle simple pour l'angle de la rotation faisant passer de la représentation adiabatique à la représentation diabatique, et les deux paramètres ajustables correspondants ont été ajustés afin d'obtenir des diabatiques aussi "lisses" que possible. Une telle procédure est adaptée à l'utilisation des polynômes de Spline pour l'interpolation des courbes et est très commode de mise en oeuvre.

Le seul ennui est que la forme utilisée pour représenter l'angle de la rotation n'est pas physique ! En effet le couplage radial entre deux états adiabatiques en pseudo-croisement est d'allure lorentzienne (cf Faist, M.B. et Levine, RD, 1976, J. Chem. Phys., 2953), ce point est d'ailleurs bien vérifié par tous nos calculs explicites du couplage ainsi que par Watson et Christensen, 1979. Il en résulte que l'angle de la rotation, qui est l'intégrale du couplage radial depuis  $R = \infty$  (cf section III - 5), n'a pas l'allure correcte dans la formule (12). Il conviendrait en fait de remplacer la tangente hyperbolique par une tangente ordinaire.

Dans ces conditions, on comprend que le couplage  $H_{12}$  que j'ai obtenu n'ait pas l'allure exponentielle comme pour le système  $\text{SiH}^{+2}$ , mais une allure curieusement gaussienne. Cela est simplement dû au fait que l'angle (12) tend trop brutalement vers 0 ou  $\pi/2$ .

Malgré cette imperfection de la diabatisation empirique, les taux de réactions obtenus sont très proches des taux "exacts" de la section III - 5. Les exemples de  $\text{NH}^{+3}$  et  $\text{SiH}^{+2}$  semblent donc indiquer que, dans les cas où l'échange de charge procède via un pseudo-croisement bien localisé à assez grande distance, il est possible d'obtenir une estimation précise du taux de réaction sans effectuer le calcul des éléments de matrice du couplage radial.



III.5 - Echange de charge de  $N^{+3}$  et  $C^{+4}$  avec H  
(calcul exact des couplages dynamiques)

CHARGE EXCHANGE WITH MULTIPLY CHARGED IONS AT LOW ENERGIES;  
APPLICATION TO THE  $N^{+3}/H$  AND  $C^{+4}/H$  SYSTEMS<sup>++</sup>

M. Gargaud, J. Hanssen, R. McCarroll and P. Valiron

Laboratoire d'Astrophysique,<sup>\*</sup> Université de Bordeaux 1, 33405 - Talence, France

Short title: Charge exchange in  $N^{+3}/H$  and  $C^{+4}/H$  systems.

\* Equipe de recherche 137 du CNRS.

<sup>++</sup> A paraître dans J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.

ABSTRACT.

The cross sections for charge exchange in  $N^{+3}/H$  and  $C^{+4}/H$  collisions are computed using a molecular treatment for energies in the range 0.01 to 100 eV. The potential surfaces of all molecular states which interact via avoided crossings, either directly or indirectly with the entry channel have been calculated using a model potential method. Radial coupling matrix elements between all interacting states of the same symmetry have been determined with precision. These are subsequently used in a fully quantum mechanical treatment of the collision dynamics.

Explicit introduction of translation factors is avoided by imposing the boundary conditions on a sphere of finite radius  $R_0$ . In the interaction region, the scattering equations take the simple PSS form with the radial coupling matrix elements computed with respect to the origin of electronic coordinates at the centre of mass of the nuclei. With any other choice of origin, the PSS equations must be modified accordingly.

The influence of rotational coupling is investigated for the  $C^{+4}/H$  system. It is found to be unimportant.

The cross sections summed over all charge exchange channels are of course independent of  $R_0$ , for  $R_0$  sufficiently large. Fortunately, it also turns out that for the particular cases under investigation, the dependence of the individual capture cross sections on  $R_0$  is weak. In consequence our calculations are expected to provide a reliable estimate of the selective population of the excited states in the charge-exchange process.

## 1. INTRODUCTION.

Charge exchange reactions of multiply charged ions with neutral H and He atoms play an important role in many astrophysical plasmas under coronal conditions ( Field 1975, Péquignot 1980, Baliunas and Butler 1980). Since hydrogen is effectively completely ionized by electron collisions at temperatures exceeding 100 000 °K, the astrophysically interesting cross sections are those for collision energies ranging from 0.01 to 10 eV.

At low energies, experimental measurements are difficult and present day estimations of the cross sections are based almost exclusively on theoretical methods. Since at thermal energies, orbiting and tunnelling effects may be considerable, it has proved necessary to adopt a quantum mechanical description of the collision. Standard semi classical methods are reliable only for collision energies greatly exceeding the change in internal energy of the reactants.

Although the formulation of the problem in terms of the molecular model is qualitatively well understood, the practical application of the model does raise many problems. As is well known, the dynamic coupling matrix elements between different molecular states depend on the origin of the electronic coordinates and the corresponding scattering equations are not invariant with respect to a Galilean transformation. This defect can in principle be removed by the introduction of translation factors ( Bates and McCarroll 1958 ). Unfortunately, this leads to a very considerable complication in the calculations. Besides, as shown by Schneiderman and Russek (1969), the form of the translation factor in the interaction region is arbitrary ( only the asymptotic form is well defined ), with the result that the virtues of the translation factor approach are more formal than real. Of course, the problem of spurious coupling in the asymptotic region is eliminated, but in practice this problem may be less serious than the arbitrariness of the translation factor in the interaction region (Macias et al. 1980 ).



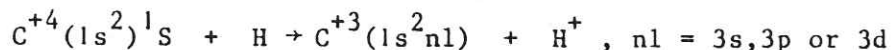
At low energies, only those molecular states which are degenerate or quasi-degenerate at some classically accessible internuclear distance interact appreciably in the course of the collision. If the basis set used in the collision includes all of these states then it may be expected that the cross sections should not be sensitive to the particular choice of translation factor.

In this work, the explicit introduction of translation factors is avoided by simply confining the collision to an interaction region of finite dimensions. The results of our calculations show that the procedure is adequate for the reactions under consideration.

Two representative systems are considered;  $N^{+3}/H$  and  $C^{+4}/H$ . Although the  $N^{+3}/H$  system has been previously studied (Christensen et al. 1978, McCarroll and Valiron 1979, Butler 1980, Butler et al. 1980), the influence of translation effects has not been investigated in any detail. From the theoretical viewpoint the  $N^{+3}/H$  system is particularly simple since charge exchange takes place primarily via a single  $\Sigma - \Sigma$  avoided crossing, leading to the reaction



In the  $C^{+4}/H$  system, charge exchange occurs via a multiple crossing network involving  $\Sigma$ ,  $\Pi$  and  $\Delta$  states. Three reaction channels are possible



involving coupling between seven molecular states. In this work, it will be assumed that at low energies the influence of rotational coupling is small compared with that due to the radial coupling term. The number of coupled states is then reduced to four. In order to assess the validity of this point, a quantitative estimate of the influence of rotational coupling will be presented in section 7.

In investigating translation effects, it is important to have reliable coupling matrix elements, whose accuracy changes neither with the internuclear distance nor with the origin of electronic coordinates. Only then can it be ensured that the variation of the matrix elements with respect to the choice of origin is real and not due to an artifact of the numerical calculations. For this reason, the model potential method, developed in connection with previous work (Valiron et al. 1979) is particularly advantageous, since the coupling matrix elements can be guaranteed to high precision, consistent with the model Hamiltonian.

Atomic units will be used except where stated otherwise.

## 2. MOLECULAR STRUCTURE CALCULATIONS.

Since charge exchange in  $N^{+3}/H$  and  $C^{+4}/H$  collisions takes place primarily via electron capture into excited states, we require reliable potential energy surfaces and dynamic coupling matrix elements of the first few Rydberg states of the corresponding molecular ion. This problem is ideally suited for treatment by a model potential method, especially since in both cases, the ionic cores are of spherical symmetry.

The model potential method has several advantages over many *ab-initio* methods in that it guarantees the correct dissociation limits and long range interactions; these considerations are of vital importance in the investigation of reactions at thermal energies. The model Hamiltonian of the molecular ion is generated from the model potentials of the atomic cores using the prescription of Bottcher and Dalgarno (1974) and Valiron et al.

For the  $N^{+3}$  ionic core, we have used the potential given by McCarroll and Valiron

$$V_{N^{+3}}(r) = - [4(1 + 0.1152 r)\exp(-2.422 r) + 3] / r \quad (1)$$

while for the  $C^{+4}$  core, we have constructed a potential using the method of Valiron (1976)

$$V_{C^{+4}}(r) = - \{2(1 + 4.180286 r)\exp(-7.72625 r) + 4\} / r \quad (2)$$

The eigenvalues of the corresponding model atomic Hamiltonians are compared with the experimental energy levels of  $N^{+2}$  and  $C^{+3}$  in Table 1. The precision is more than sufficient for our purposes.

The model Hamiltonian of the molecular ion may then be written as

$$H = T + V_b(r_b) - 1/r_a + U_{\text{core}} \quad (3)$$

where  $T$  is electronic kinetic energy,  $r_a$  and  $r_b$  are respectively the position vectors of the Rydberg electron with respect to nuclei A and B,  $U_{\text{core}}$  is the core-core interaction and subscripts a and b refer to the proton and heavy ion respectively. Since core polarization is relatively



unimportant in our case, it is adequate to take  $U_{\text{core}}$  as equal to the Coulomb repulsion of the ionic cores.

The eigen values  $\epsilon_i$  of  $H$  for a given internuclear distance  $R$  are determined by a standard variational method using a basis set of Slater-type orbitals in prolate spheroidal coordinates  $(\lambda, \mu, \phi)$ , defined by

$$\lambda = (r_a + r_b)/R \quad \mu = (r_a - r_b)/R \quad (4)$$

and  $\phi$  is the azimuthal coordinate. The basis functions are of the form

$$\phi(\lambda, \mu, \phi) = \{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)\}^{\Lambda/2} \lambda^p \mu^q \exp\{-\frac{\beta R}{2}(\lambda + \eta\mu)\} \exp(im\phi) \quad (5)$$

where  $m$  is the projection ( $\pm \Lambda$ ) of the electronic angular momentum on the internuclear axis and  $\eta = 1$  if the orbital refers to centre A,  $\eta = -1$  if it refers to centre B,  $p$  and  $q$  are taken to have non-negative integral values and  $\beta$  is real positive. With a suitable set of  $(p, q)$ , the basis can be made to contain all the required Slater atomic orbitals associated with the exponent  $\beta$  on centre  $\eta$ .

### 3. RADIAL COUPLING MATRIX ELEMENTS.

In order to test the various theoretical models of the collision process, it is necessary to ensure that the radial coupling matrix elements are not subject to errors arising from an insufficient basis set or other numerical uncertainties. For this reason great care has been taken to obtain a high precision.

Two independent methods have been employed. The first of these is based on a direct numerical differentiation of the expansion coefficients  $C_{ij}$  of the wave function  $\chi_i$ , where

$$\chi_i = \sum_j C_{ij} \phi_j \quad (6)$$

The coupling matrix elements may be written as

$$\langle \chi_i | \frac{\partial}{\partial R} | \chi_j \rangle = \sum_p \sum_q \{ C_{ip} S_{pq} C_{qj}^R + C_{ip} B_{pq} C_{qj} \} \quad (7)$$

where  $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$  ,  $B_{ij} = \langle \phi_i | \frac{\partial}{\partial R} | \phi_j \rangle$

and  $C_{ij}^R = \frac{d}{dR} C_{ij}$  .

The matrix elements  $S_{ij}$  and  $B_{ij}$  can be readily calculated analytically while  $C_{ij}^R$  is obtained numerically from the central difference formula

$$C_{ij}^R = \{ C_{ij}(R + \delta R) - C_{ij}(R - \delta R) \} / (2 \delta R) \quad (8)$$

The determination of  $C_{ij}^R$  thus requires the calculation of the eigen values and vectors at three consecutive internuclear distances. Care must be taken to ensure the correct phase of the eigen vectors. The accuracy of the numerical differentiation (8) is checked for each R value by the departure from antisymmetry of the  $\partial/\partial R$  matrix ; the accuracy is excellent, being about one part in  $10^5$  for  $\delta R$  of the order of  $10^{-2} - 10^{-3} a_0$ .

The radial coupling is then computed for a set of internuclear distances  $\{R_k\}$  densely distributed in the vicinity of the curve crossings. As the intervals between neighbouring points  $R_k$  are much greater than  $\delta R$ , the components of the eigen vectors are rapidly varying with  $\{R_k\}$  , and the sign correlation of a given eigen vector is uncertain. Thus a global approach is to be preferred: let us consider a subset of n eigen vectors and for a given  $R_k$  the set of all the radial coupling submatrices associated with the  $2^{n-1}$  possible sign permutations of the eigen vectors. Then the correct submatrix differs from all the others by at least n signs and so is easily recognized in looking for a smooth variation of all the matrix elements over the  $\{R_k\}$  set.

The second method is based on a variant of the Hellman-Feynman (HF) theorem. It is advantageous to use the theorem in a form adapted to the coordinates  $(\lambda, \mu, \psi)$ . Since  $\lambda$  and  $\mu$  depend not only on the electronic coordinate  $\underline{r}$ , but also on  $R$ , we have

$$\left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{\underline{r}} = \left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{\lambda\mu} + \frac{\partial\lambda}{\partial R} \frac{\partial}{\partial\lambda} + \frac{\partial\mu}{\partial R} \frac{\partial}{\partial\mu} \quad (9)$$

The matrix element of  $\left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{\lambda\mu}$  may then be expressed as

$$\langle \chi_i | \left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{\lambda\mu} | \chi_j \rangle = \frac{1}{(\epsilon_j - \epsilon_i)} \langle \chi_i | \left(\frac{\partial H}{\partial R}\right)_{\lambda\mu} | \chi_j \rangle \quad (10)$$

The molecular integrals involved in (10) can be expressed simply in analytic form. Had the HF theorem been applied directly in its usual form, we would have obtained integrals with terms such as  $(\lambda + \mu)^2$  or  $(\lambda - \mu)^2$  in the denominator which cannot be expressed in analytic form. In principle the HF method is three times faster than the direct numerical method since we need only calculate the eigen vectors at the value of  $R$  concerned. The agreement with the direct numerical method is satisfactory; of the order of one part in  $10^3$ . However, the gain in computing time is not so appreciable as it might seem. The HF theorem is more sensitive to errors in the wave function than is the direct method. To achieve comparable accuracy, a larger basis set would be required in the molecular calculations; this offsets much of the theoretical gain in computing time. The results presented in this work have been obtained by the direct method.

Typical results are presented in figure 3 for  $\text{NH}^{+3}$  and in figures 4, 5 for  $\text{CH}^{+4}$  showing the dependence of the matrix elements on the origin  $O$  of electronic coordinates. Assuming  $O$  to lie on the internuclear axis, we define its position by the parameter  $\gamma$

$$\underline{r} = \underline{r}_a - \gamma R = \underline{r}_b + (1 - \gamma) R \quad (11)$$

where  $0 < \gamma < 1$ . Then

$$\left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{\underline{r}} = \left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{\underline{r}_a} + \gamma \frac{\partial}{\partial z} \quad (12)$$



where  $z$  is the component of  $\underline{r}$  along the internuclear axis. From (12) it is easily deduced that

$$! \quad \langle \chi_i | \left( \frac{\partial}{\partial R} \right)_{\underline{r}} | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | \left( \frac{\partial}{\partial R} \right)_{\underline{r}_a} | \chi_j \rangle + \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\gamma(\epsilon_i - \epsilon_j)} \langle \chi_i | z | \chi_j \rangle \quad (13)$$

We have verified by a direct calculation of the dipole matrix element that the relation (13) is satisfied to one part in  $10^3$ . In practice the relation (13) appears to be a more sensitive test of the wave functions than the comparison between the direct and Hellmann-Feynman methods for the calculation of the  $\partial/\partial R$  matrix.

In general the origin dependence of the matrix elements is weak in the vicinity of an avoided crossing. Elsewhere, the dependence on origin can be quite considerable. Compare for example figures 4 and 5.

#### 4. SCATTERING EQUATIONS.

In terms of the coordinates  $r$  and  $R$ , introduced in the previous section, the kinetic energy operator (after separation of the centre of mass) may be written in the form

$$T = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2m_r} \nabla_r^2 + \nabla_R \cdot \nabla_r \left(-\frac{\gamma}{\mu} + \frac{1}{m_a}\right) \quad (14)$$

where  $\mu$  is the reduced mass of the nuclei

$$\mu = m_a m_b / (m_a + m_b)$$

and

$$\frac{1}{m_r} = 1 + \frac{(1-\gamma)^2}{m_a} + \frac{\gamma^2}{m_b} \quad (15)$$

Of course when  $\gamma = m_b / (m_a + m_b)$ ,  $r$  becomes  $r_g$  the position vector of the electron with respect to the centre of mass of the nuclei and the cross term in (14) vanishes, yielding

$$T = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2m_g} \nabla_{r_g}^2 \quad (16)$$

where

$$\frac{1}{m_g} = 1 + \frac{1}{m_a + m_b} \quad (17)$$

Expanding the total wave-function  $\Psi(\underline{r}, \underline{R})$  on a molecular basis set

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}) = \sum F_n(\underline{R}) \chi_n(\underline{r}, \underline{R}) \quad (18)$$

where  $\underline{r}$  and  $\underline{R}$  are considered as independent variables, applying the condition

$$\langle \chi_n | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (19)$$

and neglecting certain small isotopic terms, we obtain the usual perturbed stationary state (PSS) equations

$$\nabla_R^2 F_n + \sum \{ 2 A_{nm} \cdot \nabla_R F_m + F_m B_{nm} \} + 2\mu (E - \epsilon_n) F_n = 0 \quad (20)$$

where

$$A_{nm} = \langle \chi_n | (\nabla_R)_{r_g} | \chi_m \rangle \quad (21)$$

$$B_{nm} = \langle \chi_n | (\nabla_R^2)_{r_g} | \chi_m \rangle \quad (22)$$

It should be remarked that the gradient operator in (21) and (22) is defined with respect to  $\underline{r}_g$  fixed, irrespective of the initial choice of  $\gamma$ . The matrix elements  $A_{nm}$  do not vanish asymptotically when  $m$  and  $n$  are connected by a dipole transition in the separated atoms limit, with the result that it is not strictly possible to extract the scattering  $S$ -matrix. To circumvent the problem Butler et al (1980) have proposed the replacement of (21) and (22) by

$$A_{nm} = \langle \chi_n | (\nabla_{\underline{R}})_{\underline{r}_b} | \chi_m \rangle \quad (23)$$

$$B_{nm} = \langle \chi_n | (\nabla_{\underline{R}}^2)_{\underline{r}_b} | \chi_m \rangle \quad (24)$$

where the gradient operator is defined with respect to  $\underline{r}_b$  constant rather than  $\underline{r}_g$ . The spurious coupling terms are thereby eliminated. Unfortunately this procedure has no formal justification; indeed it is strictly equivalent to neglecting the cross term  $\nabla_{\underline{R}} \cdot \nabla_{\underline{r}}$  in the kinetic-energy operators. In the present case where,  $m_b$  being much greater than  $m_a$ , the centre of mass is close to the heavy nucleus, this may be an acceptable approximation. But our calculations indicate that its adoption may in certain circumstances lead to inconsistencies, which are more serious than those associated with the non-vanishing asymptotic couplings. Quantitative examples will be found in section 6.

In consequence, we find that in dealing with the spurious asymptotic couplings, it is preferable as a working procedure to introduce an interaction sphere of radius  $R_0$ , an arbitrary internuclear distance beyond which the eigenfunctions  $\chi_n$  are purely atomic in character. The spurious couplings are simply cut off at  $R_0$ . The dependence of the results on  $R_0$  and the convergence of the basis set provide a measure of the consistency of the calculations. In the present case, where excitation of the H atom is an unlikely process, the long range couplings and hence the  $R_0$  dependence will affect only the relative populations of the different charge exchange channels (but not of course the total charge exchange cross section).



To solve (20), a partial wave expansion of  $F_n(R)$  is adopted

$$F_n(R) = \frac{1}{R} \sum_K F_n^K(R) Y_{K\Lambda}(\xi, \eta) \quad (25)$$

where  $\xi, \eta$  are the azimuthal coordinates of the inter nuclear axis with respect to a space fixed frame. In this work only radial coupling terms are considered to be important, so that only  $\Sigma$  states are included in the basis set; we obtain for  $F_n^K$  the following system of differential equations

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F_n^K}{dR^2} + 2 \sum_m P_{nm} \frac{dF_m^K}{dR} + \sum_m Q_{nm} F_m^K \\ + \{ 2M(E - \epsilon_n) - \frac{K(K+1)}{R^2} \} F_n^K = 0 \end{aligned} \quad (26)$$

where  $P_{nm} = \langle \chi_n | \left( \frac{\partial}{\partial R} \right)_{r_g} \chi_m \rangle$  (27)

$$Q_{nm} = \langle \chi_n | \left( \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right)_{r_g} \chi_m \rangle \quad (28)$$

The term arising from  $Q_{nm}$  is usually negligible except perhaps in the vicinity of an avoided crossing. However, Zimmerman and George (1975) have found that neglecting this term can lead to instability problems in solving the coupled equations. In any case as we shall see in the following section that the inclusion of  $Q_{nm}$  is trivial.

### 5. DIABATIC TRANSFORMATION.

The presence of a first order derivative in (26) is inconvenient for the application of many standard numerical methods for the solution of coupled differential equations. It is convenient to transform (26) to a form in which first order derivatives are absent. Such a transformation is equivalent to the diabatic representation of Smith (1969). See also Baer (1975), Heil and Dalgarno (1979).

$$\text{Writing } F_n^K = \sum_m D_{nm} G_m^K \quad (29)$$

where the matrix  $D$  satisfies the equation

$$\frac{d}{dR} \underline{D} + \underline{P} \underline{D} = 0 \quad (30)$$

and  $\underline{D}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \underline{I}$ , the identity matrix, it is readily established that

(26) may be written as

$$\frac{d^2}{dR^2} G_n^K - 2M \sum_m V_{nm} G_m^K + \left\{ 2ME - \frac{K(K+1)}{R^2} \right\} G_n^K = 0 \quad (31)$$

$$\text{where } \underline{V} = \underline{D}^{-1} \underline{\epsilon} \underline{D} \quad (32)$$

may be considered as the diabatic potential matrix.

In the case of a two state problem the solution of (30) is simple.

Defining

$$\omega(R) = \int_R^\infty P_{12}(R') dR' \quad (33)$$

it is trivial to show that  $D$  is the rotation matrix

$$\underline{D} = \begin{pmatrix} \cos \omega(R) & \sin \omega(R) \\ -\sin \omega(R) & \cos \omega(R) \end{pmatrix} \quad (34)$$

In the more general case, there is no simple way to solve (30). The application of standard numerical techniques for solving differential equations can become unwieldy since the number of coupled equations increases

as the square of the number of basis functions. We have adopted a special approach to this type of problem, which preserves the unitarity of  $\underline{D}$  in the integration procedure. Let us determine  $\underline{D}$  at  $(R + h)$  supposing  $\underline{D}(R)$  known.

Writing

$$\underline{D}(R + h) = \{\exp [h\underline{U}(R)]\}\underline{D}(R) \quad (35)$$

where  $\underline{U}$  is an antisymmetric matrix to be determined. Using a Taylor's series expansion of  $\underline{D}(R + h)$ , we obtain

$$h \underline{U}(R) = -h \underline{P}(R) - \frac{h^2}{2} \underline{P}'(R) - \frac{h^3}{6} \{ \underline{P}'' + \frac{1}{2}[\underline{P}, \underline{P}'] \} - \frac{h^4}{24} \{ \underline{P}''' + [\underline{P}, \underline{P}''] \} + \dots \quad (36)$$

Since the values of  $\underline{P}$  at any given value of  $R$  are determined by a cubic spline interpolation from the computed points, we have limited the series to terms of order  $h^4$ . Higher terms contain only commutators, which vanish in the two state case and which are very small in the multichannel case. Convergence to one part in  $10^6$  requires a step length relatively large ( of the order of  $0.1 a_0$  ). In our calculations the starting point is taken as  $R_0$  for which  $\underline{D}(R_0) = I$ .

The elements of the diabatic potential matrix, computed in this way for  $NH^{+3}$  and  $CH^{+4}$  are represented in figures 1,8,9 and 10. Since the matrix elements of  $\underline{P}$  depend on the origin of coordinates, so do the matrix elements of  $\underline{V}$ . A simple illustration is provided by the two state problem  $N^{+3}/H$ . In figure 6 the quantity  $\omega(R)$  is shown for two different origins, one on the N nucleus, the other on the H nucleus. Only if  $\omega \rightarrow \pm\pi/2$  for small values of  $R$  will the diabatic potential matrix resemble the diabatic matrix of the Landau-Zener (LZ) model. It is seen from figure 1 that with the origin on the N nucleus the diagonal elements of  $\underline{V}$  recross around  $4 a_0$ , while with the origin on the H nucleus they remain close to the adiabatic curves. It is obvious that no direct physical interpretation of the diabatic matrix can be given.



In the case of  $C^{+4}/H$ , the situation is more complex because of the multiplicity of states involved. However, it may be remarked that the coupling of the entry channel with the  $\sigma 3d_C$  state is close to a typical LZ coupling. In figure 7, the value  $\omega(R)$  shows a plateau at  $\pi/2$  and  $\pi$  corresponding to two avoided crossings. The dependence of  $\omega$  on the origin is weak. However, for the other matrix elements, the dependence on origin is strong. For example, we may note the significant difference between figures 8 and 9 due to the effect of long range coupling elements between the  $\sigma 3d_C$ ,  $\sigma 3p_C$  and  $\sigma 3s_C$  states. Except for the origin on the C nucleus, the diabatic potential matrix depends on  $R_0$ . The off diagonal couplings are given in figure 10.

#### 6. CALCULATION OF THE CROSS SECTIONS.

The solution of (31) and the subsequent extraction of the scattering S-matrix are carried out using an extension of the log derivative method (Johnson 1973) to the case of a repulsive Coulomb potential in one or more of the scattering channels (Valiron 1976). This method has proved to be particularly stable and advantageous to use at low energies for problems of the type considered here. At higher energies ( $\geq 10$  eV) rapid oscillations of the radial function render the method rather time consuming. For energies above 150 eV, semi classical methods are to be preferred.

Calculations are also carried out using a modified form of the Landau-Zener approximation in which account is taken of trajectory effects in the entry channel (trajectory effects in the outgoing channels will not seriously affect the charge exchange probability).

Considering capture into a given state  $n\ell$  and assuming that the outer curve crossings, if any, are diabatic, the cross section is then given by :

$$Q_{n\ell}^{LZ} = 2\pi \int_0^{\rho_{\max}} 2 e^{-x} (1 - e^{-x}) \rho d\rho \quad (37)$$

$$\text{with } x = 2\pi \left( \frac{\Delta E_{n\ell}}{2} \right)^2 \frac{1}{\Delta F} \frac{1}{v} \quad (38)$$

where  $\Delta E_{n\ell}$  is the energy separation of the diabatic curves at the pseudo-crossing  $R_0$ ,  $\Delta F$  is the difference in the slopes of the covalent and ionic diabatic curves at  $R_0$  :

$$\Delta F = \frac{\partial}{\partial R} (V_1(R) - \frac{q-1}{R}) \Big|_{R=R_0} \quad (39)$$

$$\text{and } v = \left\{ \frac{2E}{\mu} \left[ 1 - \frac{\rho^2}{R_0^2} - \frac{V_1(R_0)}{E} \right] \right\}^{1/2} \quad (40)$$

In (39, 40)  $V_1$  is the polarization potential of the entry channel :

$$V_1(R) = - \frac{q^2 \alpha}{2R^4} \quad (41)$$

where  $q$  is the ionic charge,  $\alpha$  is the polarizability of H and E is the barycentric collision energy.

The inclusion of the polarization potential in (40) considerably increases the cross section at low energies, since trajectories with impact parameter much greater than  $R_0$  contribute to the cross section.

## 7. RESULTS AND DISCUSSION.

The cross sections summed over all charge exchange channels are denoted by  $Q_T$  ; the capture cross section into a specified state by  $Q_{n\ell}$ . To investigate the influence of the neglect of the  $\nabla_R \cdot \nabla_r$  cross term in the kinetic energy operator (14), calculations have also been carried out with  $P_{nm}$  replaced respectively by  $P_{nm}^a$  and  $P_{nm}^b$  where

$$P_{nm}^a = \langle \chi_m | \left( \frac{\partial}{\partial R} \right)_{r_a} | \chi_m \rangle \quad (42)$$

$$P_{nm}^b = \langle \chi_m | \left( \frac{\partial}{\partial R} \right)_{r_b} | \chi_m \rangle \quad (43)$$

The corresponding cross sections will be designated respectively by superscribe a and b.

### Electron capture on $N^{+3}$

The computed cross sections for charge exchange in  $N^{+3}/H$  collisions are presented in Table 2 and figure 11.

Since  $Q_T$  is independent of  $R_0$ , the effect of neglecting the  $\nabla_{\vec{R}} \cdot \nabla_{\vec{r}}$  terms in (14) may be inferred from a comparison of  $Q_T^a$  and  $Q_T^b$ . To check the convergence of the basis set, coupling with the  $\sigma 3p_N$  and  $\sigma 3d_N$  states has been included for some test cases. It is seen from table 3 that while  $\sigma 3p_N$  does have a weak effect ( $\sim 1\%$  on the total cross section) the  $\sigma 3d_N$  state has no appreciable influence even at the highest energy investigated. For energies less than 10 eV,  $Q_T^a$  and  $Q_T^b$  do not differ significantly; however at energies of the order of 150 eV,  $\delta = (Q_T^b - Q_T^a)/Q_T^b$  is of the order of 10%. The effect is even much more dramatic on the individual capture cross sections, especially, when their relative value is small compared to  $Q_T$ . Thus  $Q_{3p}^a$  is three times larger than  $Q_{3p}^b$  at an energy of 150 eV. This discrepancy is much greater than the errors arising from the arbitrary choice of  $R_0$  (of the order of 10% for  $Q_{3p}^a$ ). In view of the excellent convergence of the basis set, this inconsistency must be attributed to neglecting the  $\nabla_{\vec{R}} \cdot \nabla_{\vec{r}}$  terms.

Since the centre of mass of  $NH^{+3}$  lies close to the N nucleus,  $Q_T$  does not differ significantly from  $Q_T^b$ .

Also plotted in the figure are the results of a Landau-Zener calculation, where allowance has been made for trajectory effects due to the long range polarization potential in the entry channel. Such a modified Landau-Zener model reproduces qualitatively the existence of a cross section minimum around 0.1 eV and confirms that at lower energies orbiting effects predominate. However, quantitatively, the Landau-Zener model can be in error by as much as a factor of two.



In Table 4, the reaction rate for charge exchange averaged over a Maxwellian velocity distribution is given for a range of temperatures from 10 to  $10^5$ °K. The agreement with the calculations of Watson et al (1979) and Butler et al (1980) is very satisfactory.

#### Electron capture on $C^{+4}$

The results for charge exchange in  $C^{+4}/H$  collisions are given in figure 12 and Table 5. The contributions to  $Q_T$  from the different reaction channels vary much more markedly with energy than does  $Q_T$ . At energies below 3 eV electron capture takes place primarily via the 3d state of  $C^{+3}$  while at higher energies capture into the 3p state dominates. Capture into the 3s state does not contribute appreciably to  $Q_T$ .

A comparison with the Landau-Zener model, taking account of trajectory effects in the entry channel is also shown in figure 12. The qualitative features of the collision are well reproduced although quantitatively the LZ results may be in error by a factor of 2 or more.

As for the  $N^{+3}/H$  system, the neglect of the  $\nabla_R \cdot \nabla_r$  terms in (14) leads to more serious inconsistencies than does the arbitrariness of  $R_0$ . However, these are never very serious for the total cross section; for example  $Q_T^a$  and  $Q_T^b$  differ significantly at energies above 100 eV. The effect on  $Q_{n\ell}$  is more marked especially when the relative value of  $Q_{n\ell}$  is small compared with  $Q_T$ . (See Table 5).

It can be seen from Table 6 that the dependence of  $Q_{n\ell}$  is weak. The results are stable with respect to variations in  $R_0$ .

To have a more quantitative measure of the influence of rotational coupling, we have calculated the matrix elements  $\langle \sigma | s_H | iL_y | \pi 3d_C \rangle$  and  $\langle \sigma 3d_C | iL_y | \pi 3d_C \rangle$  where  $L_y$  is the component of the electronic angular momentum in the direction of the y-axis (defined in the conventional manner). The results

are given in figure 13. To compare the influence of rotational coupling, it should be borne in mind that the matrix elements of figure 13 must be multiplied by  $K/R^2$ . In table 7 we compare the results of a two state ( $\sigma 1s_H$ ,  $\sigma 3d_C$ ) and a three-state ( $\sigma 1s_H$ ,  $\sigma 3d_C$ ,  $\pi 3d_C$ ) calculation. Although the inclusion of rotational coupling has a large effect on the ratio of the  $\sigma$  to  $\pi$  states of the outgoing channel, it does not have a significant effect on  $Q_{3d}$ , except at energies greater than 20 eV. It is thus reasonable to assume that our overall neglect of rotational coupling in the  $C^{+4}/H$  system is well justified.

Finally in Table 8, we give the reaction rate for charge exchange in  $C^{+4}/H$  collisions, averaged over a Maxwellian velocity distribution.

#### 8. CONCLUSION.

These calculations demonstrate some of the precautions which must be taken when applying the methods of quantum chemistry to the determination of charge exchange cross sections in collisions of multiply charged ions with neutral species. Reliable results for the charge exchange cross sections in  $N^{+3}/H$  and  $C^{+4}/H$  collisions are obtained using a model limited to radial coupling between all adiabatic states of the same symmetry which are subject to avoided crossings.

The elimination of spurious long-range coupling in the charge exchange channel, by calculating the gradient operator with respect to a suitable origin of electronic coordinates, is shown to be of doubtful value. The problem of the spurious asymptotic couplings between the charge exchange channels cannot be avoided without the explicit introduction of translation factors. However, in the case of  $N^{+3}/H$  and  $C^{+4}/H$ , the spurious couplings do not have any significant effect.

REFERENCES

- Baer M 1975 Chem. Phys. Lett. 35, 112-8
- Baliunas S L and Butler S E 1980 Astrophys. J. Lett. 235, L 45-8
- Bates D R and McCarroll R 1958 Proc. Roy. Soc. A 245, 175-83
- Bottcher C and Dalgarno A 1974 Proc. Roy. Soc. A 340, 187-98
- Butler S E 1980 Phys. Rev. A to be published
- Butler S E, Heil T G and Dalgarno A 1980 Astrophys. J. 241, 442-47
- Christensen R B, Watson W D and Blint R J 1977 Astrophys. J. 213, 712-15
- Field G B 1975 Atomic and Molecular Physics and the Interstellar Matter,  
ed. by Balian R, Encrenaz P and Lequeux J, 467-531 (North Holland )
- Heil T G and Dalgarno A 1979 J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 12, L557-60
- Johnson B R 1973 J. Comp. Phys. 13, 445-9
- McCarroll R and Valiron P 1979 Astron. and Astrophys. 78, 177-80
- Macias A, Riera A and Yanez M 1980 8e Colloque sur la Physique des Collisions  
Atomiques et Moléculaires, Louvain-la-Neuve, A 12-13
- Péquignot D 1980 Astron. and Astrophys. 81, 356-8
- Schneiderman S B and Russek A 1969 Phys. Rev. A 181, 311-21
- Smith F T 1969 Phys. Rev. 179, 111-23
- Thorson W R and Delos J B 1978 Phys. Rev. A 18, 117-34
- Valiron P 1976 Thèse de 3e cycle, Université de Bordeaux 1, N° d'ordre 1279,  
unpublished
- Valiron P, Gayet R, McCarroll R, Masnou-Seeuws F, Philippe M 1979 J. Phys B:  
Atom. and Molec. Phys. 12, 53-68
- Watson W D and Christensen R B 1979 Astrophys. J. 231 627-31
- Zimmerman I H and George T F 1975 Chem. Phys. 7, 323-35



TABLE 1

Comparison of calculated and experimental energy levels (in eV ) of  $N^{+2}$  and  $C^{+3}$ .

Atom	Level	Experiment	Model Potential
$N^{+2}$	2p	47.44	47.47
	3s	20.00	19.68
	3p	16.98	17.09
	4s	10.11	9.98
$C^{+3}$	2s	64.495	64.495
	2p	56.50	56.47
	3s	26.95	26.98
	3p	24.81	24.82
	3d	24.21	24.21

TABLE 2.

Charge exchange cross section in  $N^{+3}/H$  collisions. The columns b, m, a refer to different origins for the calculation of the radial matrix elements  $P_{12}$ : b - origin on N nucleus, m - origin at mid-point of internuclear axis, a - origin on H nucleus.

Energy (eV)	Cross section (units of $10^{-16} \text{ cm}^2$ )		
	b	m	a
0.0082	19.70	19.75	19.74
0.082	7.70	7.73	7.75
0.82	18.39	18.34	18.39
8.2	35.73	35.84	35.96
27.2	36.18	36.01	36.01
136	28.98	27.16	26.04

TABLE 3

System  $N^+3/H$ 

Contribution of excited states to the total charge transfer cross section at an energy of 136 eV. Results in units of  $10^{-16} \text{ cm}^2$  for two, three and four state calculations are reported for two origins of the electronic coordinates

	Origin on N			Origin on H		
$Q_T$	29.022	29.337	29.303	26.134	26.999	27.036
$Q_{3s}$	29.022	29.064	29.057	26.134	26.409	26.422
$Q_{3p}$		0.274	0.213		0.590	0.595
$Q_{3d}$			0.032			0.020



TABLE 4

System  $N^{+3}/H$ 

Total charge transfer reaction rate averaged over a Maxwellian velocity distribution for temperatures in the range  
 $10 - 10^5$ °K

$T_e$ °K	our results	Watson et al (1979)	Butler et al (1980)
10	0.35	-	-
30	0.30	0.17	-
100	0.25	0.18	-
300	0.25	0.20	-
1 000	0.43	0.44	-
2 000	0.76	-	-
3 000	1.12	1.20	-
5 000	1.82	-	1.54
10 000	3.41	3.5	2.93
20 000	5.97	-	5.14
30 000	8.02	7.8	7.10
50 000	11.23	-	9.47
100 000	16.72	-	-

TABLE 5

System C<sup>+4</sup>/H

Influence of the origin of the electronic coordinates on the relative population of the different reaction channels

E (eV)	Origin on C		Origin on the centre of mass		Origin on H	
	$(Q_{3p}^b/Q_T^b) \times 100$	$(Q_{3s}^b/Q_T^b) \times 100$	$(Q_{3p}^a/Q_T^a) \times 100$	$(Q_{3s}^a/Q_T^a) \times 100$	$(Q_{3p}^a/Q_T^a) \times 100$	$(Q_{3s}^a/Q_T^a) \times 100$
$81.63 \times 10^{-4}$	0.012	-	0.016	-	0.113	-
$81.63 \times 10^{-3}$	0.012	-	0.017	-	0.114	-
$81.63 \times 10^{-2}$	0.217	-	0.218	-	0.279	-
$81.63 \times 10^{-1}$	33.334	0.029	33.395	0.028	33.590	0.081
81.63	84.489	8.129	84.265	8.318	80.551	10.830

TABLE 6

System C<sup>+4</sup>/HEffect of the starting point  $R_o$  of the diabatic transformation on the total and partial cross sections . $(Q_T, Q_{3d}, Q_{3p}, Q_{3s})$  are listed in unity of  $10^{-16} \text{ cm}^2$  for several energies

E (eV)	$R_o = 22a_o$	$R_o = 17a_o$	$R_o = 12a_o$
2.45	9.684 9.336 0.348 0	9.684 9.334 0.350 0	9.684 9.346 0.338 0
$2.45 \cdot 10^1$	13.994 5.062 8.817 0.116	13.994 4.906 8.980 0.108	13.997 5.265 8.624 0.108
$8.16 \cdot 10^1$	22.050 1.635 18,580 1.834	22.050 1.575 18.621 1.854	22.030 1.826 18.321 1.883



TABLE 7

System C<sup>+4</sup>/H

Effect of rotational coupling on capture into the C<sup>+3</sup> (3d) channel for several energies. The origin of electronic coordinates is fixed on the centre of mass of the nuclei.

<sup>2</sup>Q<sub>T</sub> : two-state calculations ( $\sigma 1s_H$ ,  $\sigma 3d_C$ ), radial coupling only.

<sup>3</sup>Q<sub>T</sub> : three-state calculations ( $\sigma 1s_H$ ,  $\sigma 3d_C$ ,  $\pi 3d_C$ ), both radial and rotational couplings included.

E (eV)	<sup>2</sup> Q <sub>T</sub>	Units of 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup>	
		<sup>3</sup> Q <sub>T</sub> = Q <sub><math>\sigma 3d</math></sub> + Q <sub><math>\pi 3d</math></sub>	(Q <sub><math>\pi 3d</math></sub> / <sup>3</sup> Q <sub>T</sub> ) x 100
81.63 10 <sup>-5</sup>	859.135	859.128	1.174 %
81.63 10 <sup>-4</sup>	217.271	217.338	2.991 %
81.63 10 <sup>-3</sup>	53.266	53.303	5.433 %
81.63 10 <sup>-2</sup>	15.767	15.789	26.882 %
81.63 10 <sup>-1</sup>	6.026	5.838	74.108 %
81.63	4.039	4.648	72.441 %

TABLE 8

System C<sup>+4</sup>/H

Total charge transfer reaction rate averaged over a Maxwellian velocity distribution for temperatures in the range 10 - 10<sup>5</sup>°K

T <sub>0</sub> °K	$\langle\sigma v\rangle$ 10 <sup>-9</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
10	3.39
30	3.12
100	2.71
300	2.38
1 000	2.25
3 000	2.19
10 000	2.13
20 000	2.28
50 000	3.22
100 000	5.50

FIGURE CAPTIONS.Figure 1.

Potential energy curves of the  $\text{NH}^{+3}$  molecular ion. The outer solid curves refer to the adiabatic energies of the  $\sigma 1s_{\text{H}}$  and the  $\sigma 3s_{\text{N}}$  states (avoided crossing at  $9a_0$ ). These states are labelled respectively 1 and 2. The inner solid curves (crossings at  $9a_0$  and  $4.2a_0$ ) refer to the diagonal elements of the diabatic potential matrix  $\underline{V}$  with the origin of electronic coordinates on the N nucleus. The dashed curves (crossing at  $9a_0$ ) refer to the diagonal elements of  $\underline{V}$  with the origin on the H nucleus.

Figure 2.

Adiabatic potential energy curves of the  $\text{CH}^{+4}$  molecular ion. The solid curves refer to the following  $\Sigma$  states:  $\sigma 1s_{\text{H}}$ ,  $\sigma 3d_{\text{C}}$ ,  $\sigma 3p_{\text{C}}$ ,  $\sigma 3s_{\text{C}}$ , labelled respectively as 1,2,3, 4. The dashed curves refer to the  $\pi 3p_{\text{C}}$  and  $\delta 3d_{\text{C}}$  states. The energy curve of the  $\pi 3d_{\text{C}}$  state is indistinguishable (with the present scale) from that of the  $\sigma 1s_{\text{H}}$  state at internuclear distances less than  $8a_0$ .

Figure 3

Radial coupling matrix element  $P_{12}$  for the system  $\text{NH}^{+3}$ . Solid curve; origin of electronic coordinates on the N nucleus. Dashed curve; origin of electronic coordinates on the H nucleus.

Figure 4.

Radial coupling matrix elements of P for the  $\Sigma$  states of  $\text{CH}^{+4}$ , with the origin of electronic coordinates on the C nucleus. The solid curves designate the principal coupling terms  $P_{21}$ ,  $P_{32}$  and  $P_{43}$ . The dashed curves refer to the less important coupling terms  $P_{31}$ ,  $P_{41}$  and  $P_{42}$ . Note that the plotted values of  $P_{21}$  have been divided by a factor of 10.



Figure 5.

Same as for figure except that the origin of electronic coordinates is taken on the H nucleus.

Figure 6.

Radial coupling integral  $\omega_{12}(R)$  in  $\text{NH}^{+3}$  (see text). Solid curve refers to the origin of electronic coordinates on the N nucleus; the dashed curve for the origin on the H nucleus.

Figure 7.

Radial coupling integral  $\omega_{12}(R)$  in  $\text{CH}^{+4}$ . Solid curve refers to the origin of electronic coordinates on the C nucleus; the dashed curve for the origin on the H nucleus.

Figure 8.

Diagonal elements of the diabatic potential matrix  $\underline{V}$  of  $\text{CH}^{+4}$ , with origin of electronic coordinates on the C nucleus ( and with  $R_0 = 22a_0$  ).

Figure 9.

Diagonal elements of diabatic potential matrix  $\underline{V}$  of  $\text{CH}^{+4}$ , with origin of electronic coordinates on the H nucleus ( and with  $R_0 = 22a_0$  ).

Figure 10.

Off-diagonal elements of diabatic potential matrix  $\underline{V}$  of  $\text{CH}^{+4}$  with origin of electronic coordinates on the C nucleus ( and with  $R_0 = 22a_0$  ). Solid curves refer to the principal coupling terms  $V_{12}$ ,  $V_{23}$  and  $V_{34}$ . Dashed curves refer to the other coupling terms  $V_{13}$ ,  $V_{14}$  and  $V_{24}$ .

Figure 11.

Charge exchange cross section (in units of  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) in  $N^{+3}/H$  collisions as a function of energy (in eV). The solid curve designates the quantum mechanical calculations (with the origin of coordinates on the center of mass of the nuclei). The dashed curve refers to the Landau-Zener model with allowance for trajectory effects.

Figure 12.

Charge exchange cross section in  $C^{+4}/H$  collisions as a function of energy. The solid curves refer to calculations with the origin of coordinates on the center of mass of the nuclei ; the dashed curves refer to Landau-Zener calculations including trajectory effects. The upper curves give the total cross section, summed over all reaction channels. The lower curves give the different contributions for capture into the 3d, 3p and 3s states.

Figure 13.

Some rotational coupling matrix elements in  $CH^{+4}$  with origin on the C nucleus :

$$\text{solid line } \alpha : \langle \sigma 1s_H | iLy | \pi 3d_C \rangle$$

$$\text{solid line } \beta : \langle \sigma 3d_C | iLy | \pi 3d_C \rangle$$

$$\text{dashed line } \gamma : \langle \sigma 1s_H | iLy | \pi 3p_C \rangle$$

Couplings  $\alpha$  and  $\beta$  are included in the three-state calculations ( $\sigma 1s_H$ ,  $\sigma 3d_C$ ,  $\pi 3d_C$ ) of table 7.

The coupling  $\gamma$  is added for the sake of comparison.

Figure 1

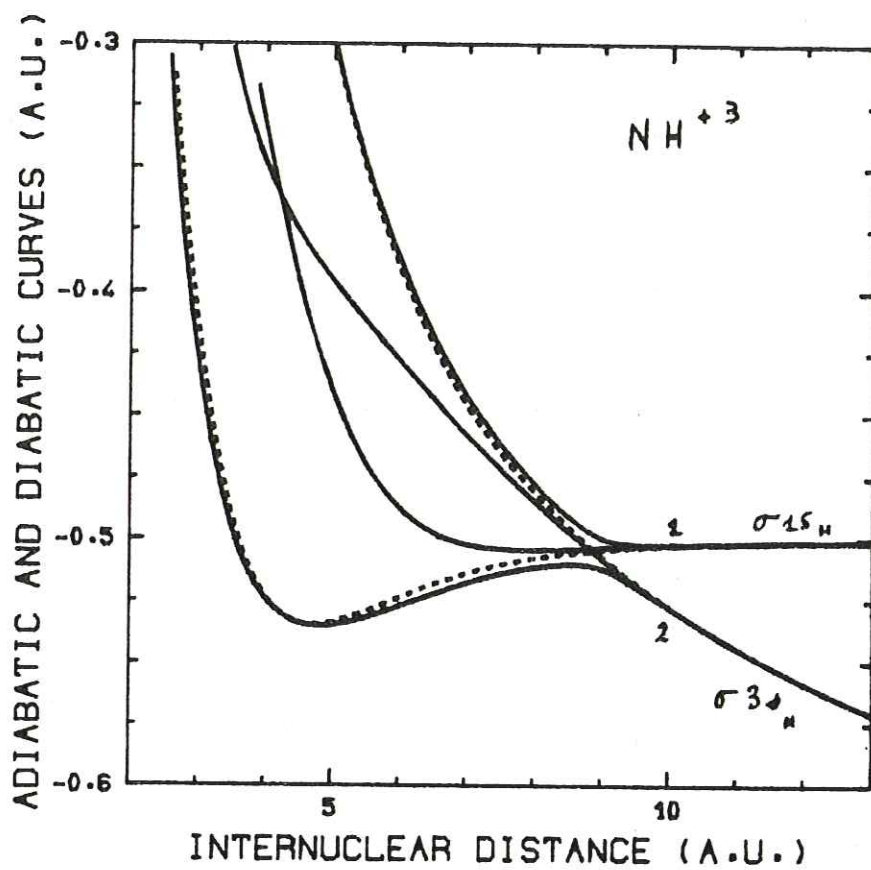


Figure 2

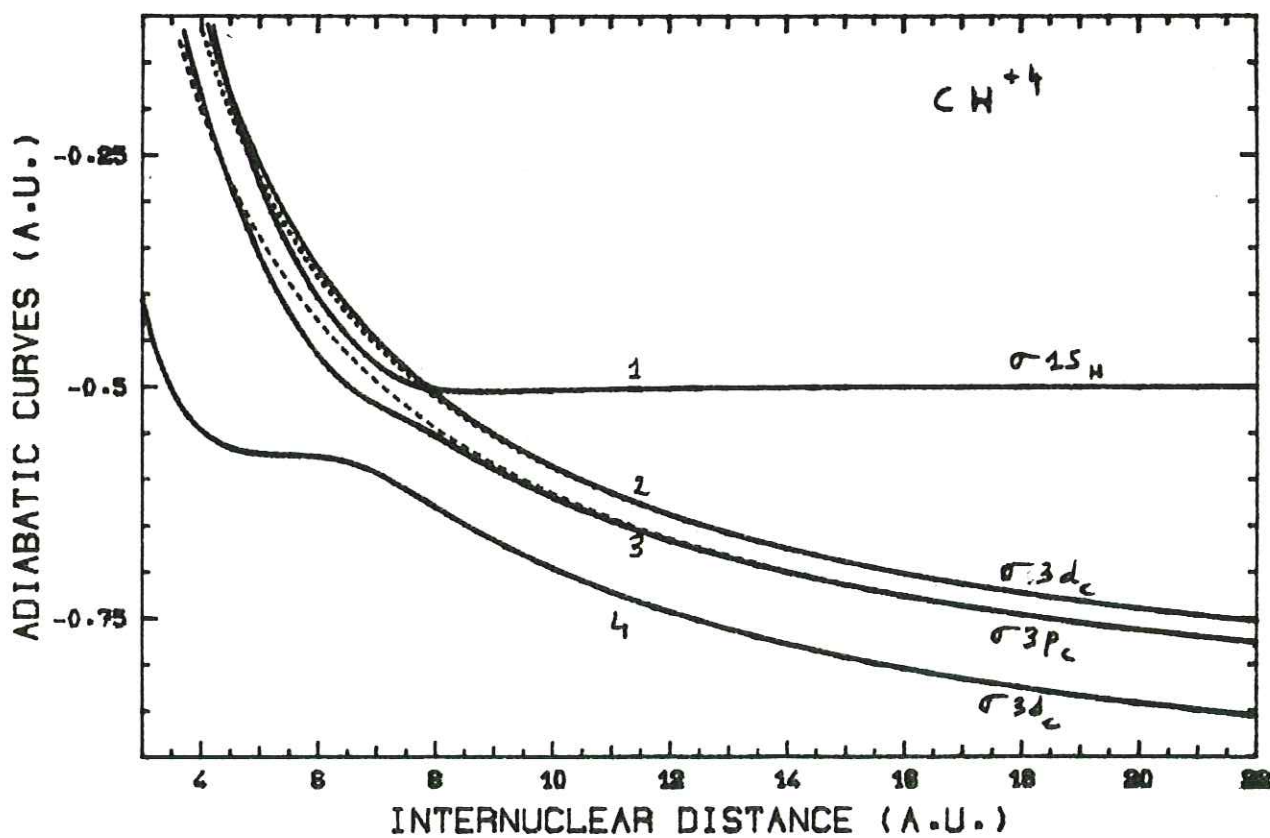




Figure 3

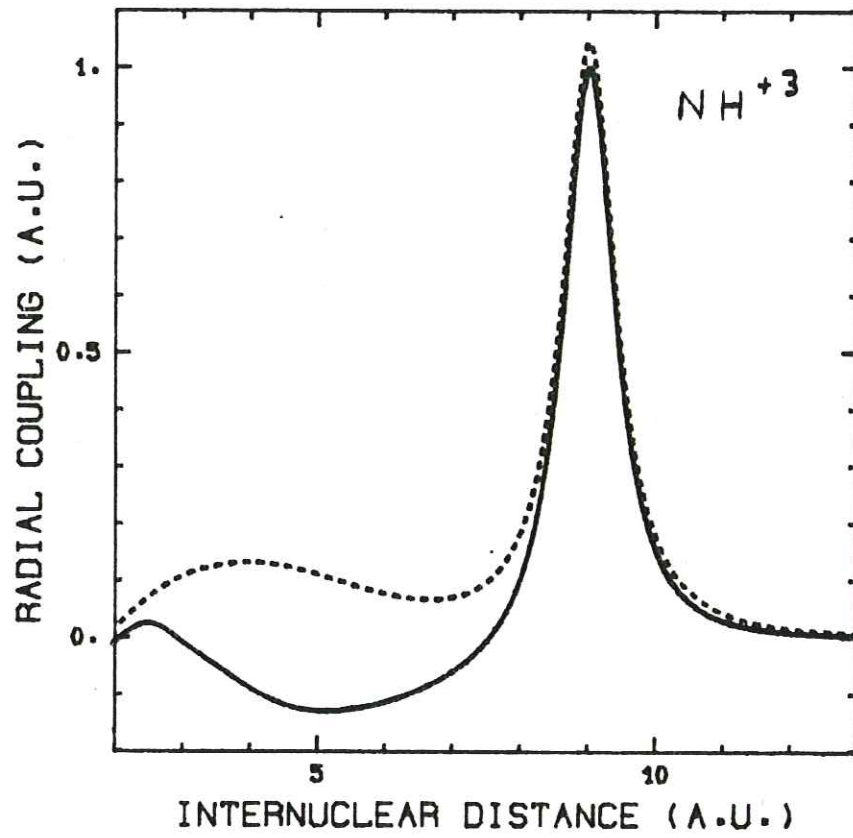


Figure 4

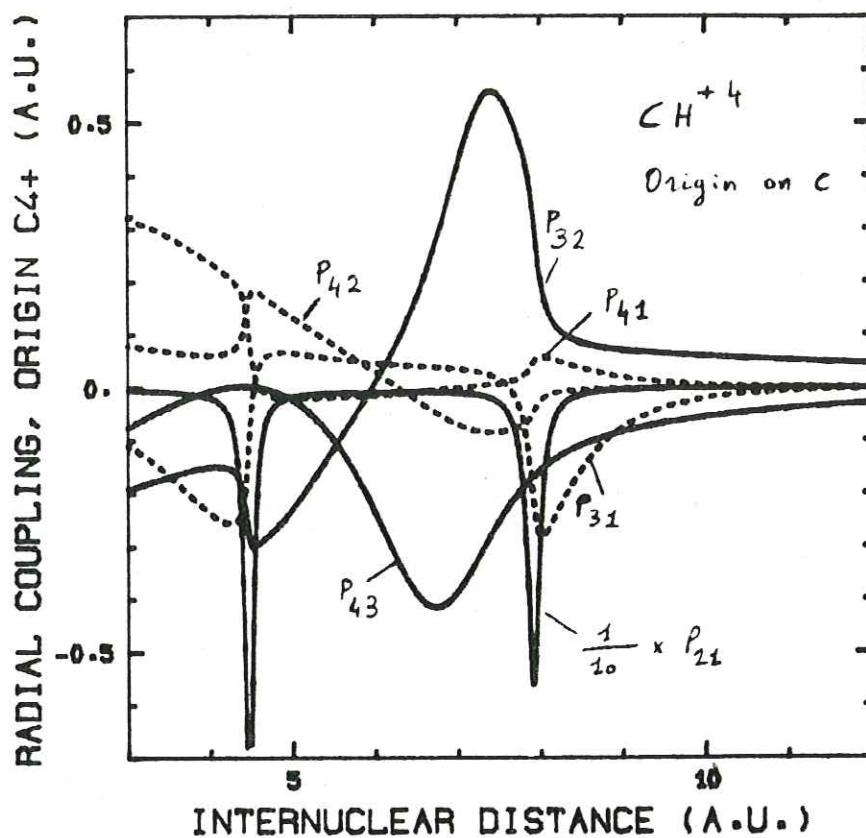


Figure 5

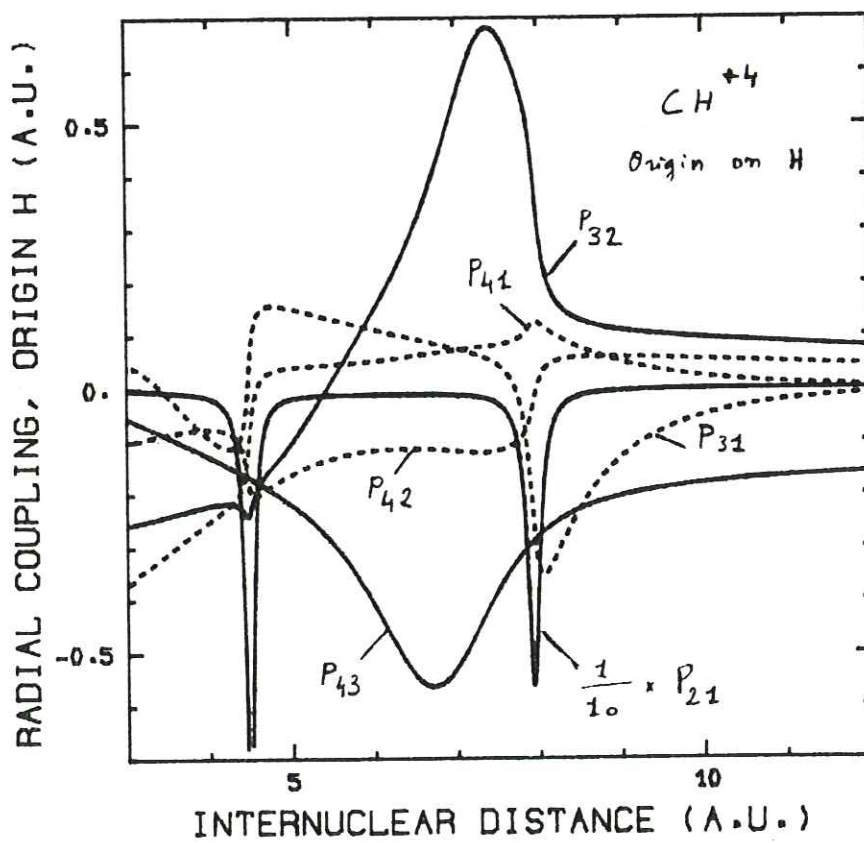


Figure 6

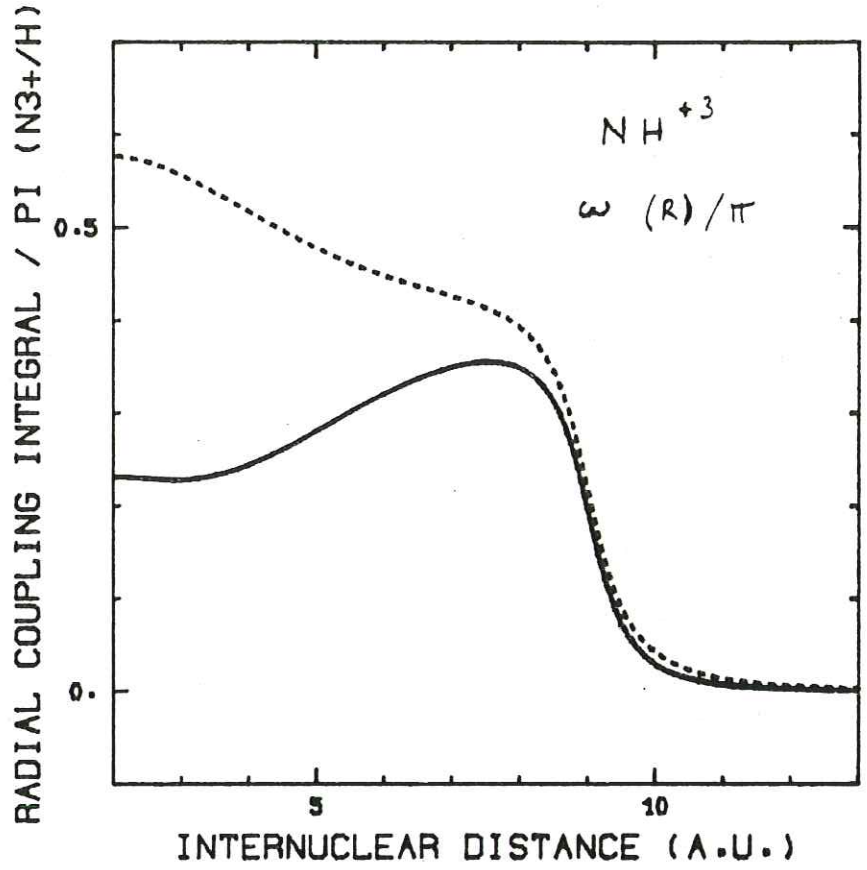


Figure 7

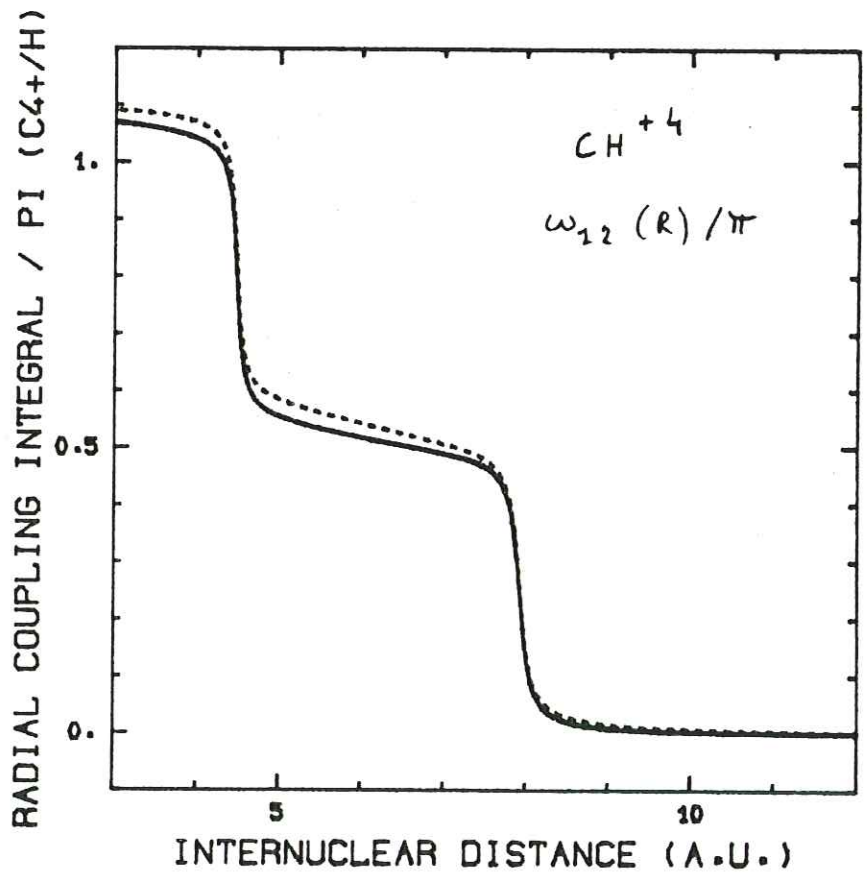




Figure 8

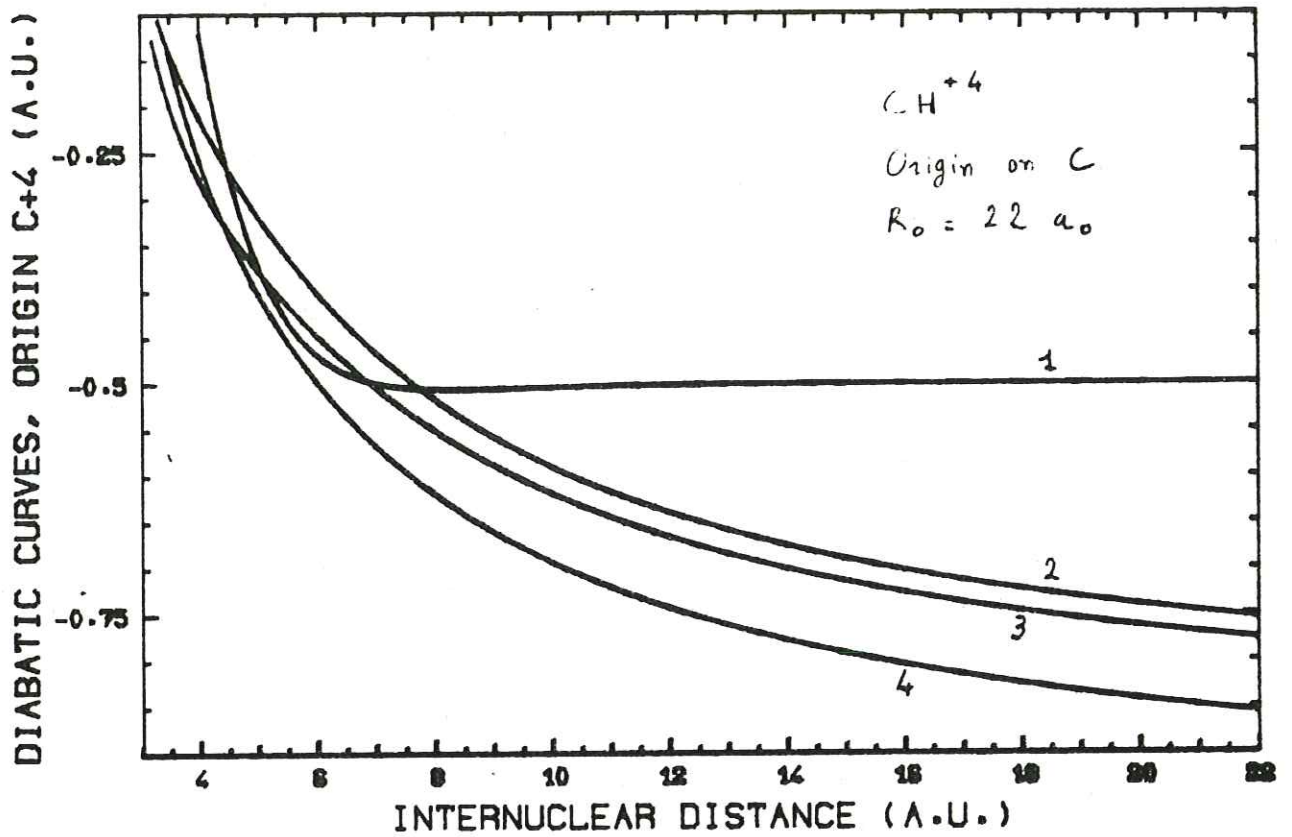


Figure 9

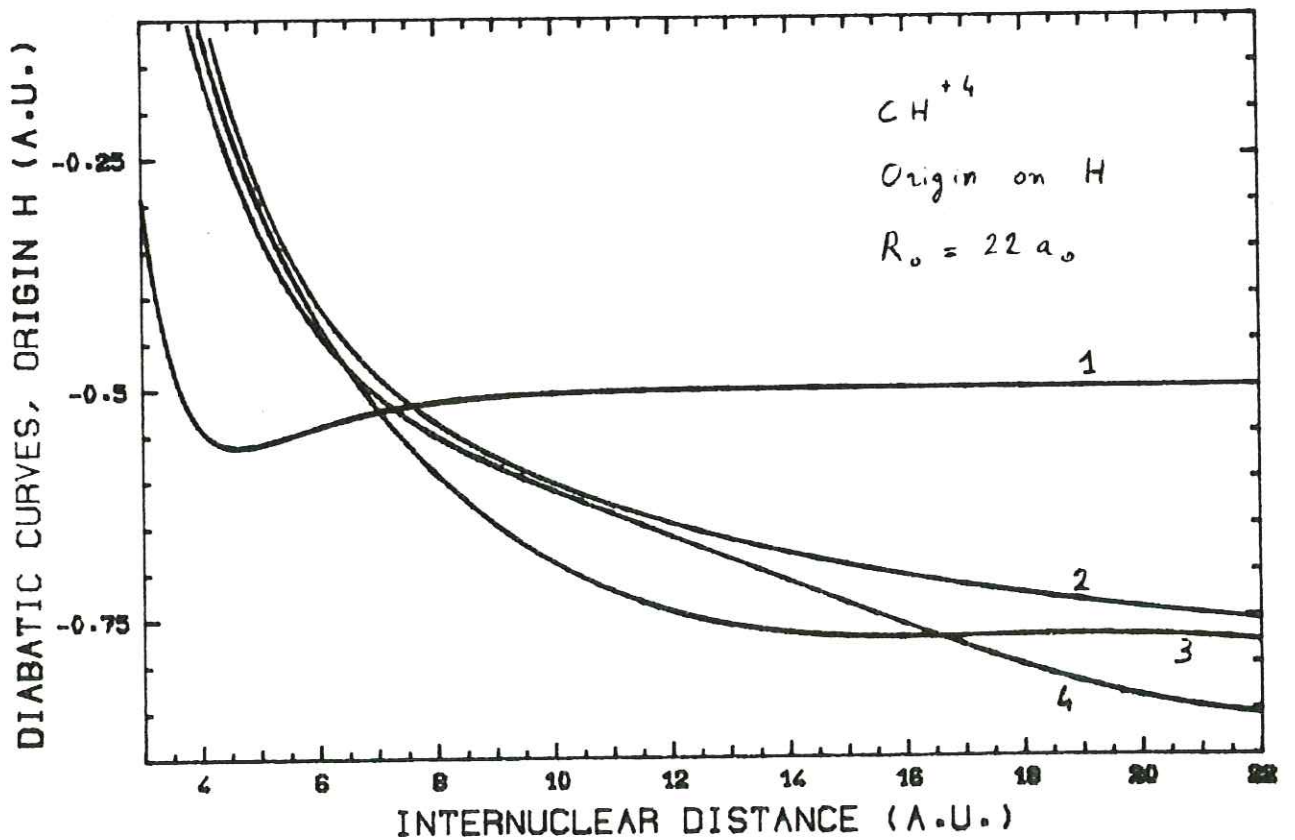


Figure 10

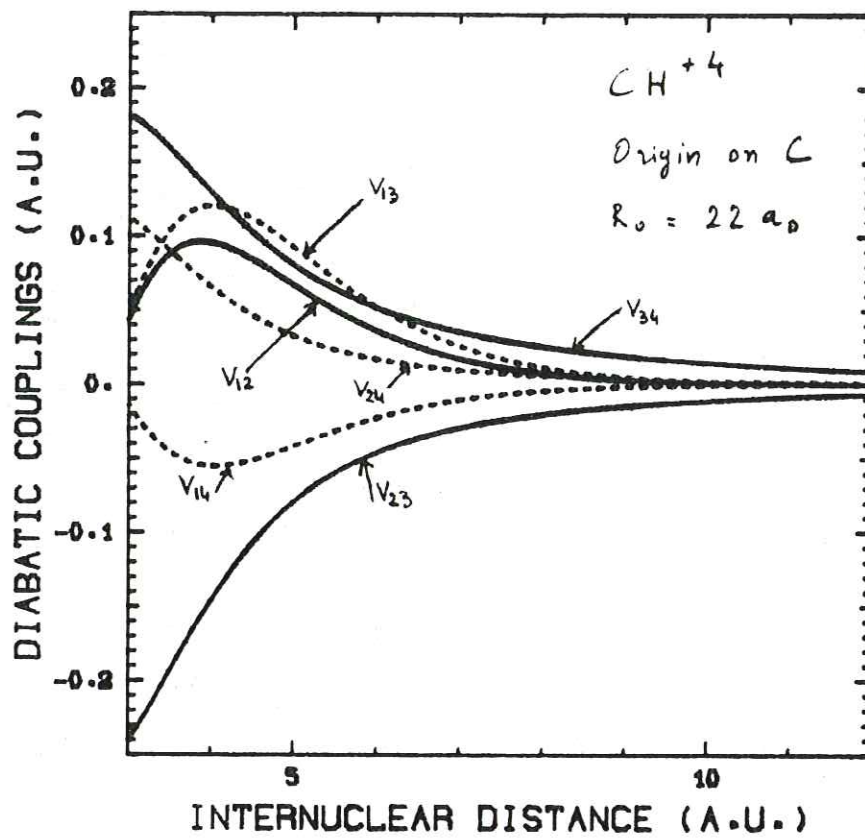


Figure 11

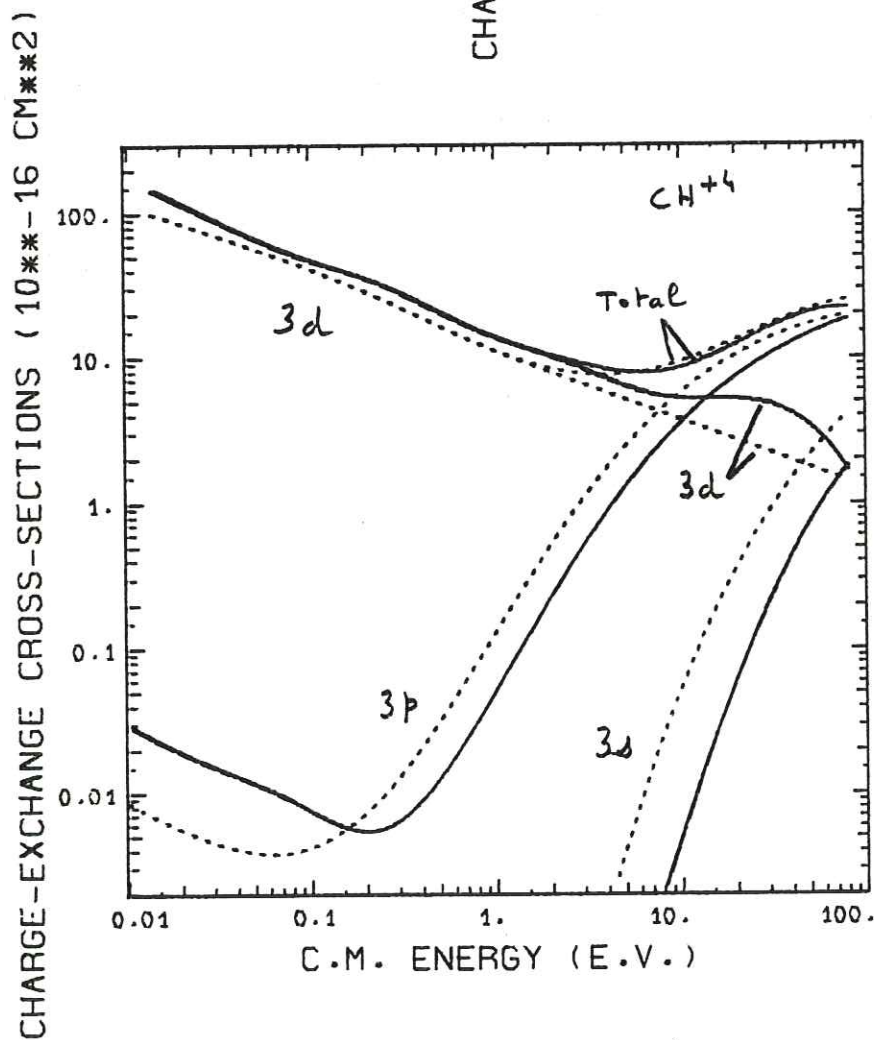
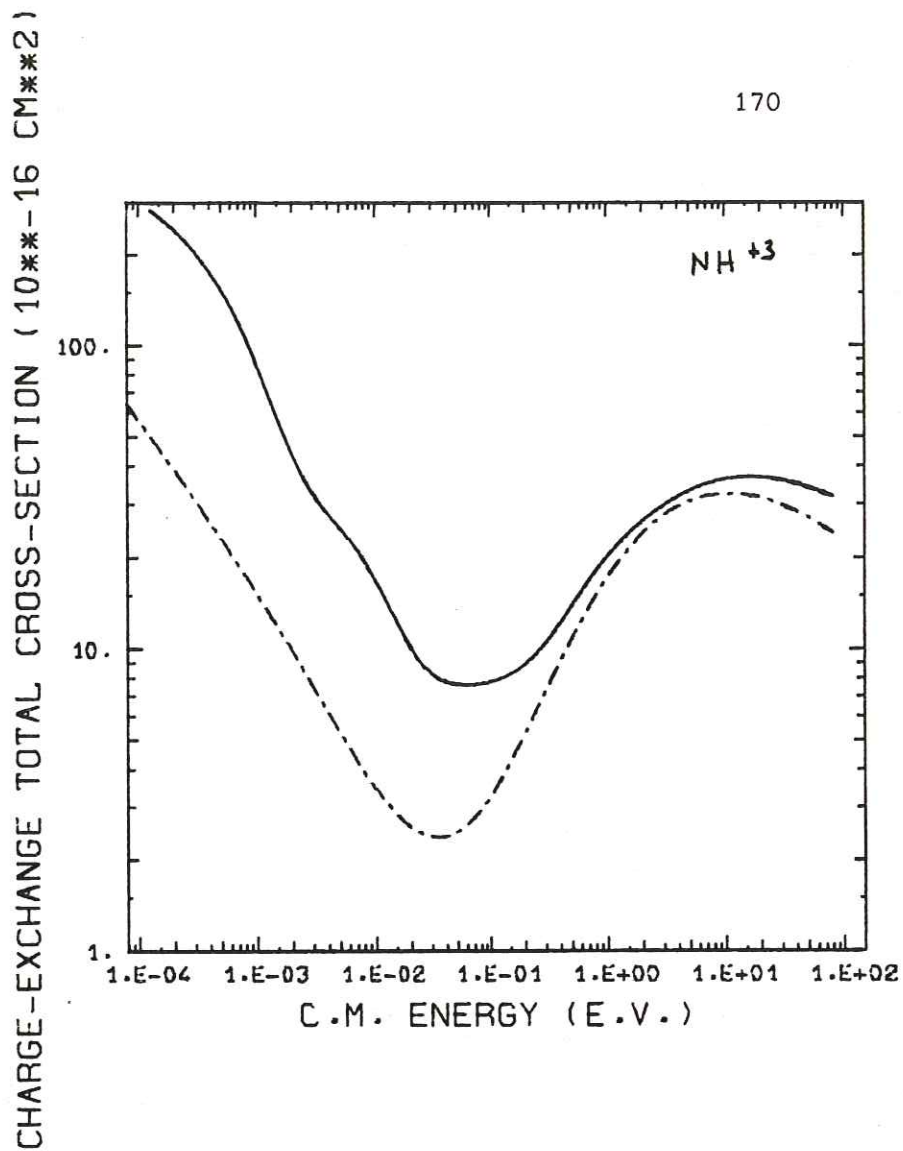
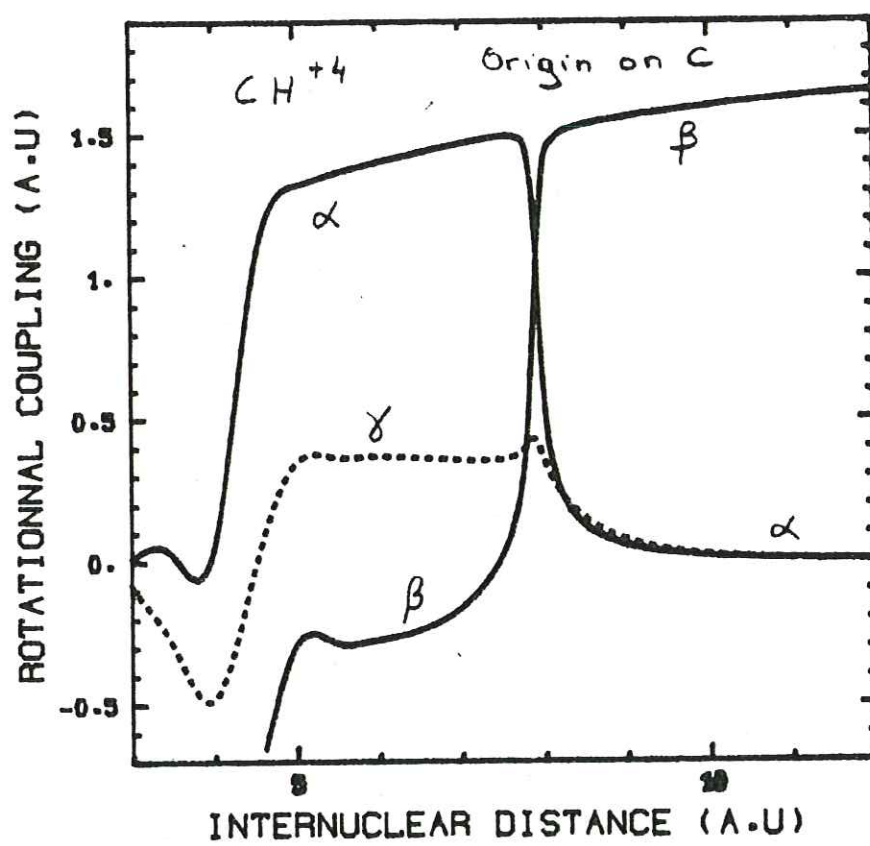


Figure 12



Figure 13



### Remarques

Les calculs présentés pour le système  $\text{NH}^{+2}$  tiennent seulement compte de la capture dans l'état  $\text{N}^{+2}$  ( $2s^2 3s$ ). Nous avons vérifié en outre que les états plus excités  $\text{N}^{+2}$  ( $2s^2 3p$ ) et  $\text{N}^{+2}$  ( $2s^2 3d$ ) ne jouent aucun rôle aux énergies de collision considérées. Les pseudo-croisements sont trop éloignés pour jouer un rôle quelconque (cf section III-4), et par ailleurs l'introduction des couplages avec ces états dans les équations couplées n'altère pas la section efficace totale d'échange de charge (cf table 3 du preprint précédent).

Un seul autre état pourrait contribuer à l'échange de charge, il s'agit de l'état corrélé à  $\text{N}^{+2}$  ( $2s 2p^2, 2s$ ). Nous n'avons pas étudié cet état car il fait l'objet d'un réarrangement du coeur de  $\text{N}^{+3}$ . Cependant les résultats de Butler (1979) et Butler, Heil et Dalgarno (1980) montrent que son influence est négligeable aux températures inférieures à  $100\ 000^\circ\text{K}$ . En effet le pseudo-croisement a lieu à  $3.1 a_0$  seulement, et la différence d'énergie au pseudo-croisement est assez grande, 2 eV environ\*. De plus le pseudo-croisement est situé sur la partie répulsive à courte portée des potentiels moléculaires, et il existe une barrière d'activation de 2 eV.

La représentation diabatique utilisée est une transformation unitaire exacte des équations adiabatiques. La matrice de passage de la représentation adiabatique à la représentation diabatique est obtenue par l'intégration d'une équation différentielle matricielle du premier ordre. Afin de garantir l'unitarité de la matrice de passage, nous avons introduit un opérateur unitaire infinitésimal de forme exponentielle. Une méthode analogue est décrite dans Heil, Butler et Dalgarno (1981).

Mais notre approche présente un avantage considérable sur celle de Heil et al. dans la mesure où nous tenons compte exactement de la forme

---

\* Il est à noter qu'un processus mono-électronique présenterait à une telle distance internucléaire une énergie d'interaction beaucoup plus élevée, voir par exemple le cas du système  $\text{CH}^{+2}$  section III-2.

analytique des éléments de matrice du couplage radial (interpolations par des arcs de polynomes de Spline du troisième degré). Un tel perfectionnement accélère considérablement la convergence de l'intégration, le terme d'erreur résiduel est d'ordre  $h^4$  (où  $h$  est le pas d'intégration) et de plus l'algorithme est exact dans le cas de deux voies. En conséquence l'intégration au travers des pseudo-croisements ne nécessite pas de précautions particulières.

Le calcul de l'exponentielle d'une matrice antisymétrique  $A$  de dimension quelconque est rapide car les valeurs caractéristiques sont faciles à obtenir. Pour des matrices de dimension 3 et 4 l'expression analytique explicite est donnée par Heil et al.

Dans le cas où l'on considère seulement deux états en pseudo-croisement, la matrice de passage est une rotation et l'angle de rotation est l'intégrale du couplage radial au travers du pseudo-croisement.

Le couplage radial étant fonction de l'origine des coordonnées électroniques choisies, l'angle obtenu en dépend parfois sensiblement, mais nos résultats montrent que les sections efficaces en sont peu affectées aux énergies inférieures à 100 eV.

Les figures 6 et 7 du preprint montrent que la variation de l'angle de part et d'autre d'un pseudo-croisement très localisé tel que celui entre les adiabatiques notées 1 et 2 pour  $CH^{+4}$  est très proche de  $\pi/2$ . Un résultat analogue est obtenu pour  $SiH^{+2}$ . Le pseudo-croisement pour  $NH^{+3}$  étant moins localisé, l'écart à  $\pi/2$  est plus important.

Ces résultats montrent donc la limitation des procédés de diabatisation "empiriques" utilisés pour les systèmes  $SiH^{+2}$  et  $NH^{+3}$  (sections III-3 et III-4), pour lesquels on suppose que cet angle varie de  $\pi/2$  au travers d'un pseudo-croisement. Une telle approche empirique est donc peu réaliste pour des croisements peu localisés, un croisement du type  $NH^{+3}$  est probablement de ce point de vue un cas limite, à moins de trouver un procédé pour calculer l'angle atteint dans la région interne au pseudo-croisement.



III - 6 Eléments de réflexion

La manière la plus élégante d'effectuer un calcul, c'est bien connu, consiste à ne pas le faire. Cet adage paraît bien adapté à l'étude des réactions d'échange de charge des ions multichargés avec l'hydrogène ou l'hélium neutre dans le milieu interstellaire. Grosso modo, si l'on considère l'échange de charge des ions 2, 3 et 4 fois chargés de C, N, O, Ne, Mg, Si et S avec H et He, on dénombre une quarantaine de systèmes différents. Et le nombre de voies de sortie à étudier pour une réaction déterminée est fréquemment supérieur à l'unité, surtout pour les ions 3 et 4 fois chargés, conduisant ainsi à l'étude d'un nombre de réactions encore supérieur. Le travail à effectuer paraît donc considérable à moins qu'il ne soit possible de trouver des approximations simples.

Or pour mettre au point des approximations, la première condition est de connaître le résultat ! Les expériences de laboratoire faisant encore défaut ou presque dans le domaine des très basses énergies typiques du milieu interstellaire, il a donc fallu travailler de manière inhabituelle, en faisant d'abord des calculs élaborés pour pouvoir tenter ensuite d'en faire des plus simples.

La méthode de potentiel-modèle que nous avons développée présente un mérite essentiel pour une telle approche, à savoir sa grande précision, mais en contrepartie son domaine d'application est très limité. Si l'on classe schématiquement les réactions d'échange de charge en deux catégories, d'une part les réactions de type monoélectronique (I) où l'électron 1 S de l'atome neutre est simplement transféré sur une orbitale (occupée ou non) de l'ion, et d'autre part les réactions diélectroniques (II) où le transfert s'accompagne d'une réorganisation de la configuration électronique des autres électrons, notre étude apparaît limitée à une partie des réactions de type I, celles pour lesquelles toutes les orbitales de l'ion sont initialement remplies.

Les quelques réactions que nous avons étudiées sont cependant assez représentatives des réactions de type I. Par ailleurs, les équipes de Watson

et surtout de Dalgarno ont étudié un nombre beaucoup plus important de réactions des deux types par les méthodes plus générales de la chimie quantique. Dans la mesure où de nombreuses réactions restent encore à étudier, et dans la mesure également où les travaux de Dalgarno demeurent encore imprécis à un facteur trois ou cinq près selon ses propres estimations, je vais tenter de fournir quelques éléments de réflexion en me basant principalement sur nos résultats.

#### - Mécanismes de réaction

Les vitesses de collision étant faibles, l'utilisation du modèle moléculaire est justifié pour décrire la collision. Nos calculs ayant montré que le couplage rotationnel (couplant les voies de symétrie  $\Sigma$ ,  $\pi$ ,  $\Delta$ ... différente) joue un rôle peu important, l'obtention d'un taux de réaction notable est conditionnée à l'existence de pseudo-croisements entre les surfaces des potentiels moléculaires adiabatiques corrélées à la voie d'entrée covalente et à une voie d'échange ionique (voir la figure 1 p. 25). La distance internucléaire  $R_x$  au pseudo-croisement et l'écart en énergie  $\delta E_x$  entre les surfaces de potentiel correspondantes constituent alors deux paramètres essentiels pour caractériser les réactions.

L'application pratique du modèle moléculaire dans un calcul collisionnel pose de nombreux problèmes liés à la description de la fonction d'onde du système sur une base *finie* de fonctions d'onde moléculaires. L'invariance galiléenne n'est plus assurée, ce qui entraîne de nombreuses difficultés. Notamment, les résultats sont dépendants de l'origine choisie pour exprimer les coordonnées électroniques. Notre étude de la section III-5 montre que ces défauts du modèle moléculaire sont sans gravité dans les cas où l'échange de charge procède via un ou plusieurs pseudo-croisements localisés. En leur absence (tel est le cas pour  $\text{CH}^{+2}$ ), ou pour des calculs à plus haute énergie, (plus de 100 eV), les difficultés sont plus sérieuses.

#### - Estimation de $R_x$ et de $\delta E_x$

La position  $R_x$  du pseudo-croisement est très bien définie par

l'intersection de la voie d'entrée covalente dominée par la polarisation créée par l'ion multichargé avec la voie de sortie ionique dominée par la répulsion coulombienne. Un calcul moléculaire élaboré apporte peu de modification à la valeur de  $R_x$ , pourvu que les énergies de séparation à l'infini soient décrites avec précision.

L'énergie de séparation  $\delta E_x$  est plus délicate à estimer. Physiquement,  $\delta E_x$  apparaît proportionnelle à l'intégrale de recouvrement entre la fonction d'onde de l'électron de valence sur un centre et sur l'autre, tout au moins pour les processus de type I. Pour les processus de type II, une valeur sensiblement plus faible (souvent d'un ordre de grandeur) est généralement obtenue.

Il existe de nombreuses méthodes "asymptotiques" pour estimer  $\delta E_x$ , et la précision obtenue peut être bonne pour les processus de type I. Par exemple, pour le pseudo-croisement avec l'état  $Si^+(3p)$  dans  $SiH^{+2}$ , nous avons obtenu  $\delta E_x = 0.07$  eV, à rapprocher de l'estimation  $\delta E_x = 0.1$  eV donnée par Bates et Moiseiwitsch (1954).

Butler et Dalgarno (1980) ont tenté de relier  $R_x$  et  $\delta E_x$  par une loi empirique, et ils ont montré que la relation  $\delta E_x$  (eV)  $\approx 27.21 R_x^2 \exp(-R_x)$  était respectée à mieux que 30% près par leurs calculs moléculaires ab initio des processus de type I. Cette formule paraît bien simple, et ne tient pas compte de la symétrie s, p, d... de l'orbitale de l'électron capturé. Pour le croisement avec l'état  $Si^+(3p)$  dans  $SiH^{+2}$ , elle prédit une valeur  $\delta E_x$  double de la nôtre, et pour le croisement avec l'état  $C^{+3}(3d)$  dans  $CH^{+4}$ , une valeur six fois supérieure ! L'accord est par contre satisfaisant pour le croisement avec l'état  $N^{+2}(3s)$  dans  $NH^{+3}$ .

L'école russe (Demkov, Smirnov, Nikitin...) a beaucoup étudié ces méthodes asymptotiques, mais leurs travaux sont trop souvent mal utilisés à cause de la barrière du langage (non seulement russe, mais aussi mathématique !), et je suis convaincu qu'une étude plus approfondie permettrait d'obtenir des estimations fiables de  $\delta E_x$ , au moins pour tous les processus de type I. A titre d'exemple, l'estimation de Butler et al. pour  $CH^{+4}$  conduit



à une sous-estimation du taux de réaction d'un facteur 10 à 1000°K et d'un facteur 3 à 10 000°K.

- Calculs de structure moléculaire

Dans la plupart des cas, l'influence de la structure fine peut être négligée. L'énergie moléculaire électronique est plus facile à déterminer précisément que les couplages, et pour les quelques systèmes ayant fait l'objet de calculs moléculaires indépendants, un excellent accord sur la valeur de  $\delta E_x$  a été obtenu. Tel est notamment le cas pour  $\text{CH}^{+3}$  (équipes de Dalgarno et Watson), pour  $\text{NH}^{+3}$  (équipes de Dalgarno, Mc Carroll et Watson), et pour  $\text{CH}^{+4}$  (équipes Mc Carroll et Olson).

Pour l'instant, les calculs de structure moléculaire élaborés (par la méthode de potentiel modèle ou par des calculs ab initio) apparaissent encore indispensables pour obtenir avec précision des paramètres aussi élémentaires que  $\delta E_x$  sur les surfaces de potentiel.

- Méthode Landau-Zener

Quand les surfaces de potentiel sont connues (ou estimées), le calcul de collision reste à faire. En général, les surfaces de potentiel ne contiennent pas assez d'information pour décrire la collision, et la connaissance des couplages est nécessaire. Cependant, une méthode approchée telle que la méthode de Landau-Zener fournit un moyen extrêmement simple pour estimer la probabilité  $p$  de traverser un pseudo-croisement dans une collision de paramètre d'impact  $b$  à partir de la seule connaissance de  $R_x$ ,  $\delta E_x$ ,  $\delta F^*$  et d'une hypothèse complémentaire sur la trajectoire classique suivie par les noyaux. La section efficace  $\sigma$  pour l'énergie  $E$  s'obtient alors par la relation:

$$\sigma = 2\pi \int_{b=0}^{b_m} 2p(1-p)b \, db$$

---

\*  $\delta F$  est la différence de pente entre les surfaces de potentiel diabatiques dans les deux voies ioniques et covalentes, cette grandeur est facile à estimer (cf formule 39 p 148).

en sommant sur les deux possibilités pour l'échange de l'électron (traversée du pseudo-croisement à l'aller *ou* au retour) et en intégrant sur les paramètres d'impact pour lesquels le pseudo-croisement est classiquement accessible.

La quantité  $p$  vaut  $\exp(-x)$  où  $x$  (voir p. 148) est fonction de la vitesse radiale  $v$  au pseudo-croisement. Pour une trajectoire classique des noyaux dans le potentiel  $V_1$  de la voie d'entrée, la vitesse radiale à la distance internucléaire  $R$  vaut :

$$v(R) = v(\infty) \left[ 1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{V_1(R)}{E} \right]^{1/2}$$

La borne d'intégration  $b_m$  s'obtient alors en imposant la condition que la vitesse  $v$  ne s'annule pas pour  $R$  supérieur ou égal à  $R_x$ .

L'utilisation de cette formule simple peut se faire de deux manières. La plus fréquemment employée consiste à négliger l'effet du potentiel de polarisation  $V_1$ . Dans ce cas la trajectoire des noyaux est rectiligne et  $b_m = b$ . Cette approximation supplémentaire conduit alors à une sous-estimation considérable de la section efficace et donc du taux de réaction aux énergies de collision inférieures à  $V_1(R_x)$ . Tel est le cas pour les calculs de Bates et al. (1954), Blint et al. (1976), Butler et Dalgarno (1980), Christensen et al. (1977) et pour nos travaux sur  $\text{SiH}^{+2}$  et  $\text{NH}^{+3}$  des sections III-3 et III-4. Le dessin p. 26 est illustratif à ce sujet ; le défaut de la méthode apparaîtrait à des températures encore supérieures (5000°K environ) pour l'échange avec un ion plus chargé car  $V_1(R_x)$  serait plus grand.

Une amélioration considérable consiste à introduire une trajectoire classique des noyaux dans le potentiel de polarisation  $V_1(R) = -\alpha q^2 / 2 R^4$ . Un calcul élémentaire permet d'obtenir :

$$b_m = R_x \left( 1 + \frac{1}{\eta} \right)^{1/2} \quad \text{pour } \eta > 1 \quad (1)$$

$$b_m = R_x \sqrt{2} \eta^{-1/4} \quad \text{pour } \eta < 1 \quad (2)$$

avec  $\eta = E / V_l (R_x)$ .

Pour  $\eta < 1$ ,  $b_m$  est limité par la condition de franchissement de la barrière centrifuge pour  $R > R_x$ . La probabilité  $p$  dépend alors faiblement de l'énergie de collision, et on obtient un taux de réaction limite à basse température constant (effet Langevin). L'utilisation de la formule (1) pour  $\eta < 1$  conduit à surestimer le taux de réaction d'un facteur inversement proportionnel à la vitesse de collision à l'infini (erreur commise par Watson et al., 1979, et par nous-même dans la conférence à l'I.C.P.E.A.C. 1979 reproduite plus loin).

La formule de Landau-Zener incorporant cette correction de trajectoire permet en pratique de reproduire les résultats quantiques à un facteur 2 ou 3 près pour les réactions faisant intervenir des pseudo-croisements assez localisés, voir notamment les figures 11 et 12 p. 170.

#### - Effets quantiques

Il n'est pas prouvé que les écarts observés entre l'application de la formule de Landau-Zener corrigée et les calculs quantiques soit un effet purement quantique ! Dans les calculs quantiques, on tient compte en effet de manière plus précise des couplages dynamiques au niveau du pseudo-croisement, mais il est peut être possible de faire de même dans un formalisme semi-classique approché. Aucune étude systématique n'a été réalisée à ce jour. Notamment la méthode Landau-Zener, qui suppose le couplage diabatique constant au voisinage du pseudo-croisement, a été améliorée par Nikitin avec l'introduction d'un couplage exponentiel, mais le modèle de Nikitin n'a pas été encore employé.

Aux très basses énergies ( $E \lesssim 0.01$  eV), la section efficace fait cependant l'objet de "résonances de forme". Cet effet purement quantique correspond à la traversée de la barrière centrifuge par effet tunnel à des



énergies égales à celles des états vibrationnels quasi-liés supportés par le puit de potentiel de la voie d'entrée. Ces résonances sont trop étroites pour contribuer significativement au taux de réaction mais elles en compliquent la détermination ! (cf Watson et al. 1979).

Aux énergies des résonances, le temps de collision est fortement augmenté (parfois d'un facteur 1000 ou 10 000). L'existence de telles résonances pourrait augmenter significativement la probabilité d'émission d'un photon par échange de charge radiatif aux très basses températures (voir discussion p. 22).

L'article ci-après donne des exemples de telles résonances de forme pour le système  $\text{NH}^{+3}$ .

*Electronic and Atomic Collisions*  
 N. Oda and K. Takayanagi, editors  
 © 1980, North-Holland Publishing Co.

THERMAL CHARGE EXCHANGE REACTION WITH MULTICHARGED IONS OF  
 ASTROPHYSICAL INTEREST : APPLICATION TO THE  $N^{3+} - H$  SYSTEM

R. McCarroll and P. Valiron  
 Laboratoire d'Astrophysique  
 Université de Bordeaux I  
 33400 - Talence  
 France

**ABSTRACT** *Charge exchange involving multicharged ions at thermal energies is investigated, with particular attention to the  $N^{3+} - H$  system. A model potential method is used to determine the potential energy curves of the  $NH^{3+}$  molecular ion. The scattering equations are solved using a quantal approach. The results exhibit interesting orbiting and resonance effects at low energies.*

**INTRODUCTION**

The abundance of multicharged species in many astrophysical plasmas is controlled to a large extent by charge exchange reactions with neutral hydrogen or helium.<sup>1,2,3,4,5,6</sup> For example, even in the very tenuous interstellar gas the charge exchange rate may exceed the radiative recombination rate by several orders of magnitude.

In the thermal energy range of astrophysical interest, there is little experimental data and we must rely mainly on theoretical predictions. In this communication, we shall consider the case of  $N^{3+} - H$  charge exchange which is typical of reactions with ions of charge  $Z > 3$ ; besides, there being only one active electron involved in the rearrangement process, the problem can be treated in a simple way.

The charge exchange reaction proceeds via avoided crossings of the potential energy surfaces correlated to the initial and final reaction products. The first stage is therefore to calculate the relevant potential energy surfaces of the  $NH^{3+}$  system. Since the  $N^{3+}$  core is of  $^1S$  symmetry, the  $NH^{3+}$  system is ideally suited for treatment by a model potential method. Apart from its ease of application, the model potential method has an added advantage over ab-initio methods in that the dissociation limit and long range interactions are accurately given. Such considerations are of vital importance in thermal reactions.

**POTENTIAL ENERGY CURVES OF  $NH^{3+}$**

The model Hamiltonian of the molecular system is generated from the model potentials of the atomic cores using the prescription of Bottcher and Dalgarno<sup>7</sup>

454

R. MCCARROLL AND P. VALIRON

(see also Valiron et al.<sup>8</sup>). The accuracy of the model potential of the  $N^{3+}$  core can be estimated from the Table.

Table - Comparison of calculated and experimental energy levels (in eV) of  $N^{2+}$

Atomic level	Experimental	Model potential
2p	47.44	47.47
3s	20.00	19.68
3p	16.98	17.09
4s	10.11	9.98

The results of the molecular calculations (figure 1) exhibit a well defined avoided crossing of the  $(\sigma 3s_N)^2\Sigma$  and  $(\sigma 1s_H)^2\Sigma$  states at  $9 a_0$ , in excellent agreement with Christensen et al.<sup>2</sup>. Other avoided crossings occur at larger distances; for example the  $(\sigma 1s_H)^2\Sigma - (\sigma 3p_N)^2\Sigma$  crossing at  $16 a_0$ . In general these crossings are of minor importance. Charge exchange at thermal energies occurs primarily via capture into the excited  $(1s^2 2s^2 3s)^2S$  state of  $N^{2+}$ . It is

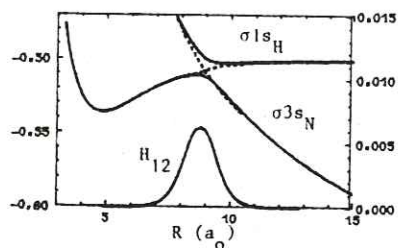


Figure 1 - Potential energies (in atomic units, left ordinate scale) of the  $(\sigma 1s_H)^2\Sigma$  and  $(\sigma 3s_N)^2\Sigma$  states of  $NH^{3+}$ . The solid curves are adiabatic; the dashed curves diabatic. Also given is the non diagonal diabatic matrix element  $H_{12}$  (right ordinate scale)

therefore adequate to limit the expansion of the total wave function of the colliding system to the two molecular states involved in the crossing.

The calculations are simplified by transformation to a suitable diabatic representation<sup>9</sup>, which avoids a direct determination of the dynamic coupling matrix elements. An estimate of the off diagonal diabatic matrix elements is obtained by imposing the condition that the diagonal elements vary as smoothly as possible in the vicinity of the crossing. In the present case, where only one well localized crossing occurs, the accuracy of such a procedure is sufficiently accurate for our purposes.

#### CALCULATION OF THE COLLISION CROSS SECTION. RESULTS AND DISCUSSION

A quantum mechanical formulation of the scattering problem is used. The solution of the scattering equations and the subsequent extraction of the S-matrix are carried out using an extension of the method of Johnson<sup>10</sup> to the case of a repulsive coulomb potential in one or more of the scattering channels. The method is particularly advantageous at low energies.



The computed cross sections are presented in figure 2. The accuracy of the results is determined by uncertainties in the off-diagonal diabatic matrix elements. Errors of around 30 % may be expected at energies of  $10^{-2}$  eV ( $\sim 100^\circ\text{K}$ ). The precision improves with increasing energy.

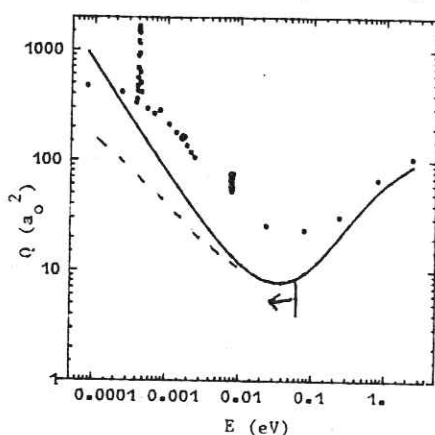


Figure 2 - Cross section (in units of  $a_0^2$ ) for  $\text{N}^{3+} - \text{H}$  charge exchange as a function of energy in eV. The dark circles  $\bullet\bullet$  give the results of the quantal calculations, the solid curve (—) is the Landau-Zener result with trajectory effects taken into account.

(Attention ! section L - Z surestimée pour  $E < 0.08$  eV, voir discussion précédente)

The main feature of the results is the pronounced minimum in the cross section at an energy of 0.05 eV. It can easily be demonstrated using the Landau-Zener formula that the existence of this minimum is linked to the onset of trajectory effects at low energies. For example, the Landau-Zener formula with rectilinear trajectories, yields good results for energies of  $\sim 1$  eV and above, but underestimates the cross section by several orders of magnitude at energies of  $< 0.1$  eV. When account is taken of the attractive polarization potential in the entry channel, large impact parameters contribute increasingly to the cross section as the energy decreases. The Landau-Zener formula, although not ideally suited to the problem, then gives results which are in reasonably good overall agreement with the quantal calculation. Independent calculations by Watson and Christensen<sup>12</sup> confirm these findings. See also McCarroll and Valiron<sup>13</sup>.

Another interesting effect at low energies is the enhancement of the charge exchange reaction due to shape resonances. Illustrations are given in figures 3 and 4 of the behaviour of the partial wave cross sections in the vicinity of their

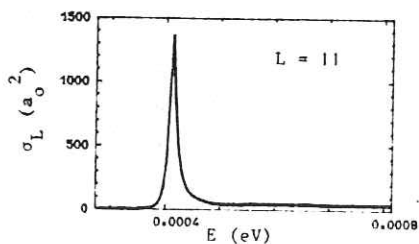


Figure 3 - Partial wave ( $L = 11$ ) cross section in the vicinity of the shape resonance at 0.0004 eV

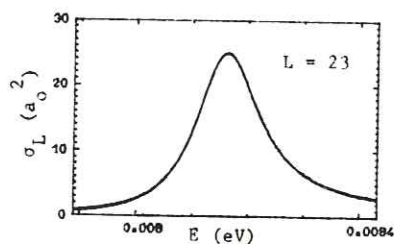


Figure 4 - Partial wave ( $L = 23$ ) cross section in the vicinity of the shape resonance at 0.0082 eV

respective resonances. For partial waves with  $L > 20$ , the resonant energy corresponds closely to the maximum in the effective potential of the entry channel. Typical widths are of the order of  $2 \cdot 10^{-4}$  eV. For lower values of  $L$ , the resonance is of different character and its width is much narrower  $\sim 2 \times 10^{-5}$  eV.

It may be expected that the methods developed in this work can be used with reliability for multicharged species whose charge is 3 or greater. In this case, charge exchange takes place preferentially into excited states, which may be handled by model potential techniques. On the other hand for  $Z = 2$ , charge exchange often takes place via channels, which involve a rearrangement of the ionic core<sup>5,6</sup>. In such cases, for example  $O^{2+}$  and  $N^{2+}$ , the present method is unsatisfactory. A full configuration interaction calculation would then be required<sup>11</sup>.

#### REFERENCES

1. Blint RJ, Watson WD and Christensen RB 1976 *Astrophys. J.* **205**, 634
2. Christensen RB, Watson WD and Blint RJ 1977 *Astrophys. J.* **213**, 712
3. Dalgarno A and Butler SE 1978 *Comments Atom. Mol. Phys.* **7**, 129
4. McCarroll R and Valiron P 1975 *Astron. Astrophys.* **44**, 465
5. McCarroll R and Valiron P 1976 *Astron. Astrophys.* **53**, 83
6. McCarroll R and Valiron P 1978 *J. Physique* **39**, C1, 52
7. Bottcher C and Dalgarno A 1974 *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **340**, 187
8. Valiron P, Gayet R, McCarroll R, Masnou-Seeuws F and Philippe M 1979 *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.* **12**, 53
9. Smith FT 1969 *Phys. Rev.* **179**, 11
10. Johnson BR 1973 *J. Comp. Phys.* **13**, 445
11. Butler SE, Bender CF and Dalgarno A 1979, *Astrophys. J.* **230**, L 59
12. Watson WD and Christensen RB 1979, *Astrophys. J.* **231**, 627
13. McCarroll R and Valiron P 1979, *Astron. Astrophys.* to be published

- Calcul des couplages dynamiques

Si la précision semi-quantitative de la formule de Landau-Zener paraît insuffisante, la connaissance des couplages dynamiques est alors nécessaire, permettant ainsi un calcul quantique de la collision (les méthodes semi-classiques souffrent des mêmes défauts que la méthode de Landau-Zener, cf Christensen et al., 1977).

Une méthode élégante consiste à ne pas calculer explicitement les éléments de matrice des couplages et à estimer semi-empiriquement une représentation diabatique à partir des énergies adiabatiques. J'ai utilisé une telle méthode pour l'étude de  $\text{SiH}^{+2}$  et  $\text{NH}^{+3}$  (sections III-3 et III-4), les résultats obtenus se comparent très favorablement aux résultats "exacts" de la section III-5.

Pour des raisons exposées dans cette section III-5, l'application de telles méthodes est limitée aux cas de pseudo-croisements bien séparés et bien localisés. Dans les situations plus complexes, une technique plus élaborée reste à mettre au point. L'origine de la difficulté provient alors principalement du fait que les états diabatiques en deçà du croisement ne tendent plus vers les états adiabatiques mais vers un mélange à déterminer. Les résultats présentés dans la table I pour le système  $\text{NH}^{+3}$  montrent que la représentation ionique-covalente, qui diagonalise presque de nombreux opérateurs faciles à calculer tels que le moment dipolaire, est très proche de la représentation diabatique "exacte" diagonalisant la matrice du couplage radial pour l'origine milieu.

Un tel procédé permettrait peut-être de généraliser l'emploi des diabatisations empiriques. Au passage, on comprend mieux pourquoi l'influence du couplage rotationnel est faible. Dans la représentation diabatique ionique-covalente ses éléments de matrice sont du même ordre de grandeur que le couplage diabatique (de l'ordre du recouvrement entre l'orbitale ionique et l'orbitale covalente). L'influence du couplage rotationnel apparaît alors négligeable, car ce couplage est pondéré par un facteur de l'ordre de  $v/Rx$  où  $v$  est la vitesse de collision exprimée en unités atomiques.



Le calcul explicite des couplages est très difficile dans le cas général d'un calcul de structure tous électrons.

A titre d'exemple, les couplages radiaux calculés par Butler et Dalgarno sont très incertains car leur variation en fonction de l'origine des coordonnées électroniques est 100 ou 1000 fois trop importante. En effet la variation du couplage radial avec l'origine est reliée à la valeur du moment dipolaire calculé par la formule de la vitesse, et conduit dans leur cas à une estimation du moment dipolaire plus de cent fois supérieure à la taille géométrique de la pseudo-molécule dans la région des pseudo-croisements

Pour le système  $\text{CH}^{+4}$ , Olson et al. (1978) ont obtenu des couplages radiaux d'allure très différente des nôtres, et la comparaison aux résultats expérimentaux de Phaneuf (1981) ne semble pas leur être favorable.

- Raies de cascade radiative

L'échange de charge forme fréquemment des ions dans des états électroniques excités, donnant naissance à une cascade radiative vers l'état fondamental. Des études restent à faire pour déterminer si ces photons peuvent jouer un rôle dans le peuplement de certaines raies, notamment des raies U.V. de longueur d'onde plus grande que 912 Å.

Pour conclure, je présente une comparaison très favorable de nos résultats avec les mesures expérimentales de Phaneuf (1981) sur le système  $\text{CH}^{+4}$ . Une telle expérience fournit pour la première fois des sections efficaces totales d'échange de charge à une énergie de 15 eV, et je souhaite que ce travail de Phaneuf ne reste pas isolé.

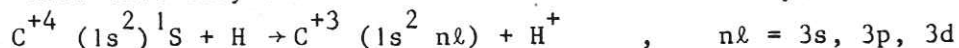
ELECTRON CAPTURE IN SLOW C<sup>+4</sup>/H COLLISION<sup>++</sup>

M. Gargaud, J. Hanssen, R. McCarroll and P. Valiron

Laboratoire d'Astrophysique\*, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

Charge exchange reactions of multiply charged ions with neutral H play an important role in many astrophysical plasmas under coronal conditions<sup>1,2</sup>. Since hydrogen is effectively ionized by electron collisions at temperatures exceeding 10<sup>5</sup>°K, the astrophysically interesting cross sections are these for collision energies ranging from 0.01 to 10 eV. Experimental measurements in the low energy eV range have been lacking in the past and cross section estimates are at present based on purely theoretical consideration. Recent measurements by Phaneuf<sup>3</sup> of charge exchange in C<sup>+q</sup>/H collisions now make a comparison between theory and experiment possible.

In this work we report theoretical calculations for the C<sup>+4</sup>/H system where charge exchange takes place via a multiple crossing network involving  $\Sigma$ ,  $\Pi$  and  $\Delta$  states of the molecule CH<sup>+4</sup>. Elementary considerations<sup>4</sup> show that only three reaction channels are likely.



involving coupling with four  $\Sigma$  states, two  $\Pi$  states and one  $\Delta$  state. At low energies, the influence of rotational coupling is small compared with that due to radial coupling. For that reason in most of our calculations only radial coupling has been taken into account. However, we have included rotational coupling in a number of test cases.

A model potential method, developed in connection with previous work<sup>5</sup>, has been used to compute the energy levels and the corresponding dynamic coupling matrix elements<sup>6</sup>. This method is particularly suited to the treatment of the excited molecular states which intervene in the charge transfer process. Besides, the accuracy of the radial and rotational coupling matrix elements can be guaranteed to high precision (consistent to one part in 10<sup>3</sup> with the model Hamiltonien)

The collision dynamics are treated in a quantum mechanical formulation using a conventional partial wave decomposition and an exact transformation to a diabatic representation<sup>7</sup>.

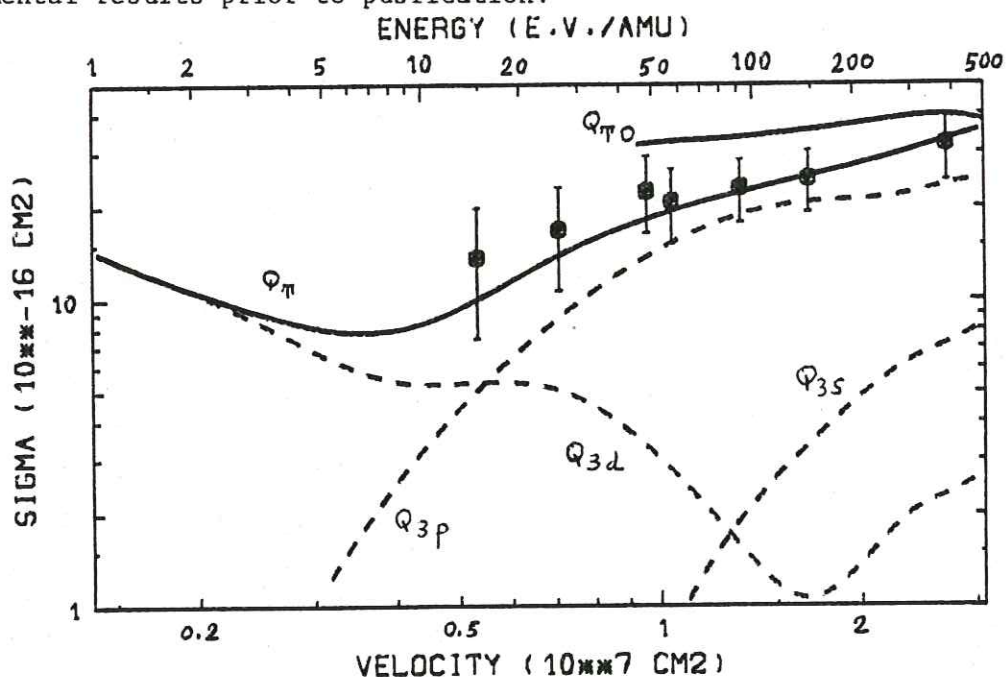
\*ER 137 du CNRS

<sup>++</sup>Abstract for the 12<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC), Oakridge, July 1981.

The contributions to the total charge exchange cross section  $Q_T$  from the different reaction channels vary markedly with energy. At energies below 3eV, electron capture proceeds primarily via the 3d state of  $C^{+3}$  while at higher energies capture in the 3p state dominates. Capture into the 3s state does not contribute appreciably to  $Q_T$  in the energy range investigated.

Our calculated values of  $Q_T$  are in excellent agreement with the experiments of Phaneuf. On the other hand the theoretical cross sections of Olson et al.<sup>8</sup>, computed for energies greater than 50eV/amu, exceed our results by as much as 50%. However the substantial differences between our radial matrix elements and those of Olson et al., may explain such a discrepancy.

The authors wish to thank Dr. Phaneuf for communicating his experimental results prior to publication.



Charge exchange cross sections for  $C^{+4}/H$ . The solid curve  $Q_T$  refers to our theoretical results while the dashed curves  $Q_{3s}$ ,  $Q_{3p}$  and  $Q_{3d}$  refer to our theoretical cross sections for capture respectively in the 3s, 3p and 3d state of  $C^{+3}$ . The solid curve  $Q_{T0}$  refers to the calculations of Olson et al. The dark circles with their error bars refer to the experiments of Phaneuf.

1 Péquignot D 1980 *Astron. and Astrophys.* **81**, 356

2 Baliunas SL and Butler SE 1980 *Astrophys. J. Lett.* **235**, L45

3 Phaneuf RA 1981 *Phys. Rev. Lett.* to appear

4 McCarroll R and Valiron P 1978 *J de Physique*, C1 - 52

5 McCarroll R and Valiron P 1976 *Astron. and Astrophys.* **53**, 83

6 Gargaud M, Hanssen J, McCarroll R and Valiron P 1981 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* to appear

7 Smith FT 1969 *Phys. Rev.* **179**, 111

8 Olson RE, Shipsey EJ and Browne JC 1978 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11**, 699



TABLE I

Systeme  $N^{+3} - H$ . Comparaison de l'angle  $\theta_d$  de la rotation diagonalisant la matrice du moment dipolaire entre les états adiabatiques corrélés à  $N^{+3}$  (3s) et H (1s) à l'angle  $\theta_r$  diagonalisant la matrice correspondante du couplage radial calculé en plaçant l'origine des coordonnées au milieu de l'axe internucléaire.

Distance internucléaire (A.U.)	$\theta_d$ (radians)	$\theta_r$ (radians)
15	0.002	0.
13	0.005	0.005
12	0.011	0.012
11	0.031	0.032
10	0.111	0.113
9.5	0.255	0.257
9.3	0.374	0.381
9.	0.649	0.651
8.9	0.749	0.751
8.8	0.840	0.842
8.5	1.031	1.033
8.	1.163	1.165
7.	1.218	1.218
6.	1.223	1.207
5.	1.263	1.191

Sirelli - *Alors, il ne nous reste qu'à croire ce que nous raconte l'un ou ce que nous raconte l'autre, sans preuves ?*

Agazzi - *Malheureusement !*

. . .  
. . .

Laudisi - *Alors, ne croyez ni l'un, ni l'autre.*

. . .  
. . .

Madame Cini - *Mais alors, mon Dieu ! on ne sait rien de certain...*

Laudisi - *Comment rien, comment rien... n'exagérons pas !  
Il y a des choses qu'on sait. Combien il y a de  
jours dans la semaine par exemple. Il y en a sept :  
lundi, mardi, mercredi... et de mois dans l'année,  
il y en a douze : janvier, février, mars...*

Luigi Pirandello, *Chacun sa vérité,*

Acte deuxième.

## Références

- Ahmad-Bitar R, Lapatovich WP, et Pritchard D, 1977 Phys. Rev. Letters, 39, 1657-60
- Aldrovandi SMV et Péquignot D, 1973 Astron. Astrophys. 25, 137-40
- Baliunas SL et Butler SE, 1980 Astrophys. J. Letters 235, L45-L48
- Bardsley JN, 1974 Case Studies in Atomic Physics, North Holland, Amsterdam, 4, 299
- Bardsley JN, Holstein T, Junker BR et Sinha S, 1975 Phys. Rev. A, 11, 1911-20
- Bates DR et Moiseiwitsch BL, 1954 Proc. Phys. Soc. A, 67, 805-12
- Bertaux JL et al., 1976 Astron. Astrophys. 46, 19-29
- Blint RJ, Watson WD et Christensen RB, 1976 Astrophys. J. 205, 634-37
- Bohlin RC, Harrington JP et Stecher TP, 1978 Astrophys. J. 219, 575
- Boyd TJM et Moiseiwitsch BL, 1957 Proc. Phys. Soc. A 70, 809
- Burgess A, 1964 Mem. Roy. Astron. Soc. 69, Part 1, 1
- Burgess A, 1964 Astrophys. J. 139, 776
- Burgess A, 1965 Astrophys. J. 141, 1588
- Butler SE, 1979 Phys. Rev. A, 20, 2317-26
- Butler SE, 1981 Phys. Rev. A, 23, 1-9
- Butler SE, Bender CF et Dalgarno A, 1979 Astrophys. J. Letters, 230, L59-61
- Butler SE et Dalgarno A, 1980 Astrophys. J. 241, 838-43
- Butler SE, Guberman SL et Dalgarno A, 1977 Phys. Rev. A, 16, 500-7
- Butler SE, Heil TG et Dalgarno A, 1980 Astrophys. J. 241, 442-7
- Christensen RB et Watson WD, 1981 Phys. Rev. A, preprint
- Christensen RB, Watson WD, Blint RJ, 1977 Astrophys. J. 213, 712
- Cohen JS et Bardsley JN, 1978 Phys. Rev. A, 18, 1004-8
- Crandall DH, Olson RE, Shipsey EJ et Browne JC, 1976 Phys. Rev. Lett. 36, 858-60
- Dalgarno A, 1954 Proc. Phys. Soc. A 67, 1010
- Dalgarno A, Bottcher C et Victor GA, 1970 Chem. Phys. Lett. 5, 265-7
- Dalgarno A et Butler SE, 1978 Comm. At. Mol. Phys. 7, 129-35
- Dalgarno A et McCray RA, 1972 Ann. Rev. Astr. Astrophys. 10, 375-426
- Dalgarno A, Heil TG et Butler SE, 1981 Astrophys. J. preprint
- Delhoume M, Brillet W-Ü L, Masnou-Seeuws F, Feautrier N, Rostas F,  
Communication at the 5th International Conference on Spectral  
Line Shapes, Berlin-West, 7-11 july 1980



- Dumont AM et Mathez G, 1981 preprint
- Düren R, 1980 Advances in Atom. and Molec. Phys. 16, 55
- Field GB, 1975 Atomic and Molecular Physics of the Interstellar Matter, ed. by Balian R, Encrenaz P et Lequeux J, North-Holland, Amsterdam, 467-531
- Field GB, Goldsmith DW et Habing HJ, 1969 Astrophys. J. Letters, 155, L49
- Flower DR et Seaton MJ, 1969 Comp. Phys. Comm. 1, 31-4
- Gargaud M, 1981 Thèse de 3e cycle, Université de Bordeaux I, n° 1613
- Gargaud M, Hanssen J, McCarroll R et Valiron P, 1981 J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. à paraître
- Gargaud M, Hanssen J, McCarroll R et Valiron P, 1981, 12e International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC), Oakridge, preprint
- Gayet R, McCarroll R et Valiron P, 1978 Chem. Phys. Letters 58, 501-3
- Hanssen J, 1980 Thèse de 3e cycle, Université de Bordeaux I, n° 1602
- Hanssen J, McCarroll R et Valiron P, 1979 J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 12, 899-908
- Harrington JP, Lutz JH et Seaton MJ, 1981 Monthly Not. Roy. Astron. Soc. preprint
- Hatchett S, Buff J et McCray R, 1976 Astrophys. J. 206, 847-60
- Havey MD, Frolking SE et Wright JJ, 1980 Phys. Rev. Lett. 45, 1783-6
- Heil TG, Butler SE et Dalgarno A, 1981 Phys. Rev. A, 23, 1100-9
- Herman PS et Sando KM, 1978 J. Chem. Phys. 1153-9
- Hirschfelder JO, Curtiss CF et Bird RB, "Molecular Theory of gases and liquids", 1954, Wiley et Sons, New-York
- Johnsen R et Biondi MA, 1978 Phys. Rev. A, 18, 996
- Johnsen R et Biondi MA, 1979 Phys. Rev. A, 20, 87
- Kaplan SA et Pikelner SB, 1970, The Interstellar Medium, Harvard University Press
- Masnou-Seeuws F, Philippe M et Valiron P, 1978 Phys. Rev. Lett. 41, 395-8
- McCarroll R et Valiron P, 1975 Astron. Astrophys. 44, 465-7
- McCarroll R et Valiron P, 1976 Astron. Astrophys. 53, 83-8
- McCarroll R et Valiron P, 1978 J. Phys. 39, C1, 52
- McCarroll R et Valiron P, 1979 Astron. Astrophys. 78, 177-80
- McCarroll R et Valiron P, 1980 Electronic and Atomic Collisions, Oda and Takayanagi, editors, North-Holland, 453-7

- McCray R, Wright C et Hatchett S, 1977 *Astrophys. J. Letters* 211, L29-33
- McCray R et Snow TP, 1979 *Ann. Rev. Astr. Astrophys.* 17, 213-40
- McMillan WL, 1971 *Phys. Rev. A*, 4, 69-81
- Meszáros P, 1974 *Astrophys. J.* 191, 79
- Olson RE, Shipsey EJ et Browne JC, 1978 *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.* 11, 699-708
- Opradolce L, 1980, Thèse de 3e cycle, Université de Bordeaux I, n° 1556
- Opradolce L, Valiron P et McCarroll R, 1979, 11e International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC), Kyoto, Abstracts, 564
- Péquignot D, 1979 *Astron. Astrophys.* 78, 29-32
- Péquignot D, 1980 *Astron. Astrophys.* 81, 356-8
- Péquignot D, 1980 *Astron. Astrophys.* 83, 52-7
- Péquignot D, Aldrovandi SMV et Stasinska G, 1977 *Astron. Astrophys.* 58, 411-21
- Péquignot D, Aldrovandi SMV et Stasinska G, 1978 *Astron. Astrophys.* 63, 313-24
- Péquignot D, Stasinska G, 1978 *J. Phys.* 39, C1, 164-7
- Péquignot D et Stasinska G, 1980 *Astron. Astrophys.* 81, 121-7
- Phaneuf RA, 1981 *Phys. Rev. Lett.* à paraître
- Philippe M, 1978, Thèse de 3e cycle, Université de Paris Sud
- Philippe M, Masnou-Seeuws F et Valiron P, 1979 *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.* 12, 2493-510
- Seaton MJ, 1959 *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.* 119, 81
- Shipsey EJ, Browne JC et Olson RE, 1977 *Phys. Rev. A*, 15, 2166-72
- Shipsey EJ, Browne JC et Olson RE, 1981 *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.* 14, 869-80
- Solomon PM et Klemperer W, 1972 *Astrophys. J.* 178, 389-421
- Spitzer L, 1968 *Diffuse Matter in Space*, Wiley, New York
- Spitzer L, 1978 *Physical Processes in the Interstellar Medium*, Wiley, New York
- Spitzer L et Jenkins EB, 1975 *Ann. Rev. Astr. Astrophys.* 13, 133-64
- Steigman G, 1975 *Astrophys. J. Lett.* 195, L39
- Steigman G, 1975 *Astrophys. J.* 199, 336-9

- Steigman G, 1975 *Astrophys. J.* 199, 642-6
- Toennies JP, Welz W et Wolf G, 1976 *Chem. Phys. Lett.* 44, 5-7
- Ulrich MH, Péquignot D, 1980 *Astrophys. J.* 238, 45-53
- Valiron P, 1976, Thèse de 3e cycle, Université de Bordeaux I, n° 1279
- Valiron P, Gayet R, McCarroll R, Masnou-Seeuws F et Philippe M, 1979  
*J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.* 12, 53-68
- Watson WD, 1975 *Atomic and Molecular Physics of the Interstellar Matter*,  
ed. by Balian R, Encrenaz P et Lequeux J, North-Holland, Amsterdam  
177-324
- Watson WD, 1975 *Astrophys. J.* 206, 842-6
- Watson WD, 1976 *Rev. Mod. Phys.* 48, 513-552
- Watson WD, 1978 *Ann. Rev. Astr. Astrophys.* 16, 585
- Watson WD et Christensen RB, 1979 *Astrophys. J.* 231, 627-31
- Weisheit JC, 1973 *Astrophys. J.* 185, 877-86
- York G, Scheps R et Gallagher A, 1975 *J. Chem. Phys.* 63, 1052-64



