HAL
open science

Ionisation collisionnelle d'atomes de rubidium très excités à énergie thermique

Luc Barbier

To cite this version:

Luc Barbier. Ionisation collisionnelle d'atomes de rubidium très excités à énergie thermique. Physique [physics]. Université Paris-Sud Orsay, 1984. Français. NNT : . tel-01523789

HAL Id: tel-01523789

https://theses.hal.science/tel-01523789

Submitted on 16 May 2017

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.

FR850 1126

FRNC-TH-2005

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Luc BARBIER

IONISATION COLLISIONNELLE D'ATOMES DE RUBIDIUM TRES EXCITES A ENERGIE THERMIQUE

Soutenue le 19 décembre 1984, devant la Commission d'Examen

MM.	R.J. CHAMPEAU	Président
	F. WUILLEMIER	
	M. BACAL	
	M. CHERET	Examinateurs
	R. DELOCHE	
	M. FITAIRE	

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Luc BARBIER

IONISATION COLLISIONNELLE D'ATOMES DE RUBIDIUM TRES EXCITES A ENERGIE THERMIQUE

Soutenue le 19 décembre 1984, devant la Commission d'Examen

MM.	R.J. CHAMPEAU	Président
	F. WUILLEMIER	
	M. BACAL	
	M. CHERET	Examinateurs
	R. DELOCHE	
	M. FITAIRE	

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur C. MANUS de m'avoir proposé ce sujet de thèse et de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je suis très reconnaissant à Monsieur R. DELOCHE qui a accepté d'être le responsable de ce travail vis-à-vis du C.E.A. Ses encouragements tout au long de ces quatre années m'ont été d'un réel soutien.

René Jean CHAMPEAU m'a initié à la recherche lors de ma thèse 3ème cycle puis a accepté de patronner cette thèse. Je l'en remercie vivement.

Je remercie également Messieurs F. WUILLEMIER, F. FITAIRE et Madame M. BACAL d'avoir bien voulu faire partie du jury.

L'ensemble de cette étude a été réalisée en collaboration étroite avec Michel CHERET. Son rôle dans la mise en place du dispositif, puis son soutien constant dans le déroulement des expériences et dans l'interprétation des résultats ont été déterminants. Je suis heureux de trouver ici l'occasion de l'en remercier.

Jacques BERLANDE, Bernard SAYER, François GOUNAND, Annie PESNELLE et Jean-Michel MESTDAGH m'ont aidé, par leurs conseils avisés, lors de nombreuses discussions, à comprendre les subtilités de la physique des collisions. Je les remercie de leur constante disponibilité et de m'avoir fait profiter de leurs compétences.

Je ne peux oublier l'aide précieuse de Roger DURAND dans la réalisation technique de l'expérience. Son savoir faire et son dévouement exceptionnels ont été essentiels.

J'exprime mes sincères remerciements à Pierre Richard FOURNIER pour l'aide qu'il m'a apportée lors des expériences réalisées avec le laser pulsé.

Je veux également remercier tous les membres de l'assistance technique pour leur participation à la réalisation de ce travail.

Les calculs des sections efficaces de photoionisation ont été réalisés par Mireille AYMAR. J'ai été sensible à l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et je la remercie pour sa collaboration.

Werner LINDINGER de l'Institut de Physique Expérimentale d'Innsbrück a collaboré avec nous au début de cette thèse. Je lui suis reconnaissant de m'avoir aidé par son savoir et son dynamisme à prendre un bon départ sur ce sujet.

Il me faut aussi remercier Madame C. CHAUCHON qui s'est chargée de la frappe du manuscrit. Son efficacité et ses initiatives dans la présentation de ces pages, ont permis d'achever ce travail à temps.

ABSTRACT

This thesis reports a study of collisional ionising processes involving highly excited rubidium atoms at thermal energy (450 K). In a cell alkali atoms are excited by lasers. Ionisation occurs by collision with excited or ground state atoms.

Ion analysis gives evidence that the main processes are Penning atomic ionisation and Hornbeck Molnar associative ionisation according to :

$$Rb(nl) + Rb(5p) \rightarrow Rb^{+} + Rb + e^{-}$$

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb^{+}_{2} + e^{-}$$

Experimental results agree with theoretical study of the mechanisms.

Negative ions are also observed for various levels. They are produced by the reaction :

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb^{+} + Rb^{-}$$

The production mechanisms are correlated to the energy of the initial excited level.

The cross section for the energy pooling process is measured and interpreted.

$$Rb(5p) + Rb(5p) \rightarrow Rb(5d) + Rb(5s)$$

P L A N

CHAPITRE A - INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE B - DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL 15

B.I - Choix du principe expérimental 15
B.II - Choix de l'alcalin 18
B.III - Principe de mesure des taux de réaction 19
B.IV - Description de dispositif expérimental 20

B.IV .1 - La cellule 21
B.IV .2 - Excitation des atomes 22

B.V - Dispositif de mesures 28

B.V .1 - Mesure de la puissance des lasers 28
B.V .2 - Mesure des courants ioniques 29

CHAPITRE C - MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES 37

C.I - Excitation d'une raie de résonance 37

C.I .1 - Mécanisme de l'excitation 37
C.I .2 - Distribution des vitesses 41

C.II - Milieu créé par l'excitation laser à deux échelons 44
C.III - Tests sur le modèle radiatif et discussion 46

C.IV - Mesure des concentrations dans les divers états atomiques 53

C.IV .1 - Concentration d'atomes dans l'état fondamental 53

C.IV .2 - Mesure de la concentration d'atomes dans l'état résonnant 57

C.IV .3 - Détermination de la concentration atomique dans l'état excité nl 64

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE D - ÉTUDE DES RÉACTIONS D'IONISATION PENNING ET HORNBECK-MOLNAR 79

D.I - Présentation du spectre d'ions observé 79

D.II - Détermination des taux de réaction 80

D II .1 - Ionisation associative 80

D.II .2 - Ionisation Penning atomique 81

D.III - Analyse des signaux ioniques en fonction des puissances laser 85

D.III.1 - Méthode expérimentale 85

D.III.2 - Résultats préliminaire 85

D.III.3 - Analyse des courants ioniques 86

D.III.4 - Commentaires sur les méthodes de détermination des $K_i(nl)$ 88

D.IV - Etude en fonction de la pression 89

D.V - Autres mécanismes d'ionisation 91

CHAPITRE E - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION THÉORIQUE POUR LA RÉACTION D'IONISATION ASSOCIAITVE HORNBECK-MOLNAR 95

E.I - Résultats expérimentaux 95
E.II - Précision de la mesure 98
E.III - Présentation des modèles théoriques existants ... 100
E.IV - Analyse de la réaction d'ionisation associative . 106

E.IV .1 - Hypothèses du calcul 106
E.IV .2 - Calcul du taux de réaction maximal 107
E.IV .3 - Discussion des résultats 111

E.V - Conclusion 116

CHAPITRE F - ÉTUDE DE LA RÉACTION D'IONISATION PENNING 117

F.I - Résultats expérimentaux 117

F.I .1 - Ionisation Penning atomique 117
F.I .2 - Précision sur la mesure de $k_{IP}(nl)$ 120
F.I .3 - Observation d'ions Rb_2^+ par collision entre deux atomes excités 121

F.II - Etude expérimentale complémentaire de l'ionisation Penning 123

F.II .1 - Position du problème 123
F.II .2 - Montage expérimental 124
F.II .3 - Méthode expérimentale 126
F.II .4 - Résultats expérimentaux 130
F.II .5 - Conclusion sur cette expérience 148

F.III - Analyse théorique de l'ionisation Penning 148

F.III.1 - Présentation des modèles de W.H. Miller et H. Nakamura 148
F.III.2 - Principes généraux du modèle 151
F.III.3 - Utilisation du modèle 156
F.III.4 - Résultats du calcul 163

F.III.5 - Commentaires sur les résultats du calcul 175
F.III.6 - Discussion sur la validité du modèle . 181

F.IV - Conclusion et perspectives sur la réaction d'ionisation Penning 183

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE G - OBSERVATION DE LA FORMATION COLLISIONNELLE D'IONS NÉGATIFS Rb^- 189

G.I - Introduction 189
G.II - Mise en évidence de la réaction formant les ions Rb^- 190
G.III - Autres résultats expérimentaux 195
G.IV - Sections efficaces de production de paire d'ions 200
G.V - Analyse théorique 206

G.V .1 - Présentation des méthodes 206
G.V .2 - Calcul des taux de réaction 212
G.V .3 - Résultats du calcul et discussion 213

G.IV - Conclusion 225

CHAPITRE H - COLLISION D'ASSOCIATION D'ÉNERGIE 227

H.I - Introduction 227
H.II - Etude expérimentale et théorique de la collision d'association d'énergie 228
H.III - Complément à l'article précédent 247
H.IV - Conclusion 249

CHAPITRE I - CONCLUSION GÉNÉRALE 251

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE A

INTRODUCTION

Les phénomènes collisionnels entre deux atomes forment un vaste domaine comprenant les collisions élastiques, inélastiques d'excitation ou de désexcitation, et les réactions d'ionisation. Ce travail s'intègre à cette partie de la physique atomique ; il est plus précisément orienté vers l'étude expérimentale des collisions à énergie thermique conduisant à la formation d'un ion. Un partenaire de la réaction, ou éventuellement les deux, sont initialement dans un état électronique excité.

Ces dernières années, les recherches en physique des collisions sur des atomes excités se sont considérablement étendues, parallèlement au développement des méthodes d'excitation par laser. Le laser permet en effet de créer de fortes concentrations d'atomes dans des états électroniques d'énergie élevée. Les phénomènes collisionnels (et radiatifs) mettent en jeu ces atomes excités doivent être parfaitement déterminés pour avoir une bonne connaissance du milieu formé. L'étude de ces réactions est utile à plusieurs domaines de recherche : de façon plus générale, la physique des plasmas utilise les résultats obtenus en physique des collisions dans l'analyse des processus élémentaires. La séparation isotopique par laser est un exemple de recherche appliquée nécessitant ce type d'informations. L'analyse des mécanismes de collision "atome excité-atome" contribue aussi à l'interprétation des collisions réactives et à l'ensemble des réactions étudiées en physico-chimie.

Les phénomènes collisionnels faisant intervenir un atome excité ont été étudiés sous différents aspects : par exemple les transferts d'excitation / 1, 2 /, ou les réactions d'ionisation à partir des premiers états excités des atomes / 3-5 /. Plus récemment, l'effet des collisions sur la durée de vie d'atomes dans un état de Rydberg a fait l'objet de nombreuses publications / 6 /. Cependant très peu de données existent sur les réactions à partir d'espèces très excitées dans une gamme d'énergie inférieure ($n^* < 10$) à celle des séries de Rydberg. Ceci est principalement dû aux difficultés expérimentales liées à la courte durée de vie de ces états et également, d'un point de vue théorique, à la difficulté de calculer les courbes de potentiel associées, un trop grand nombre de configurations devant être prises en compte.

Le dépeuplement collisionnel d'un atome dans un état de Rydberg est essentiellement dominé par les transferts d'excitation vers les états voisins de nombre quantique orbital élevé / 6 /. Les états très excités que nous considérons ici présentent une situation très différente. Les écarts énergétiques entre niveaux électroniques sont en effet plus élevés, ce qui diminue fortement l'influence des transferts d'excitation. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux phénomènes d'ionisation non étudiés sur les états d'énergie élevée.

Les collisions atomiques d'ionisation, dans lesquelles au moins un des partenaires est dans un état excité, sont habituellement classées en trois groupes / 4 / :

1) L'ionisation de type Penning :

$$X^* + Y \rightarrow X + Y^+ + e^- \quad \text{ou} \quad XY^+ + e^-$$

$$X^* + Y^* \rightarrow X^+ + Y + e^- \quad \text{ou} \quad X + Y^+ + e^- \quad \text{ou} \quad XY^+ + e^-$$

Dans ce type de collision, le potentiel d'ionisation d'un des atomes est inférieur à l'énergie d'excitation électro-

nique de l'autre partenaire (figure a). Cette définition est généralement appliquée aux cas où un seul des atomes est excité. Elle est ici étendue aux processus entre deux atomes excités. Selon l'espèce ionique formée, on définit l'ionisation Penning atomique (formation de X^+ ou Y^+) ou Penning associative (formation de XY^+).

Ces processus ont principalement été observés à partir d'atomes excités dans un état métastable / 4 /. Les états de longue durée de vie facilitent la mise en évidence des phénomènes collisionnels. L'essentiel des résultats disponibles concerne les gaz rares et plus particulièrement l'hélium : L'atome d'hélium possède des états métastables de très haute énergie (He ($2s\ ^3S_1$) à 19,82 eV et He ($2s\ ^1S_0$) à 20,61 eV) qui rendent possible l'ionisation Penning sur un grand nombre de cibles / 3, 4 /.

L'observation et l'analyse de l'ionisation Penning à partir d'atomes d'hélium dans un état radiatif sont plus récentes / 7 /, la possibilité nouvelle d'excitation par laser U.V. facilite ce genre d'étude / 8 /. L'interprétation théorique de ces réactions a débuté par l'analyse du processus avec un état excité initial radiatif. On peut citer les travaux de B.M. Smirnov et O.B. Firsov / 9 / ou K. Katsuura / 10 /. L'analyse de celles induites par un atome métastable est plus délicate. Les modèles de W.H. Miller / 11 / et H. Nakamura / 12 / donnent les bases de l'interprétation actuelle de ces réactions.

Peu de processus d'ionisation Penning entre deux atomes excités ont été observés. La réaction :

$$He_m^* + He_m^* \rightarrow He^+ + He + e^-$$

a été étudiée par A.V. Phelps et J.P. Molnar / 13 /. Le taux de réaction mesuré est élevé : 2×10^{-9} $cm^3.s^{-1}$ à 300°K soit une section efficace de 1×10^{-14} cm^2. Ces fortes valeurs montrent l'importance des processus collisionnels entre atomes excités. Par comparaison, les valeurs obtenues sur les systèmes hélium métastable-gaz rare sont de l'ordre de 10^{-15} cm^2 / 14 /.

$$X^* + Y \longrightarrow X + Y^+ + e^-$$
$$\longrightarrow XY^+ + e^-$$

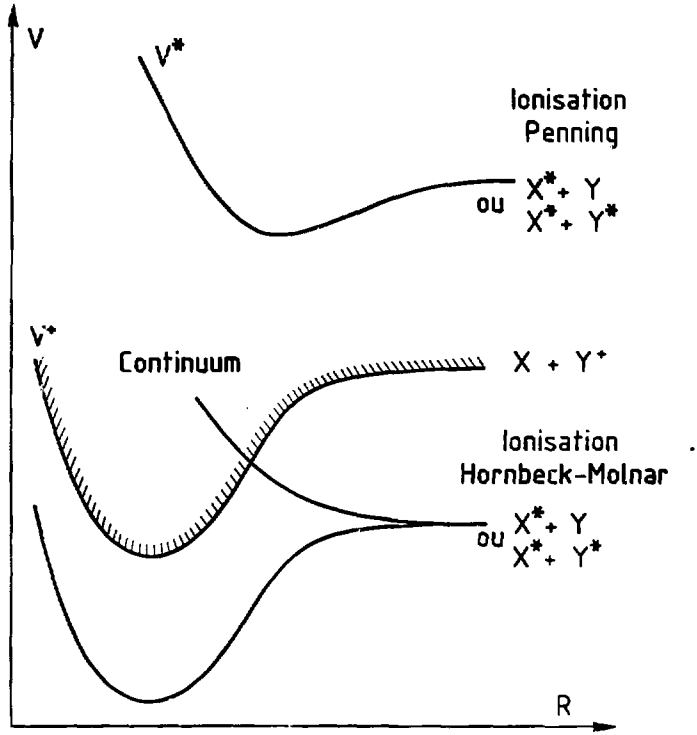
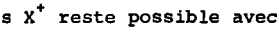


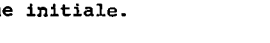
Figure a - Ionisation Penning : le système $X^* + Y$ a initialement une énergie d'excitation électronique supérieure a la limite asymptotique $X + Y^+$.

- Ionisation Hornbeck-Molnar : l'énergie électronique initiale est inférieure au potentiel de l'atome Y .

2) L'ionisation Hornbeck-Molnar est la réaction complémentaire de la précédente (figure a). L'écriture des réactions est la même. Cependant, dans ce cas, la somme des énergies d'excitation électronique est inférieure aux potentiels d'ionisation de chacun des atomes. Les réactions homonucléaires dans lesquelles un seul des partenaires de la collision est excité sont de ce type :



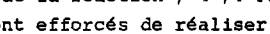
$$X^* + X \rightarrow X_2^+ + e^-$$



$$X^* + X \rightarrow X^+ + X + e^-$$

La formation d'ions X^+ reste possible avec une contribution de l'énergie cinétique initiale.

L'ionisation Hornbeck-Molnar a été mise en évidence sur un grand nombre de systèmes atomiques, mais uniquement sous la forme associative. Les premières observations ont servi à mesurer les potentiels d'apparition des ions moléculaires définissant le seuil énergétique de la réaction / 4 /. Par la suite, les expérimentateurs se sont efforcés de réaliser des études plus fines, où l'atome excité est dans un état bien défini / 15, 16 /. E.F. Worden et al. / 17 / ont ainsi observé l'ionisation associative d'atomes de strontium dans les premiers états des séries de Rydberg. A.Z. Devdariani et al. / 18 / et Y. Korchevoi / 19 / ont réalisé une étude de la réaction :



$$Cs^*(np) + Cs(6s) \rightarrow Cs_2^+ + e^-$$

Les taux de réaction mesurés à 500°K sont compris entre 1×10^{-10} $cm^3.s^{-1}$ pour le niveau 9p et 6×10^{-10} $cm^3.s^{-1}$ pour le niveau 12p.

Différentes approches théoriques ont tenté de définir le mécanisme de l'ionisation. J.S. Cohen / 20 / a développé, à partir du schéma défini par R.S. Mulliken / 21 /, un modèle interprétant la réaction :

$$He^* + He \rightarrow He_2^+ + e^-$$

Seuls les premiers états excités sont concernés (n = 3, 4). A.A. Mihajlov et R.K. Janev / 22 / ont étudié ce type de réaction sous un aspect différent, en s'intéressant à l'ionisation Hornbeck-Molnar à partir d'atomes dans un état de Rydberg.

La réaction entre deux atomes excités dans le premier état résonnant est observée pour certaines atomes alcalins, par exemple le sodium / 23 /.

3) Enfin, le dernier type de réaction est la formation d'une paire d'ions :

$$X^* + Y \rightarrow X^+ + Y^-$$

Le processus est possible à énergie thermique, si l'affinité électronique de l'ion Y^- est du même ordre de grandeur que le potentiel d'ionisation de l'atome X^* (figure b).

Dans une étude expérimentale, Lee et Mahan / 24 / ont observé la formation d'ions atomiques dans des vapeurs alcalines excitées par une lampe à mercure. Les états excités considérés ne pouvaient conduire à la formation d'ions par collision Hornbeck-Molnar. Ces auteurs ont alors suggéré que la formation d'une paire d'ions était susceptible d'expliquer ce résultat. Jusqu'à présent, cette réaction n'a jamais été mise en évidence de façon certaine à énergie thermique.

Cette revue succincte de l'état des connaissances sur chacun des processus possibles d'ionisation donne les éléments de base dont nous disposions au début de ce travail.

Dans notre expérience, les collisions ionisantes sont étudiées en cellule sur des atomes de rubidium (concentration de l'ordre de 10^{12} atomes/cm^3). Les atomes dans un état électronique nl d'énergie élevée (5d < nl < 11s) sont créés par une excitation laser à deux échelons (5s → 5p (concentration 10^{10} atomes/cm^3), 5p → nl (10^8 atomes/cm^3)). Les atomes très excités ainsi formés sont soumis à l'influence de différents perturba-

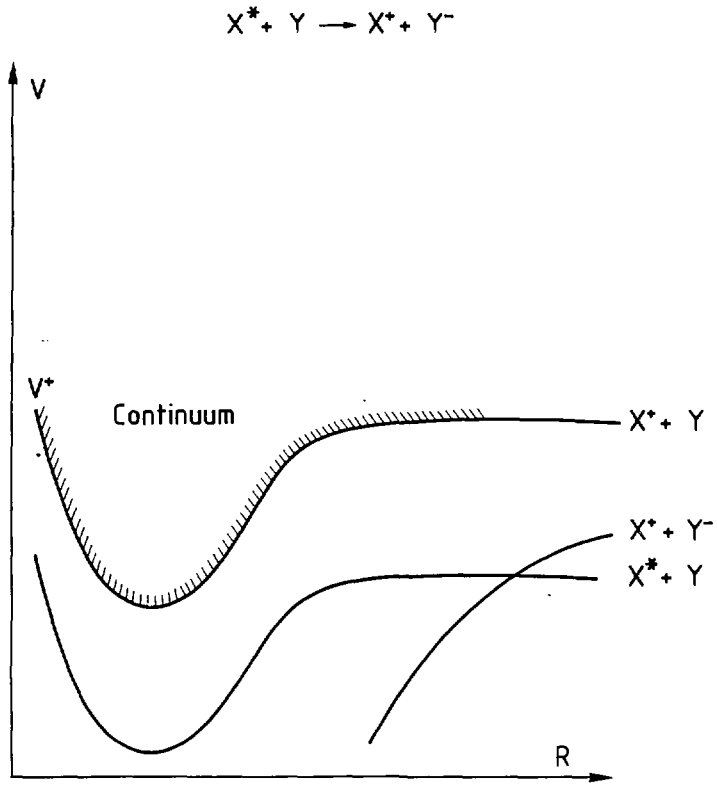


Figure b Formation d'une paire d'ions.

teurs : des atomes dans l'état fondamental ou dans un état excité et éventuellement des molécules ou des particules chargées secondaires. Le premier objectif de ce travail a consisté alors, à déterminer quelles sont les réactions essentielles conduisant à l'ionisation et à mesurer leur efficacité en valeur absolue. Dans une seconde étape, plus délicate du point de vue expérimental, nous avons cherché à mettre en évidence l'ensemble des autres réactions possibles d'ionisation et à mesurer les taux de réaction associés.

Superposée aux phénomènes collisionnels, la photoionisation par les lasers, des atomes très excités Rb(nl), contribue notablement à la formation des ions Rb^+

$$Rb(nl) + h\nu \rightarrow Rb^+ + e^-$$

Ce processus joue un rôle important dans notre méthode expérimentale.

Cette étude nous a conduit à observer principalement les réactions suivantes :

- L'ionisation associative Hornbeck-Molnar :

$$Rb^*(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb_2^+ + e^-$$

- L'ionisation Penning homonucléaire entre deux atomes excités :

$$Rb^*(nl) + Rb^*(5p) \rightarrow Rb^+ + Rb + e^-$$

- La formation d'une paire d'ions :

$$Rb^*(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+ + Rb^-$$

La séparation des voies d'ionisation atomique et moléculaire est réalisée par spectrométrie de masse.

Enfin nous avons observé et étudié la réaction collisionnelle d'association d'énergie entre deux atomes dans le premier état résonnant 5p :

$$Rb^* (5p\ ^2P_{3/2}) + Rb^* (5p\ ^2P_{3/2}) \rightarrow Rb^* (5d) + Rb$$

Ce processus présente une voie de sortie neutre et conduit à la formation d'un atome dans l'état excité 5d. C'est un des éléments de la chaîne de réactions conduisant à la formation d'ions, dans une vapeur de rubidium soumise à un seul rayonnement laser résonnant.

Parallèlement à cette étude expérimentale, nous nous sommes efforcés de donner une interprétation théorique des taux de réaction mesurés. Pour chaque mécanisme collisionnel, des études théoriques ont permis d'interpréter les réactions à partir d'atomes excités ou dans un état de Rydberg. Ces modèles nécessitent des approximations dans le calcul des couplages entre l'état lié initial et le continuum et dans la détermination des courbes de potentiel mal connues. Ces différentes approches sont appliquées aux réactions ici étudiées pour tester leur validité dans le cas d'atomes très excités, ou pour confirmer nos observations expérimentales.

Cette thèse est divisée en trois grandes parties : la première porte sur la présentation du dispositif expérimental et des méthodes d'analyse de la vapeur de rubidium excitée par laser. La seconde partie est consacrée à la présentation des résultats sur les phénomènes essentiels d'ionisation observés dans nos conditions expérimentales : L'ionisation de type Penning atomique et Hornbeck-Molnar associative. Enfin, la dernière partie traite des autres processus étudiés : la formation de paires d'ions et le processus collisionnel d'association d'énergie.

PREMIERE PARTIE

La première partie de cette thèse présente les techniques et les méthodes d'analyse utilisées dans notre étude expérimentale. Le Chapitre B donne le principe de l'expérience ainsi que la description détaillée du montage. Dans le second chapitre (C), une analyse de la vapeur soumise à l'excitation par laser est développée. Les méthodes de mesure des concentrations d'atomes dans les différents états électroniques sont ensuite exposées.

CHAPITRE B

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

B.I - CHOIX DU PRINCIPE EXPÉRIMENTAL

Le choix du principe expérimental a été essentiellement défini par la volonté de déterminer les réactions prépondérantes d'ionisation collisionnelle et de mesurer les taux de réaction associés en valeur absolue.

Ceci conduit à réaliser une étude en cellule. Les atomes excités créés dans une vapeur subissent des collisions avec chacun des constituants du milieu : atomes dans l'état fondamental, atomes excités ou molécules. En soumettant ainsi un atome excité à l'influence de ces différents partenaires, plusieurs voies ioniques sont possibles. L'analyse du milieu et des courants d'ions formés révèlent la nature des réactions d'ionisation collisionnelle prépondérantes.

L'aspect quantitatif impose aussi de travailler en cellule. Dans ce type d'expérience, les concentrations atomiques dans les différents états électroniques excités sont mesurables. La détermination de ces paramètres est essentielle pour obtenir les taux de réaction. On peut rappeler que dans les dispositifs utilisant des jets atomiques, les concentrations des différents réactants sont généralement très mal connues ; ces expériences ne permettent que des mesures des sections efficaces en valeur relative. Cependant, les paramètres de la collision sont parfaitement déterminés, autorisant des comparaisons très fines avec la théorie. A l'opposé,

les taux de réactions extraits d'une expérience en cellule ne permettent d'obtenir que des sections efficaces moyennées sur la distribution des vitesses, mais en valeur absolue.

Après avoir ainsi défini le type de l'expérience, il faut choisir le mode d'excitation des atomes. Le laser à colorants, dont la technique est aujourd'hui bien maîtrisée, est l'outil idéal pour créer aisément ces atomes excités : la puissance et la sélectivité du laser permettent d'obtenir de fortes concentrations atomiques dans des états d'énergie élevée bien déterminés. De fortes densités d'atomes excités sont nécessaires pour obtenir un signal ionique important et, par conséquent, plus facile à analyser ; elles sont aussi indispensables pour révéler les réactions mettant en jeu deux atomes excités.

A partir de ce choix deux orientations sont possibles : l'excitation est réalisée à partir d'une source continue (laser argon ou krypton ionisés) ou d'une source pulsée (laser à azote ou YAG). Dans le cas d'une excitation continue, les courants d'ions formés par collisions sont mesurables en valeur absolue (les courants estimés à partir des sections efficaces d'ionisation associative, connues pour le césium, sont de 10^{-9} à 10^{-10} A). Ceci est un atout important pour obtenir les taux de réaction. Un autre avantage, bien que moins déterminant, est que ce type d'excitation de faible puissance (quelques 100 mW) donne une meilleure maîtrise des concentrations stationnaires dans les états excités : les effets de saturation des transitions peuvent être évités et une modulation de la puissance des lasers permet l'analyse directe des courants ioniques en fonction des concentrations.

Le laser pulsé est généralement adopté quand l'excitation des atomes ou la mise en évidence des réactions nécessitent de fortes puissances (excitation d'une transition "interdite", ou après doublage en fréquence, ...) ou quand l'information recherchée peut être extraite de l'évolution temporelle des signaux (courant d'ions, fluorescence, ...) après l'impulsion

laser. Un bon exemple de ce type est l'expérience réalisée par M. Hugon et al. / 25-26, 43 / : Le but de leur travail est de mesurer la section efficace totale de dépeuplement collisionnel d'atomes dans un état de Rydberg. Pour exciter les atomes dans ces états, il est nécessaire de disposer des fortes puissances lumineuses fournies par un laser pulsé. La probabilité de transition décroît en effet en n^{-3}. Cette expérience montre aussi les possibilités offertes par l'analyse en temps après l'impulsion laser : Les états de Rydberg ont une longue durée de vie (quelques dizaines de microsecondes). En présence d'une forte concentrati[illegible] dépe[illegible] de l'état excité est essentiellement géré par les processus collisionnels. La mesure du taux de décroissance en temps de la population de l'état de Rydberg donne la valeur absolue de la section efficace.

Dans notre étude, l'évolution temporelle du système est imposée par les courtes durées de vie radiatives ($\sim$ 100 ns) des états atomiques considérés. Une analyse temporelle ne fournit donc pas d'information sur les processus collisionnels. Quel que soit le mode d'excitation choisi, l'analyse du signal ionique nécessite de connaître les concentrations d'atomes excités créés par le laser.

La forte puissance fournie par les lasers pulsés présente, dans notre cas, l'inconvénient de saturer les transitions atomiques dans un volume mal défini et d'engendrer des réactions parasites non collisionnelles (ionisation multiphotonique, photodissociation des molécules, ...).

Le choix d'une excitation continue a donc été fait afin d'avoir la possibilité essentielle de mesurer en valeur absolue les courants ioniques formés. Toutefois, une expériences complémentaire avec une excitation pulsée a été réalisée (cf. Chapitre F.II). Dans cette expérience la comparaison d. l'évolution temporelle des populations des états excités et des courants ioniques apporte une information sur le niveau excité initial de l'atome ionisé.

B.II - CHOIX DE L'ALCALIN

L'ensemble de cette étude est réalisé sur une vapeur de rubidium. Le choix d'un alcalin lourd s'impose, compte tenu des tensions de vapeur obtenues à une température maximale de 130°C (cette valeur limite est définie par la tenue en température de l'ensemble de la cellule) (Chapitre B.IV .1).

A partir des sections efficaces connues pour la réaction d'ionisation associative Hornbeck Molnar / 16 / ($\sim 10^{-15}$ cm^2) et des puissances disponibles du laser d'excitation, on peut estimer qu'une concentration de l'ordre de 10^{13} atomes/cm^3 est nécessaire pour produire un courant d'ions "collisionnels" aisément mesurable ($\sim 10^{-9}$ A). Le Tableau I donne, pour une température de 400°K, les tensions de vapeur des différents alcalins telles que les donne A.N. Nesmeyanov / 27 /. Selon le précédent critère, il apparaît clairement que seuls le césium et le rubidium peuvent être retenus.

TABLEAU I - Pression de vapeur et concentrations atomiques des différents alcalins à une température de 400°K (les concentrations sont calculées à la température de surchauffe de la cellule : 450°K).

Alcalin	Pression (Torr)	Concentration (atomes.cm^{-3})
Lithium	$5 \ .10^{-13}$	$1 \ .10^{4}$
Sodium	$1,3.10^{-6}$	$3 \ .10^{10}$
Potassium	$1,2.10^{-4}$	$2,5.10^{12}$
Rubidium	$1,0.10^{-3}$	$2,1.10^{13}$
Césium	$2,9.10^{-3}$	$6,1.10^{13}$

Les longueurs d'ondes d'excitation de l'élément doivent être faciles à produire avec des lasers à colorants continus. L'excitation des atomes de Rb ou de Cs dans un état d'énergie élevée nécessite de procéder en deux étapes. Le niveau intermédiaire est un des deux états du premier doublet résonnant. Ces premiers niveaux excités, pour le rubidium, sont situés à 12816.56 cm^{-1} ($5p\ ^2P_{3/2}$) et 12578.96 cm^{-1} ($5p\ ^2P_{1/2}$) de l'état fondamental. Les longueurs d'onde d'excitation sont respectivement de 780,2 nm et 795,0 nm. Dans le cas du Cs, les longueurs d'onde associées aux mêmes transitions (vers l'état 6p) sont nettement plus dans l'infrarouge (852,3 nm et 894,6 nm) et par conséquent, plus difficiles à produire.

Enfin, nous disposons pour l'analyse des ions formés d'un spectromètre quadripolaire de masse limite égale à 300. La transmission de ce type d'analyseur chute rapidement pour les masses proches de la limite de l'appareil. Ceci est un argument très défavorable au césium dont la masse de l'ion moléculaire Cs_2^+ est de 266.

Le choix du rubidium s'est donc imposé après l'analyse de ces différents arguments.

B.III - PRINCIPE DE MESURE DES TAUX DE RÉACTION

Avant de décrire le montage expérimental, il est bon de rappeler quels sont les éléments nécessaires pour mesurer l'efficacité d'une réaction en valeur absolue.

Notre étude de l'ionisation collisionnelle d'atomes très excités concerne les collisions du type :

$$A + B \xrightarrow{k} C^+ + \ldots$$

Dans cette réaction, au moins un des atomes, A ou B, est dans un état électronique d'énergie élevée.

Dans le cadre de notre étude sur un milieu stationnaire (excitation par lasers continus), le courant (I_c) d'ions C^+ associé au processus considéré est relié aux concentrations [A] et [B] des réactants par une relation du type :

$$I_c = eV\,k\,[A]\,[B] \qquad (B.1)$$

Par définition, k est le taux de réaction caractéristique du phénomène dans nos conditions expérimentales. V est le volume dans lequel se produit la réaction ; e est la charge de l'ion C^+. La mesure de k nécessite de connaître l'ensemble des paramètres I_c, V, [A] et [B].

Le dispositif expérimental doit donc permettre de créer une vapeur de rubidium à l'équilibre thermodynamique et de concentration atomique connue. Il faut ensuite exciter les atomes et pouvoir déterminer les populations résultantes ainsi que le volume d'interaction. Le diagnostic essentiel porte sur l'analyse et la mesure des courants ioniques. L'analyse par spectrométrie de masse permet de séparer les différentes voies ioniques et de connaître les courants partiels associés à chacune des espèces.

B.IV - DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

B.IV.1 - La cellule

La figure 1 donne un schéma d'ensemble de la cellule. Le corps de cette cellule est un cylindre plat en inox (diamètre 25 cm) percé de huit fenêtres, diamétralement opposées deux à deux, pour le passage des faisceaux lasers ou la détection optique. Elle est reliée à un réservoir de rubidium dont on

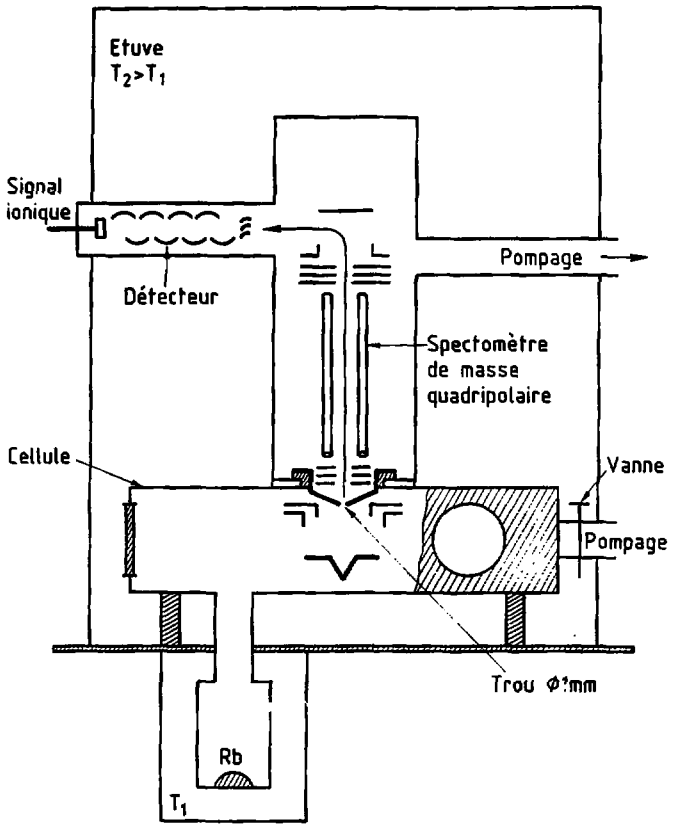


Figure 1 - Représentation schématique de l'ensemble de la cellule.

peut régler indépendamment la température T_1 . L'ensemble est pompé et étuvé. Lors des expériences une vanne en verre isole la cellule du système de pompage.

La température maximale d'étuvage utilisée est 450°K. Cette valeur limite est définie par la tenue en température de l'ensemble de l'expérience (passages électriques, spectromètre de masse et surtout détecteur d'ions). Les connections de la cellule avec les éléments périphériques, tubes de pompage et supports, créent des points froids. Ceci impose une différence de température entre l'étuve et le réservoir d'au moins 50° pour éviter tout dépôt d'alcalin.

La zone de collision utile est définie par le volume d'intersection des faisceaux lasers qui se croisent au centre de la cellule (figure 3). Un système d'optique électronique composé de quatre éléments entoure cette zone. Il focalise les ions formés le long de l'axe vertical de la cellule et en permet l'extraction. Le courant ionique total est mesuré entre les deux plaques extrêmes.

Un spectromètre de masse quadripolaire est positionné selon l'axe vertical au-dessus de la cellule. Il est placé dans une enceinte pompée en permanence. Un trou de faible diamètre fait communiquer la chambre d'analyse et le corps de la cellule. Les ions analysés en masse sont ensuite déviés vers un détecteur dont on mesure le courant de sortie.

B.IV.2 - Excitation des atomes

B.IV.2.a - Description du montage

L'excitation des atomes de rubidium est réalisée par un processus à deux échelons (figure 2) à l'aide de deux lasers à colorants continus, multimodes et de type linéaire.

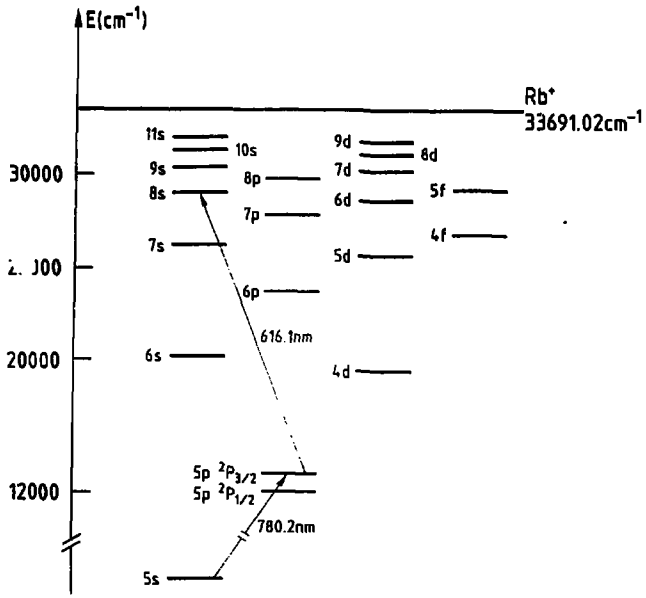


Figure 2 - Position énergétique des niveaux de rubidium. Les flèches donnent le schéma d'excitation à deux échelons du niveau 8s $^2S_{1/2}$.

Le premier laser émet dans le proche infrarouge et permet de photoexciter les atomes dans un des niveaux 5p $^2P_{1/2}$ ou 5p $^2P_{3/2}$ (λ_1 = 795,0 ou 780,2 nm). Il est pompé par les raies rouges d'un laser à krypton ionisé (647.1 et 676.4 nm) d'une puissance de 4,6 W. L'élément dispersif intra-cavité est un filtre de Lyot à 3 lames donnant une largeur spectrale de 25 GHz (l'intervalle entre modes est de 0,4 GHz). Le colorant utilisé est l'oxazine 2 . La puissance de sortie est de l'ordre de 460 mW.

Dans la zone de collision, la population des atomes excités dans le niveau 5p $^2P_{3/2}$ est approximativement le double de celle obtenue après excitation vers le niveau 5p $^2P_{1/2}$. Cela traduit un effet lié à la dégénérescence des niveaux. De plus la raie à 780,2 nm est plus proche du maximum de rendement du colorant. Le niveau 5p $^2P_{3/2}$ a donc généralement été retenu comme niveau relais du processus d'excitation.

Le second laser, couvrant le domaine visible, permet d'effectuer la transition 5p $^2P_J \rightarrow$ nl ^2L_J, vers les états ns ou nd. Les niveaux étudiés sont placés dans un large domaine d'énergie (5d à 11s) correspondant à des longueurs d'ondes (λ_2) comprises entre 776,0 et 523,5 nm. Différents colorants sont nécessaires pour couvrir toute cette gamme. La liste des colorants utilisés est donnée dans le Tableau II avec les puissances maximales obtenues pour l'excitation de chacun des niveaux. La largeur spectrale de la raie laser est de 40 GHz.

Les deux lasers utilisés sont multimodes. Ce choix s'imposait naturellement puisque l'on travaille en cellule où la largeur Doppler des raies d'absorption est de l'ordre de 1 GHz.

Les concentrations d'atomes dans les différents états excités sont mesurées par une méthode basée sur la photoionisation (cf. Chapitre C.IV). Pour photoioniser les atomes, on dispose des longueurs d'onde fixes, émises par les lasers de pompe

TABLEAU II

Transition	Longueur d'onde (nm)	Colorant	Laser de pompe		Puissance typique obtenue (MW)*
5s $^2P_{1/2}$ → 5p $^2P_{1/2}$	745	Oxazine 2	Kr^+	4,6 W	400
5s $^2P_{3/2}$ → 5p $^2P_{3/2}$	780				300
5p $^2P_{1/2}$ → 5d $^2D_{3/2}$	762	Mélange DCM + LD 700	Ar^+ 514 nm	4 W	45
5p $^2P_{1/2}$ → 7s $^2S_{1/2}$	729				80
5p $^2P_{3/2}$ → 6d	630	Rhodamine 590	Ar^+ 514 nm	4 W	200
5p $^2P_{3/2}$ → 8s $^2S_{1/2}$	616				270
5p $^2P_{3/2}$ → 7d	573	Rhodamine 560	Ar^+ 514 nm	4 W	205 220
5p $^2P_{3/2}$ → 9s $^2S_{1/2}$	560				250
5p $^2P_{3/2}$ → 6d	543	Coumarine 535	Ar 488 nm	4 W	180 32
5p $^2P_{3/2}$ → 10s $^2S_{1/2}$	530				40 41
5p $^2P_{3/2}$ → 7d	526				25
5p $^2P_{3/2}$ → 11s $^2S_{1/2}$	524				41

Après un changement du tube laser Kr^+, nous avons disposé d'une puissance de pompe de 4 W. Les deux lasers à colorants ont alors été pompés par ce laser en divisant le faisceau. La configuration suivante a été utilisée lors de l'étude sur la formation des ions négatifs :

5s $^2P_{1/2}$ → 5p $^2P_{1/2}$	795	Oxazine 2	Kr^+	4,5 W	400
5s $^2P_{3/2}$ → 5p $^2P_{3/2}$	780				500
5p $^2P_{1/2}$ → 5d $^2D_{3/2}$	762	Oxazine 1	Kr^+	4,5 W	180
5p $^2P_{1/2}$ → 7s $^2S_{1/2}$	729				210

* N.B. : les puissances indiquées sont les puissances obtenues à la sortie des lasers à colorants.

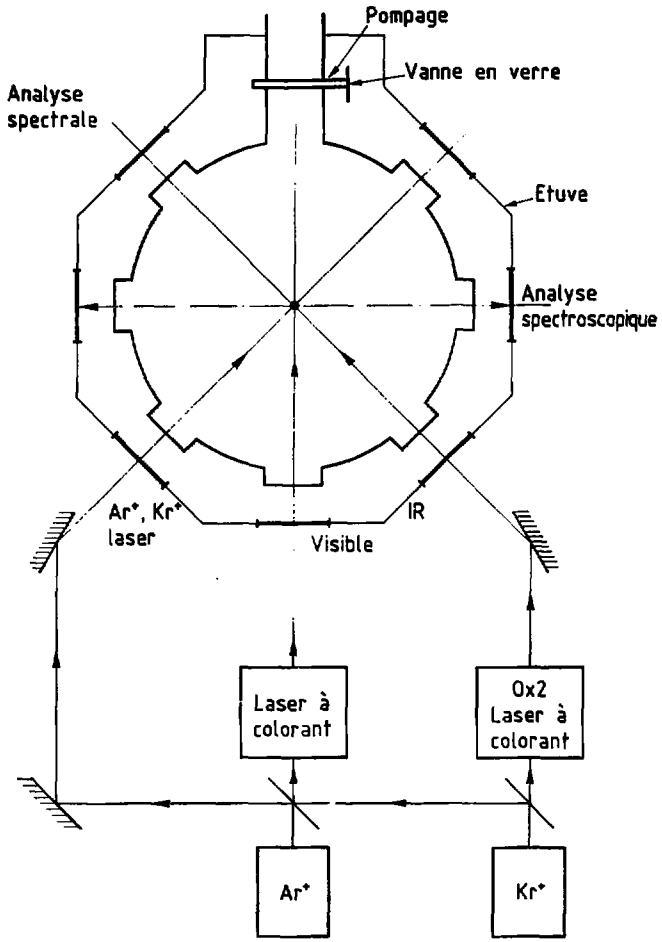


Figure 3 - Dispositif d'excitation des atomes et de photo-ionisation des états excités.

Ar^+ ou Kr^+. On prélève avec une simple lame de verre une partie de la puissance émise par le laser de pompe (de l'ordre de 100 MW) et ce troisième faisceau coupe les deux premiers dans la zone d'interaction selon le schéma de la figure 3.

B.IV.2.b - Accord en fréquence des lasers à colorants

L'accord en fréquence des deux lasers est contrôlé au cours des mesures. La simple observation de la fluorescence infrarouge, perturbée par les phénomènes de réabsorption, ne permet pas de maîtriser le positionnement à la résonance du premier laser. Une analyse spectrale de la raie, à la sortie de la cellule a alors été mise en place. L'absorption par la vapeur est nettement observable et l'accord est réalisé lorsque le profil de l'absorption est parfaitement centré sur la raie laser.

L'accord du second laser est plus simplement vérifié en observant la fluorescence nettement visible dans la vapeur et en optimisant le courant ionique total.

B.IV.2.c - Positionnement des faisceaux lasers

Le bon réglage dans l'espace des trois faisceaux laser est indispensable pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats. La procédure utilisée est la suivante :

Le faisceau IR est accordé. Il est aligné le long de l'axe horizontal passant par le centre de la cellule. Le faisceau Ar^+ est accordé à 476 nm afin de photoioniser les atomes excités. L'alignement initial est retouché jusqu'à ce que le courant mesuré en sortie du spectromètre de masse soit maximal. Le faisceau visible est ensuite accordé et positionné selon le même critère. En reprenant ces deux réglages alternativement, plusieurs fois de suite, on aboutit à un positionnement stable. Nous avons observé que cette façon de procéder garantit des résultats très reproductibles pour les mêmes conditions expérimentales.

B.V - DISPOSITIFS DE MESURES

B.V.1 - Mesure de la puissance des lasers

Les puissances des différents lasers (IR, visible, Ar^+ ou Kr^+) dans la zone de réaction doivent être connues pour analyser les courants ioniques associés au processus de photo-ionisation des états très excités Rb(nl).

Cette mesure est réalisée à l'aide d'une cellule de type commercial (cohérent 210) étalonnée en valeur absolue par référence à un calorimètre de précision. On détermine la puissance réelle au centre de la cellule en mesurant la puissance des lasers à l'entrée (P_E) et à la sortie (P_S) de l'étuve. Le système est symétrique (même nombre de hublots de même qualité à l'entrée et à la sortie sur chaque voie optique). La puissance au centre (P), si la vapeur n'absorbe pas la lumière, est alors égale à :

$$P = (P_E \, P_S)^{1/2} \qquad (B.2)$$

Cette relation est valable pour les faisceaux laser réalisant le deuxième échelon de l'excitation et la photoionisation.

Le faisceau I.R. utilisé pour la première étape de l'excitation est fortement absorbé, essentiellement dans les premiers millimètres parcourus dans la vapeur. Dans ce cas les puissances P_E et P_S sont mesurées, comme précédemment, après avoir désaccordé la raie laser de la transition atomique (le faisceau n'est donc plus absorbé). Une seconde mesure de la puissance de sortie P_{SA} est ensuite effectuée, le laser étant accordé à la résonance. La puissance au centre de la cellule est alors donnée par la relation :

$$P = P_{SA} \, (P_E \, / \, P_S)^{1/2} \qquad (B.3)$$

B.V.2 - Mesure des courants ioniques

La mesure du courant total d'ions formés par collision et par photoionisation est faite entre les plaques placées de part et d'autre de la zone d'intersection (figure 4). La différence de potentiel entre la plaque inférieure et la plaque supérieure est de 45 V. Deux électrodes intermédiaires polarisées positivement assurent la focalisation des ions sur l'axe du système. Cet ensemble a été étudié afin d'avoir une efficacité totale de capture des ions. Les courants mesurés avec un picoampèremètre sont de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} A.

La proportion de chacune des deux espèces Rb^+ et Rb_2^+ est déterminée par le système d'analyse en masse. Une partie des ions est extraite de la cellule à travers un trou de 1 mm de diamètre percé dans la plaque supérieure. Le pourcentage d'ions prélevés est inférieur au 1/100ème du courant total. Le spectromètre de masse est de type commercial (Riber QMM 17) et a une gamme d'analyse de 300 unités de masse. Il est utilisé à sa résolution minimale car la différence de masse entre Rb et Rb_2 est suffisamment importante pour séparer aisément les deux espèces d'ions. Ainsi, le spectromètre travaille dans des conditions de transmission maximales.

Une optique ionique focalise les ions extraits par la plaque supérieure à l'entrée du spectromètre et un second système les refocalise à la sortie. Les ions sont ensuite déviés à angle droit en direction du détecteur. Celui-ci est placé suivant un axe perpendiculaire à celui du spectromètre afin d'éviter toute pollution dommageable par le flux de rubidium neutre issu de la cellule.

Le détecteur est un multiplicateur d'électrons secondaires à 17 dynodes de gain 10^7. Il est câblé selon le schéma donné à la figure 5.a.

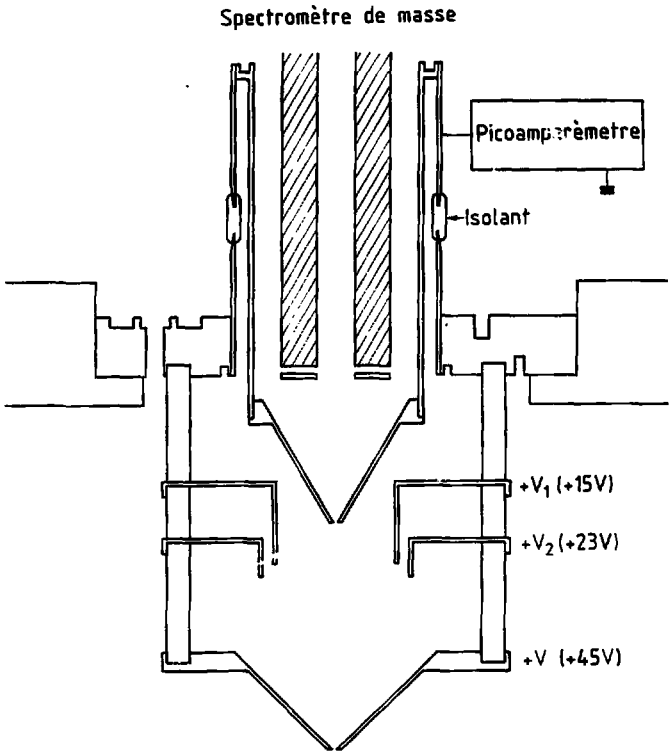


Figure 4 - Optique ionique d'extraction des ions.

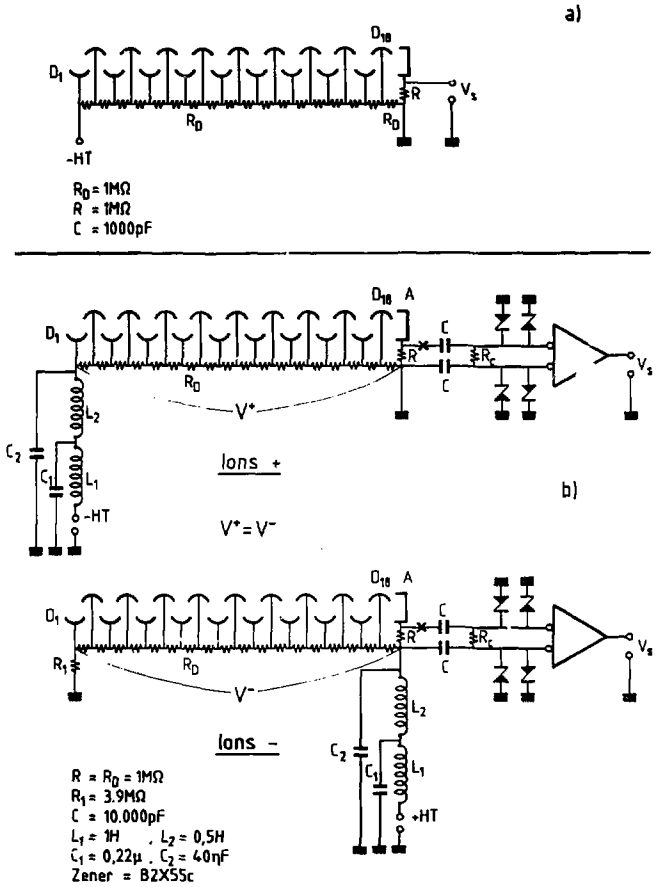


Figure 5 - a) Câblage du multiplicateur d'électrons secondaires pour la détection des ions positifs.

b) Câblages utilisés pour la détection des ions positifs et négatifs.

L'ensemble du système d'analyse (spectromètre + détecteur) n'a pas une réponse identique pour les deux espèces ioniques : la transmission d'un spectromètre quadripolaire est usuellement plus faible aux masses fortes et la première dynode de conversion du détecteur a une efficacité différente suivant l'espèce ionique. Un ion Rb_2^+, accéléré par le fort potentiel, se brise sur la cible et les deux atomes Rb contribuent chacun à l'émission secondaire avec une énergie cinétique initiale, moitié de celle de l'ion incident / 28 /.

L'efficacité relative du système pour les deux espèces a été mesurée de la façon suivante : On effectue une mesure du courant total d'ions pour plusieurs puissances du laser infrarouge. La valeur du rapport [5p] / [5s] et la contribution due à la photoionisation varient avec l'intensité du faisceau infrarouge. Par conséquent, les proportions d'ions Rb^+ et Rb_2^+ sont modifiées. La variation du courant total I^t est reliée aux variations des courants I_{Rb^+} et $I_{Rb_2^+}$ mesurées à la sortie du système d'analyse par une loi du type :

$$I^t = \alpha \, (I_{Rb_2^+} + \beta \, I_{Rb^+}) \qquad (B.4)$$

α est un coefficient d'amplification et β la transmission relative recherchée. La valeur de β ainsi obtenue est de $1,6 \pm 0,1$.

Ce système a aussi été utilisé pour l'analyse des ions négatifs Rb^- (Chapitre G). Les courants absolus d'ions négatifs sont de trois à quatre ordres de grandeur inférieurs aux courants d'ions positifs et ne perturbent donc pas la mesure du courant total. Ces ions ne sont détectés qu'à travers le spectromètre de masse et le détecteur qui assure une amplification suffisante. Le système d'analyse en masse est identique à celui des ions positifs et l'ensemble des tensions appliquées aux différentes plaques sont simplement inversées. Pour détecter les ions négatifs, la dynode de sortie du multiplicateur d'élec-

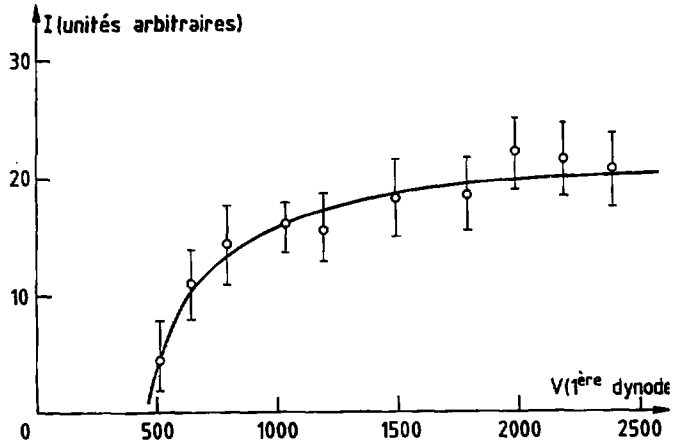


Figure 6 - Réponse du détecteur en fonction de la tension accélératrice V appliquée à la première dynode. Le détecteur est polarisée pour capter les ions négatifs (le gain du multiplicateur est maintenu constant pour chaque valeur de V).

trons est portée à la haute tension et la première dynode de conversion ion-électron est polarisée positivement. Dans ce cas, le schéma de câblage du détecteur est donné figure 5.b. Cette configuration a été choisie afin de mesurer alternativement, avec le même gain, les ions positifs et négatifs. La transformation pouvant être effectuée rapidement.

L'efficacité de la détection des ions négatifs a été étudiée en fonction de la tension accélératrice V_{acc} appliquée à la première dynode. La figure 6 donne la réponse de ce détecteur à gain constant ($V^- = Cte$). On observe une saturation du courant de sortie pour V_{acc} supérieur à 1800 V indiquant que la première dynode a une efficacité d'émission secondaire saturée. Une mesure similaire effectuée pour les ions positifs montre la même saturation pour une tension accélératrice de 2 400 V. Au cours de la mesure, le détecteur est toujours utilisé en appliquant sur la première dynode des tensions supérieures aux valeurs de saturation. Dans ces conditions, et en maintenant le gain du détecteur constant ($V^+ = V^-$, figure 6), l'efficacité relative de la détection des ions Rb^+ et Rb^- est voisine de 1 / 29 /.

Le signal à la sortie du détecteur est amplifié et éventuellement filtré. Il est ensuite numérisé et stocké en fonction du temps dans un analyseur multicanal (400 canaux). La largeur d'un canal est de 60 µs. L'analyseur est déclenché de façon synchrone avec une modulation des lasers ou avec le balayage en masse de l'analyseur. Le signal est accumulé sur un grand nombre de cycles : au minimum 500 dans le cas des signaux ioniques intenses et jusqu'à 50.000 passages pour les signaux faibles. Ce système permet de moyenner les fluctuations rapides du signal ionique. La durée d'un enregistrement varie de 10 s à une dizaine de minutes.

CHAPITRE C

METHODE EXPERIMENTALE ET RESULTATS PRELIMINAIRES

Pour déterminer l'origine des ions formés, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance du milieu étudié. C'est le but de ce chapitre. Le processus d'excitation par laser, bien que très simple dans son principe, conduit à la formation d'une vapeur plus complexe que ne le laisse supposer le schéma de base de l'excitation à deux échelons. Une analyse des processus d'excitation et de désexcitation des atomes est donc tout d'abord présentée. Le milieu analysé étant ainsi mieux défini, les méthodes de mesure des concentrations atomiques dans les différents états électroniques sont données (Chapitre C.IV). Ces mesures sont essentielles pour la détermination des réactions prépondérantes et pour la mesure des coefficients des taux de réaction associés.

C.I - EXCITATION D'UNE RAIE DE RÉSONANCE

C.I.1 - Mécanisme de l'excitation

L'excitation d'une raie de résonance est toujours un phénomène complexe du fait de la forte absorption et de la réabsorption du rayonnement réémis spontanément. Au centre de la raie laser, accordée sur la transition atomique, la lumière est totalement absorbée après quelques millimètres de parcours dans la vapeur de rubidium. L'excitation des atomes au centre de la cellule est alors réalisée par la lumière restante dans

dans les ailes du profil d'absorption après un parcours de dix centimètres dans la vapeur.

Un calcul simple, ne tenant pas compte de la réabsorption permet de mieux comprendre le mécanisme de l'excitation. La densité spectrale d'énergie à l'entrée de la cellule, $\rho(\nu, x = 0)$, est considérée comme constante sur la largeur du profil d'absorption. Ce profil $P(\nu)$ est un profil de Voigt résultant du produit de convolution du profil Doppler $G(\nu)$ gaussien par le profil naturel lorentzien de la raie $L(\nu)$ (l'élargissement collisionnel est négligé).

$$G(\nu,\nu_o) = \left[\frac{Mc^2}{2\pi\ kT\ \nu_o^2} \right]^{1/2} e^{-\frac{Mc^2\ (\nu-\nu_o)^2}{2\ kT\ \nu_o^2}} \qquad (C.1)$$

$$L(\nu_o-\nu_L) = \frac{4}{A} \frac{1}{1 + (\frac{\pi}{A}(\nu_o-\nu_L))^2} \qquad (C.2)$$

$$P(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\nu,\nu_L) \times L(\nu_o-\nu_L)\ d\nu_L \qquad (C.3)$$

ν_o : fréquence associée au centre de la raie atomique.

A : coefficient d'Einstein de la transition $5p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 5s\ ^2S_{1/2}$.

M, c, k, T représentent respectivement la masse d'un atome de Rb, la vitesse de la lumière, la constante de Boltzmann et la température moyenne de la cellule (450°K).

L'absorption d'une épaisseur dx de vapeur, à la fréquence ν_L s'écrit :

$$d\rho(\nu_L,x) = [\ 5s\ ]\ P(\nu_L)\ B_{12}\ \rho(\nu_L,x)\ \frac{h\nu_L}{c}\ dx \qquad (C.4)$$

Dans cette relation [5s] est la concentration d'atomes dans l'état fondamental. B_{12} est le coefficient d'Einstein d'absorption de la transition.

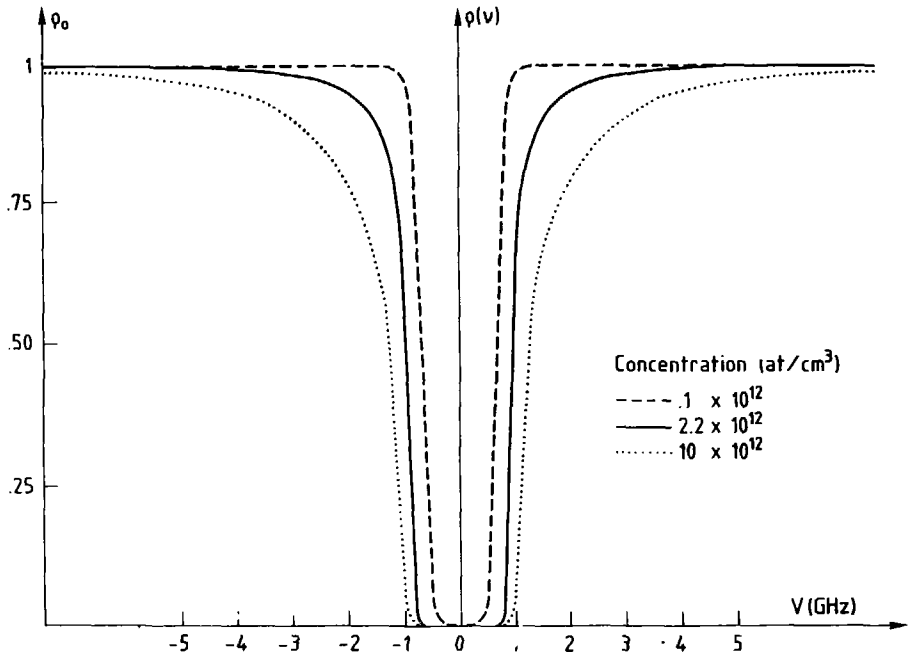


Figure 7 - Densité spectrale d'énergie au centre de la cellule, après 10 cm d'absorption par la vapeur. Les trois profils correspondent à différentes valeurs de la concentration atomique de rubidium[5s].

En résolvant l'équation différentielle (C.4), on obtient la densité spectrale d'énergie au centre de la cellule $\rho(\nu,L)$ (L = épaisseur de vapeur absorbante traversée) :

$$\rho(\nu,L) = (\nu,o) \quad e^{-[5s]\, B_{12} \frac{L}{c} P(\nu_L)\, h\nu_L} \qquad (C.5)$$

L'allure du profil de $\rho(\nu,L)$ est donnée figure 7 pour plusieurs valeurs de la concentration [5s] initiale.

Dans ce calcul, l'émission induite est négligée. Cette approximation est tout à fait vérifiée dans notre expérience car les densités spectrales d'énergie produites par le laser continu multimode utilisé sont relativement faibles. Le rayonnement absorbé à l'entrée de la cellule, là où l'absorption est maximale, sera donc réémis spontanément et de façon isotrope. La contribution de cette émission secondaire à l'excitation des atomes au centre de la cellule est parfaitement négligeable devant l'excitation par la lumière directe $\rho(\nu,L)$ présente dans la zone d'interaction.

Les densités spectrales d'énergie obtenues sont le résultat d'une simple approche du phénomène permettant de comprendre qualitativement le mécanisme d'excitation. Pour réaliser une étude plus complète, il faut inclure l'élargissement collisionnel et tenir compte de la structure hyperfine de l'état fondamental. Les constantes de structure hyperfine sont en effet de 1 GHz (Rb 85) et 3,4 GHz (Rb 87) ; elles sont du même ordre de grandeur que les largeurs du profil d'absorption. De plus, en toute rigueur, il faut introduire dans le calcul le fait que l'excitation est produite par un laser multimode avec un intervalle spectral entre modes de 0,4 GHz.

Les atomes excités initialement par le laser se désexcitent rapidement ($\tau \sim 25$ ns). Le rayonnement réémis est à nouveau absorbé. La concentration d'atomes dans l'état 5p est considérablement augmentée par ce phénomène de réabsorption (Chapitre C.IV.2.c).

En conclusion, l'ensemble de cette étude qualitative montre l'extrême difficulté de connaître à priori la concentration d'atomes dans l'état résonnant. Ceci nous a amené à développer une méthode de mesure de cette concentration [5p] permettant de s'affranchir de toutes considérations théoriques sur les mécanismes d'excitation (Chapitre C.IV.2).

C.I.2 - Distribution des vitesses des atomes excités

L'excitation primaire est produite à des fréquences situées à plus de 0,5 GHz du centre de la raie (figure 7). La distribution des vitesses des atomes, excités par le laser, n'est alors plus maxwellienne.

Un atome, à la vitesse v suivant l'axe du faisceau laser, verra la fréquence ν_o à la fréquence ν' telle que :

$$\nu' = \nu_o \left(1 - \frac{v}{c}\right) \qquad (C.6)$$

Le nombre d'atomes excités, ayant la vitesse v, est proportionnel à :

$$N(v) \sim G(\nu, \nu_o) \int_{-\infty}^{+\infty} L(\nu_L - \nu') \, \rho(\nu_L) \, d\nu_L \qquad (C.7)$$

Cette relation conduit aux distributions de vitesses, le long de l'axe défini par le laser, représentées figure 8. Ces distributions diffèrent notablement d'une distribution de Boltzmann dans le domaine des faibles pressions. Il faut cependant noter que les profils de vitesse dans les directions perpendiculaires à l'axe laser ne sont pas altérés.

Les profils de vitesse obtenus résultent de l'excitation primaire par le laser. Ils sont ensuite modifiés par la réabsorption. Un atome présentant une vitesse faible suivant son axe d'émission spontanée produit un rayonnement fortement réabsorbé. Par contre, si cet atome a une grande vitesse selon

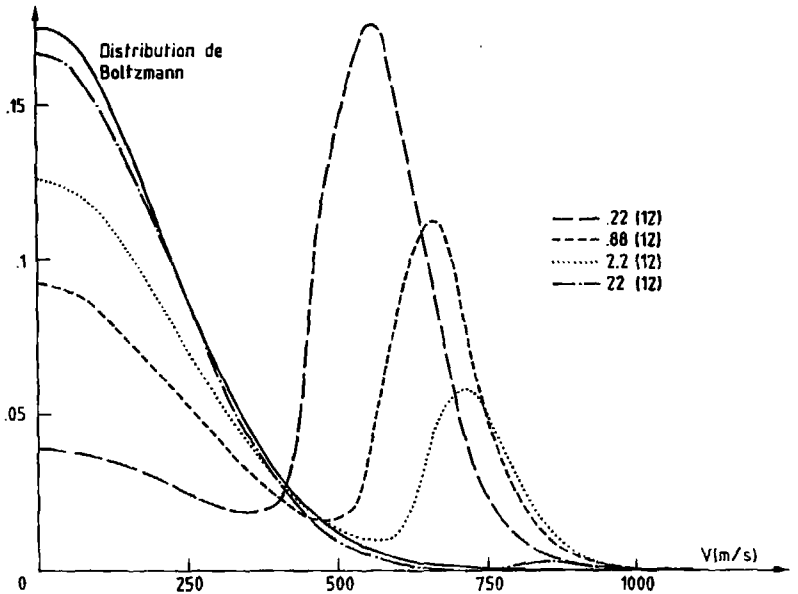


Figure 8 - Distribution des vitesses des atomes excités dans l'état 5p par le rayonnement laser au centre de la cellule. Différents profils sont donnés en fonction de la concentration de Rb.

cet axe, le désaccord en fréquence du photon réémis ne lui permettra pas d'être réabsorbé (pour la même transition car le désaccord en fréquence peut être faible pour une autre composante de la structure hyperfine). Il se produit ainsi une thermalisation des atomes excités par la réabsorption qui atténue l'effet de sélection de vitesse lors de l'excitation primaire.

La distribution des vitesses est cependant nécessaire pour extraire les sections efficaces effectives $\bar{\sigma}$ des taux de réaction mesurés (k). Nous avons alors supposé que la thermalisation est complète. Dans l'ensemble de ce travail, les sections efficaces effectives sont déduites en supposant que les atomes présentent une distribution de Maxwell des vitesses (M(v))

$$M(v) = \left(\frac{\mu}{2\pi\ kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{\mu\ v^2}{2\ kT}}\ 4\pi\ v^2 \qquad (C.8)$$

Pour une réaction exothermique $\bar{\sigma}$ est donnée par :

$$\bar{\sigma} = \frac{k}{\bar{v}} \qquad (\bar{v} = 470\ m/s\ à\ T = 450°K) \qquad (C.9)$$

$\bar{v}$: vitesse relative moyenne.

Pour une réaction endothermique présentant un seuil énergétique, et donc une vitesse relative seuil v_s, k et $\bar{\sigma}$ sont reliés par :

$$k = \bar{\sigma} \int_{v_s}^{\infty} M(v)\ v\ dv \qquad (C.10)$$

En considérant à l'extrême que la distribution de vitesse reste très proche de celle induite par l'excitation laser, les valeurs de $\bar{\sigma}$ ne sont modifiées au maximum que d'un facteur 1,5.

C.II - MILIEU CRÉÉ PAR L'EXCITATION LASER À DEUX ÉCHELONS

En première approximation le milieu créé après excitation des atomes par les deux lasers est essentiellement formé d'atomes dans l'état fondamental (5s), dans l'état résonnant (5p) et dans l'état très excité directement pompé (nl).

L'excitation est réalisée au moyen de lasers continus et le milieu étudié est en équilibre stationnaire : la population créée dans l'état nl résulte de l'équilibre entre le terme source de pompage et un terme de perte dû à la désexcitation radiative (dans le chapitre suivant (C.III), l'influence du dépeuplement collisionnel sera discutée).

La désexcitation radiative en cascade peuple les niveaux d'énergie inférieure à celle du niveau directement pompé. Dans l'hypothèse d'un modèle purement radiatif, la population [nl] d'un niveau nl se calcule en valeur relative à partir de la condition d'équilibre :

$$\sum_{n''l'' < nl} A_{nl \to n''l''} \, [nl] = \sum_{n'l' > nl} A_{n'l' \to nl} \, [n'l'] \qquad (C.11)$$

les constantes $A_{i \to j}$ sont les coefficients d'Einstein d'émission spontanée. n'l' représentent les niveaux d'énergie supérieure à celle du niveau nl et n"l" ceux d'énergie inférieure).

Les coefficients d'Einstein utilisés sont ceux calculés par F. Gounand suivant la méthode de Bates et Damgaard /30/. Cette méthode de calcul est bien adaptée au cas des transitions issues d'un niveau de n élevé (état de Rydberg) et donne des résultats corrects pour les transitions issues des états très excités, intermédiaires. Cependant un désaccord de 30 % existe sur les durées de vie des états 5d et 6d entre ce calcul et les valeurs expérimentales de J. Marek et P. Munster /31/ (cf. Chapitre F.II). Pour l'ensemble des niveaux d, les coefficients d'Einstein

TABLEAU III - Populations relatives des différents niveaux peuplés par cascades radiatives après l'excitation de chaque niveau nl.

	Niveau directement excité par le laser									
nl / n'l'	11s	9d	10s	8d	9s	7d	8s	6d	s	5d
11s	1									
11d	0	1								
10p	0.179	0.032								
7f	0	0.020								
10s	0.007	0.001	1							
8d	0.014	0.002	0	1						
9p	0.1[illegible]	0.363	0.142	0.042						
6f	0.000	0.011	0	0.020						
9s	0.015	0.000	0.007	0.001	1					
7d	0.012	0.002	0.016	0.004	0	1				
8p	0.078	0.012	0.398	0.005	0.305	0.060				
5f	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0	0.021				
8s	0.016	0.001	0.017	0.001	0.016	0.003	1			
6d	0.022	0.005	0.023	0.005	0.039	0.008	0	1		
7p	0.179	0.027	0.092	0.016	0.197	0.015	0.484	0.123		
4f	0.001	0.003	0.001	0.004	0.001	0.008	0	0.019		
7s	[illegible]	0.009	0.011	0.009	0.022	0.002	0.042	[illegible]	1	
6p	0.027	0.018	0.042	0.015	0.076	0.011	0.113	0.029	0	1
5p	0.093	0.057	[illegible]	0.027	0.214	0.069	0.381	0.059	0.833	0.078
6s	0.011	0.011	0.023	0.012	0.047	0.013	0.078	0.013	0.143	0.048
4d	0.025	0.028	0.048	0.032	0.102	0.038	0.083	0.043	0.125	0.052
Total	[illegible]	1.24	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.30	2.10	[illegible]

utilisés sont ceux de A. Lindgard et S.E. Nielsen / 32 / donnant un meilleur accord avec les durées de vie expérimentales.

A l'aide de ces coefficients d'Einstein, les densités relatives de tous les niveaux peuplés par cascade radiative à partir de l'excitation d'un niveau nl donné sont calculées. Le résultat de ce calcul est donné Tableau III, pour l'ensemble des niveaux étudiés.

Ces résultats montrent qu'après l'excitation d'un niveau ns, la population des états p inférieurs est très importante. La contribution aux courants ioniques des réactions d'ionisation à partir de ces états p doit donc être examinée avec attention. Pour l'excitation d'un niveau nd, l'ensemble des populations sur les niveaux inférieurs est nettement plus faible que celle du niveau directement pompé (dans le cas le plus défavorable la somme des populations relatives est de 0,35). On montrera que pour les niveaux d, la contribution de l'ionisation à partir des niveaux inférieurs représente seulement un faible pourcentage des courants ioniques mesurés. Il est aussi remarquable que les cascades radiatives n'augmentent pas d'importance avec l'énergie du niveau pompé : la somme des populations induites sur les niveaux inférieurs reste toujours du même ordre.

C.III - TESTS SUR LE MODÈLE RADIATIF ET DISCUSSION

Au cours du chapitre précédent nous avons développé un modèle purement radiatif ne prenant en compte que la désexcitation par émission spontanée. Ceci suppose que l'on peut négliger, dans nos conditions expérimentales, les processus collisionnels de dépeuplement.

Les différents mécanismes possibles sont :

- les transferts d'excitation par impact électronique

$$Rb(nl) + e^- \rightarrow Rb(n'l') + e^-$$

- ou par collision avec un ion

$$Rb(nl) + Rb^+ \rightarrow Rb^+ + Rb(n'l')$$

- les processus d'ionisation

$$Rb(nl) + Rb(5s, 5p, nl) \rightarrow Rb^+ + Rb + e^-$$
$$\text{ou } Rb_2^+ + e^-$$
$$\text{ou } Rb^+ + Rb^-$$

- les transferts d'excitation par collision atome-atome

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb(n'l') + Rb(5s)$$

Les transferts d'excitation par collision avec une particule chargée (ion ou électron) ont été étudiés expérimentalement par K.B. Macadam et al. / 33 /. En accord avec la théorie développée par I.C. Percival et D. Richards / 34 /, ces études montrent que la section efficace devient importante lorsque la vitesse de la particule chargée est comparable à la vitesse de l'électron excité sur l'atome cible.

Dans notre expérience les ions sont formés avec une vitesse initiale thermique . Les électrons sont produits sans énergie initiale notable par la réaction d'ionisation associative et 1 eV par photoionisation ou par ionisation Penning. Ils sont ensuite extraits de la zone de réaction par un champ électrique faible de quelques volts par centimètre. Les vitesses des ions et des électrons sont ainsi respectivement de l'ordre de 10^5 cm/s et 10^8 cm/s à comparer à la vitesse de l'électron sur l'orbitale excitée ($v = \alpha c/n^* \sim 10^7$ à 10^8 cm/s). Le mécanisme de transfert d'excitation induit par les électrons est donc plus probable.

La section efficace de transfert par impact électronique peut être estimée à partir de la formule semi-empirique de H.E. Saraph / 35 / recommandée par I.C. Percival / 36 /. Cette section efficace (Q) pour le transfert (n → n+1) à l'énergie de collision E est donnée par :

$$Q(E) = (5n^2 + 1)^2 \frac{\chi_n^2(E)}{16} \pi a_o^2 \qquad (C.12)$$

$\chi_n(E)$ est un paramètre tabulé en fonction de l'énergie E et du nombre quantique n.

Pour les niveaux les plus excités considérés dans notre expérience ($n^* \sim 8$) et une énergie des électrons de 1 eV, on déduit une section efficace de l'ordre de 10^{-12} cm^2. Ce résultat peut être rapproché des taux de réaction de dépeuplement collisionnel total par impact électronique mesurés par J.F. Delpech et al. sur He^* / 37-38 /. Le taux de réaction associé au niveau nl = 10p ^3P, à une énergie des électrons incidents de 0,7 eV, est de 8.10^{-4} $cm^3.s^{-1}$, soit une section efficace de 10^{-11} cm^2.

Dans nos conditions expérimentales, la concentration électronique dans le volume observé est estimée à 10^3 e^-/cm^3. La constante de temps de dépeuplement d'un état excité par impact électronique est de l'ordre de 1 s^{-1}. Cette réaction est donc parfaitement négligeable dans nos conditions expérimentales devant les désexcitations radiatives.

Les différents processus possibles d'ionisation sont l'objet de cette thèse. Il est aisé de vérifier à partir des résultats obtenus que chaque mécanisme est bien négligeable dans le dépeuplement de l'état excité.

Enfin, les transferts d'excitation induits par collision avec les atomes dans l'état fondamental doivent être analysés avec précision car la concentration Rb(5s) est importante :

Peu de données sur les sections efficaces de transfert entre multiplets (nl → n'l' ≠ nl) sont connues dans le rubidium. On relève dans la littérature une mesure de J. Supronowicz et al. / 39 / pour le transfert (8d → n'l' ≠ 8d), une de J. Wolnikowski (7d) / 40 / et 2 mesures de F. Gounand et al. / 41 / pour les transitions à partir des niveaux 9d et 13d. On dispose cependant des valeurs des sections efficaces totales de dépeuplement collisionnel (quenching) des niveaux élevés du rubidium (nl > 9d) mesurées par M. Hugon et al. / 42-44 /. Ces mesures comprennent les transferts de structure fine ($nl^2\ L_J \rightarrow nl^2\ L_J$) et représentent donc une valeur supérieure des sections efficaces de transfert en dehors du doublet. L'ensemble des données citées en référence est reporté figure 9.

Il n'existe donc pas un ensemble complet de valeurs directement exploitable pour les niveaux moyennement excités considérés dans notre expérience. Mais les résultats obtenus par M. Hugon et al. / 42-44 / montrent que les sections efficaces de "quenching" sont bornées supérieurement par la section efficace géométrique (figure 9). On fait alors l'approximation que l'ordre de grandeur de l'efficacité de dépeuplement collisionnel est toujours donnée par la section efficace géométrique pour les niveaux inférieurs. Les durées de vie collisionneles de ces états excités sont alors au minimum de 20 µs pour l'état 11s à 0,7 ms pour le plus bas niveau considéré (5d). Ces valeurs sont nettement supérieures aux durées de vie radiatives et montrent bien que ce type de transfert d'excitation collisionnel ne joue pas un rôle important dans l'équilibre du milieu.

Pour confirmer l'idée que le modèle purement radiatif rend bien compte de l'évolution des populations dans les différents niveaux excités, des mesures de densité relative ont été faites par observation de la fluorescence issue de chacun des niveaux.

Ce test a été réalisé de la façon suivante : Le laser visible est accordé sur la transition $5p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 8s\ ^2S_{1/2}$. Deux

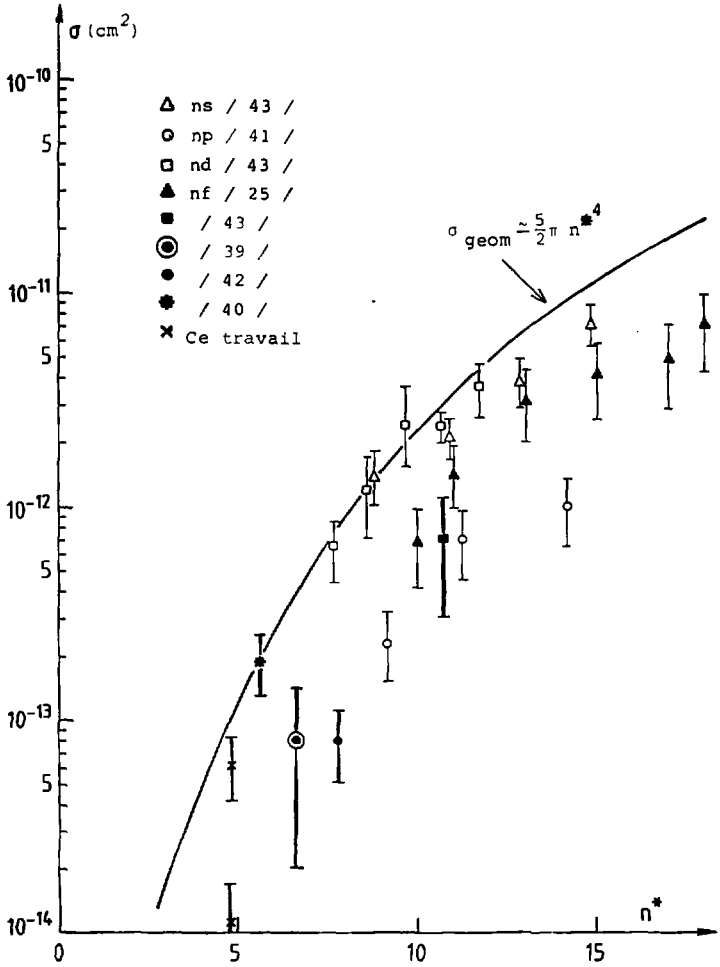


Figure 9 - Sections efficaces de transfert d'excitation collisionnelle. (Barres d'erreur en trait fin: mesures de "quenching total". Trait épais: transfert en dehors du doublet)

spectromètres à réseaux permettent d'analyser simultanément la fluorescence issue de la vapeur. Le premier est accordé sur la transition 8s $^2S_{1/2} \rightarrow$ 5p $^2P_{1/2}$ et sert de voie de référence. La mesure de l'intensité de cette raie permet de contrôler que l'on travaille bien avec une population constante dans l'état 8s. A la sortie du second spectromètre on mesure successivement l'intensité des raies de fluorescence issues de l'ensemble des niveaux peuplés ainsi que celle issue du niveau 8s. La réponse spectrale de ce spectromètre est déterminée par étalonnage avec une lampe à ruban de tungstène. En comparant les intensités relatives des raies, on en déduit la population relative des différents niveaux.

Les résultats de ces mesures sont reportés Tableau IV. Ces valeurs sont obtenues à la plus forte pression accessible ($p = 10^{-3}$ Torr correspondant à une densité de 2.10^{13} atomes. cm^{-3}). Seules les populations des niveaux présentant des raies de fluorescence dans le domaine visible sont mesurées. Les raies observables issues des niveaux p correspondent à la transition vers le fondamental et sont réabsorbées. La mesure de leurs intensités n'est donc pas reliée de façon directe à leur population, et les mesures correspondantes ne sont pas reportées dans ce tableau.

TABLEAU IV - Population relative des différents niveaux excités dans le cas de l'excitation du niveau 8s $^2S_{1/2}$ (la population de l'état 8s sert de référence).

	Population mesurée	Population calculée
8s	100	100
6d	1,41 ± 0,1	0
5f	0,14 ± 0,05	0
5d	12,3 ± 2	11,8
7s	2,8 ± 0,5	3,2

Les populations relatives mesurées sur les niveaux 5d et 7s montrent bien que le modèle purement radiatif est correct. Celles obtenues pour les niveaux 6d et 5f sont induites par le processus collisionnel de transfert d'excitation :

$$Rb(nl) + Rb(5s) \xrightarrow{k_{nl \to n'l'}} Rb(n'l') + Rb(5s) + \Delta E$$

Les taux de réaction $k_{nl \to n'l'}$ associés aux transferts d'excitation du niveau 8s vers les niveaux 6d et 5f sont déduits de ces mesures par la relation :

$$k_{nl \to n'l'} = \frac{[n'l']}{[nl]} \times \frac{1}{[5s]} \times \frac{1}{\tau_{n'l'}} \qquad (C.13)$$

où $\tau_{n'l'}$ est la durée de vie radiative du niveau n'l'. On obtient :

$$k_{8s \to 5f} = (5,4 \pm 3)\ 10^{-10}\ cm^3.s^{-1}, \qquad \Delta E = -230\ cm^{-1}$$

$$k_{8s \to 6d} = (2,9 \pm 1)\ 10^{-9}\ cm^3.s^{-1}, \qquad \Delta E = +358\ cm^{-1}$$

ce qui conduit à des sections efficaces effectives calculées à partir de la relation :

$$k = \sigma \langle v \rangle \qquad (\langle v \rangle = 470\ m/s = (8\ kT/\pi\mu)^{1/2})$$

$$\sigma_{8s \to 5f} = (1,1 \pm 0,6).10^{-14}\ cm^2$$

$$\sigma_{8s \to 6d} = (6,2 \pm 2\ \ ).10^{-14}\ cm^2$$

Ces valeurs associées au transfert d'excitation partiel 8s → 5f et 6d sont bien inférieures à la section efficace géométrique de l'état 8s ($1,25.10^{-13}\ cm^2$) donnant la section efficace de "quenching" total . Elles confirment donc que les transferts d'excitation collisionnels sont négligeables dans nos conditions expérimentales. Les corrections éventuelles aux taux de réactions mesurés, induites par la présence d'atomes dans

les états d'énergie inférieure à celle du niveau directement pompé, sont calculées à partir du modèle purement radiatif précédemment développé.

C.IV - MESURE DES CONCENTRATIONS DANS LES DIVERS ÉTATS ATOMIQUES

La détermination des taux de réaction associés à chacun des processus collisionnels nécessite de connaître les concentrations d'atomes dans chacun des états électroniques (état fondamental, état résonnant 5p, niveau très excité pompé nl).

C.IV.1 - Concentrations d'atomes dans l'état fondamental

La pression de vapeur saturante de rubidium (P) est fixée par la température T_1 du point froid du réservoir. A. Gallagher et al. / 45 / donnent des valeurs précises de cette pression en accord avec la formule :

$$\log_{10} (P) = -\frac{A}{T_1} - B \operatorname{Log}_{10} (T_1) + C + DT_1 \qquad (C.14)$$

A = 4529.6 ; B = 2.991 ; C = 15.8825 ; D = 0.00059.

A l'équilibre, on a égalité des pressions dans la cellule et le réservoir. La concentration atomique [Rb] dans la cellule surchauffée à la température T_2 est donnée par :

$$PV = [\,Rb\,]\,k\,T_2 \qquad (C.15)$$

La figure 10 donne les variations de pression et de concentration atomique en fonction de la température du réservoir pour une température de la cellule de 450°K. La gamme accessible de concentration est comprise entre 2.10^{11} et 2.10^{13} atomes par cm^3.

Il est aussi important de connaître la pression partielle de molécules Rb_2 qui peuvent être ionisées selon des réactions

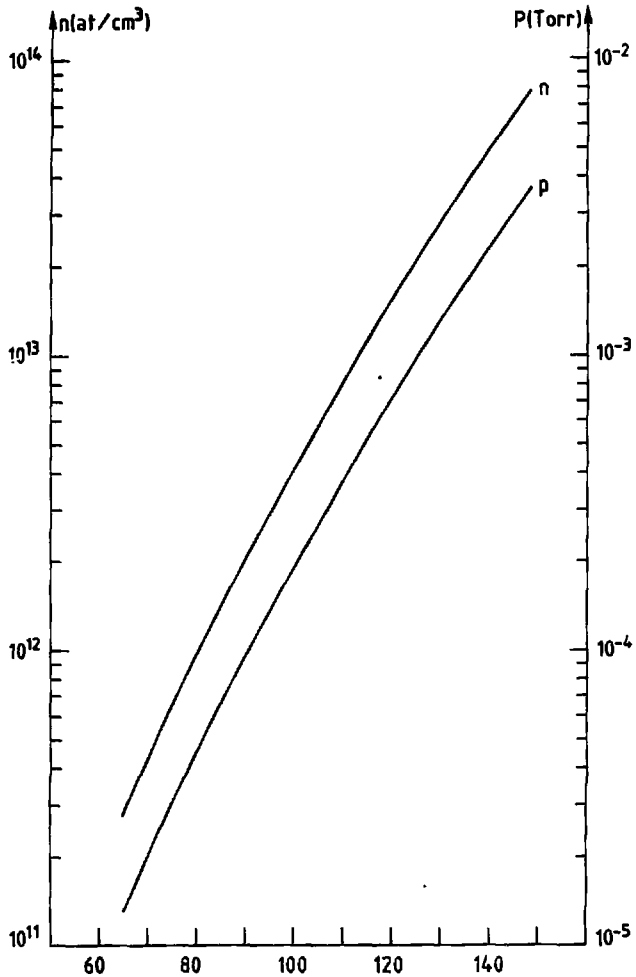


Figure 10 - Pression et concentration atomique de rubidium en fonction de la température du réservoir (température de la cellule 450°K).

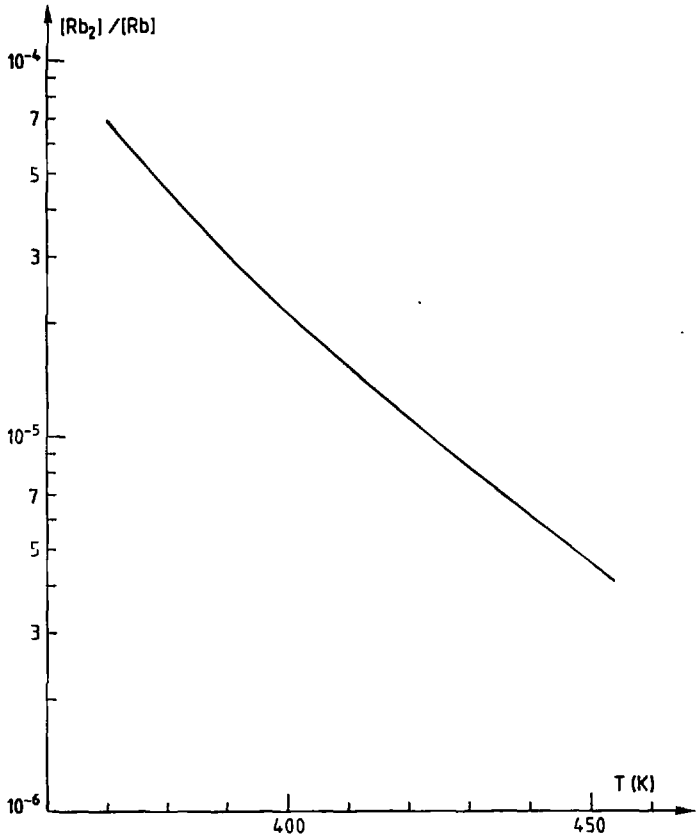


Figure 11 - Rapport des concentrations $[Rb_2]$ / [Rb] en fonction de la température de surchauffe de la cellule.

(température du réservoir = 375 °K)

parasites (ionisation multiphotonique, photodissociation ou processus collisionnel).

La pression partielle moléculaire dans le réservoir, est donnée par A.N. Nesmeyanov / 27 /. A la température moyenne du réservoir (375°K) la pression de Rb est de 2.10^{-4} Torr et la pression partielle de Rb_2 de $5,3.10^{-8}$ Torr. Par la surchauffe de la cellule , l'équilibre atome-molécule est déplacé dans le sens atomique (le processus de dissociation $Rb_2 \rightarrow 2 \times Rb$ est plus probable).

La loi d'action de masse donne la pression partielle de Rb_2 (P_{Rb_2}) en fonction de la température de la cellule (T_2) et de la pression de Rb (P) (définie par la température du réservoir (T_1)) :

$$P_{Rb_2}(T_2) = \frac{P^2(T_1)}{K_P(T_2)} \qquad (C.16)$$

$K_P(T_2)$ est la constante d'équilibre relative aux pressions partielles à la température T_2. Cette constante est calculée à partir des pressions partielles de Rb et Rb_2 données par A.N. Nesmeyanov :

$$K_P(T_2) = P^2(T_2) / P_{Rb_2}(T_2)$$

La figure 11 donne le rapport des concentrations moléculaires et atomique en fonction de la température T_2.

On remarque que ce rapport varie d'un ordre de grandeur pour une variation de T_2 de 100°. Ceci peut être utilisé pour déterminer si la réaction étudiée met en jeu des atomes ou des molécules (cf. Chapitre G).

C.IV.2 - Mesure de la concentration d'atomes dans l'état résonnant

C.IV.2.a - Principe de la mesure

Dans le Chapitre C.I, consacré à la description du mécanisme de l'excitation laser Rb(5s) → Rb(5p), on a montré que la concentration d'atomes dans l'état résonnant 5p ^2P_J n'est pas aisée à déterminer à priori et doit donc être mesurée.

Cette concentration est recherchée dans le volume où se produisent les réactions d'ionisation au centre de la cellule. Ceci empêche toute détermination simple par analyse de la fluorescence : le rayonnement émis depuis la zone de réaction est en effet réabsorbé par la vapeur sur une distance de 10 cm avant le hublot dans l'axe du monochromateur d'analyse. La relation entre l'intensité de fluorescence mesurée et la concentration est très difficile à déterminer.

Nous avons alors développé une méthode de mesure basée sur le processus de photoionisation :

$$Rb\ (5p\ ^2P_{3/2}) + h\nu\ (4765\ \mathring{A}) \rightarrow Rb^+ + e^-$$

$$Rb\ (5p\ ^2P_{3/2}) + h\nu\ (4726\ \mathring{A}) \rightarrow Rb^+ + e^-$$

Pratiquement, le faisceau infrarouge est tout d'abord accordé sur l'une des raies de résonance. On prélève ensuite une partie du faisceau Ar^+ de pompe qui coupe à angle droit, au centre de la cellule, le faisceau excitateur (figure 3). Un schéma des niveaux de rubidium est donné figure 12 avec les seuils de photoionisation associés à chacune des longueurs d'ondes fixes disponibles à partir des lasers Kr^+ ou Ar^+. Le laser Ar^+ étant accordé à $\lambda \approx 476,5$ nm, seul le niveau 5p $^2P_{3/2}$ est photoionisé (seuil de photoionisation = 479 nm).
Pour la longueur d'onde de 472,6 nm, le doublet est photoionisé (seuil du 5p $^2P_{1/2}$ = 473,7 nm).

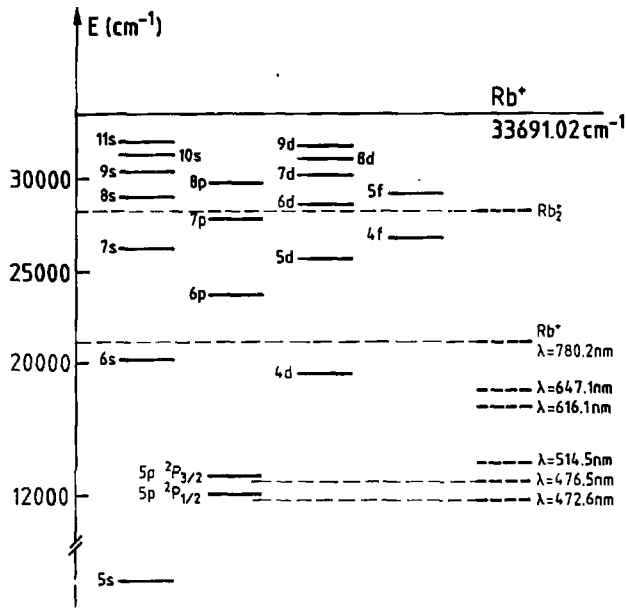


Figure 12 - Position relative des seuils de photoionisation associés aux différentes longueurs d'onde utilisées et des niveaux excités.

La concentration d'atomes dans l'état 5p ([5p]) est reliée à la mesure du courant total d'ion I^+ par :

$$I^+ = e\, V_1\, \sigma_{5p}\, [5p]\, \frac{P}{h\nu S} \qquad (C.17)$$

où σ_{5p} : section efficace de photoionisation au seuil.

$h\nu$: énergie d'un photon photoionisant

P : puissance au centre de la cellule du faisceau Ar^+.

S : section du faisceau Ar^+.

V_1 : volume où se produit la photoionisation.

C.IV.2.b - *Détermination des paramètres nécessaires à la mesure de [5p]*

La puissance du laser de photoionisation est mesurée selon la méthode exposée au paragraphe B.IV.1. Il faut aussi connaître la section efficace de photoionisation et déterminer les paramètres géométriques (S et V_1).

La section efficace de photoionisation a été calculée par M. Aymar / 46 /. La valeur au seuil est : $\sigma_{5p} = 13.10^{-18}\ cm^2$. Cette valeur est en accord avec le résultat théorique de S.T. Manson / 47 / et avec la valeur expérimentale de Y. Moskvin / 48 /.

Le rapport V_1/S est calculé à partir d'une approximation gaussienne, pour la distribution de puissance dans les faisceaux lasers, et pour la distribution spatiale d'atomes dans l'état résonnant. Ce calcul est exposé en détail dans l'Appendice 1.

La formule (C.17) est réécrite sous la forme :

$$I^+ = \int_{-\infty}^{+\infty} e\, \sigma_{5p}\, [5p]\,(x,y,z)\, \frac{P(x,y,z)}{h\nu} \qquad (C.18)$$

où $[5p](x,y,z)$ et $P(x,y,z)$ sont les distributions spatiales de la concentration d'atomes dans l'é at 5p et de la puissance laser de photoionisation.

La largeur de la distribution de puissance laser est aisément calculée à partir des caractéristiques du faisceau indiquées par le constructeur (Appendice I). Par contre, la largeur de la distribution d'atomes dans l'état résonnant est *à priori inconnue*. Pour déterminer ce paramètre nous avons alors procédé à l'expérience suivante :

Une lame épaisse tournante placée devant le faisceau issu du laser Ar^+ permet de déplacer celui-ci parallèlement à lui-même dans un plan vertical. On explore ainsi à l'aide de ce faisceau sonde (Ar^+) la distribution spatiale $[5p](x,y,z)$. En mesurant, au cours du déplacement, le courant de photoionisation on détermine la largeur de la distribution.

Le résultat de ce test est donné figures 13 a et b. On mesure simultanément, pour chaque déplacement du faisceau Ar^+, le courant total d'ions Rb^+ et le courant à la sortie du détecteur après analyse au spectromètre de masse. Ces mesures sont réalisées pour différentes pressions. Les profils successifs obtenus sont ensuite normalisés.

Pour une pression très basse ($P \approx 3.10^{-7}$ Torr) les deux profils de courant (figures 13.a et 13.b) sont identiques. A cette faible pression, la réabsorption est très faible. Le volume de photoionisation est égal au volume d'intersection des deux lasers. Ce profil est remarquablement bien interprété dans le cadre de la modélisation des faisceaux lasers et de la distribution volumique $[5p](x,y,z)$ par des gaussiennes (dans ce cas, la distribution de puissance dans le faisceau I.R. et $[5p](x,y,z)$ sont identiques).

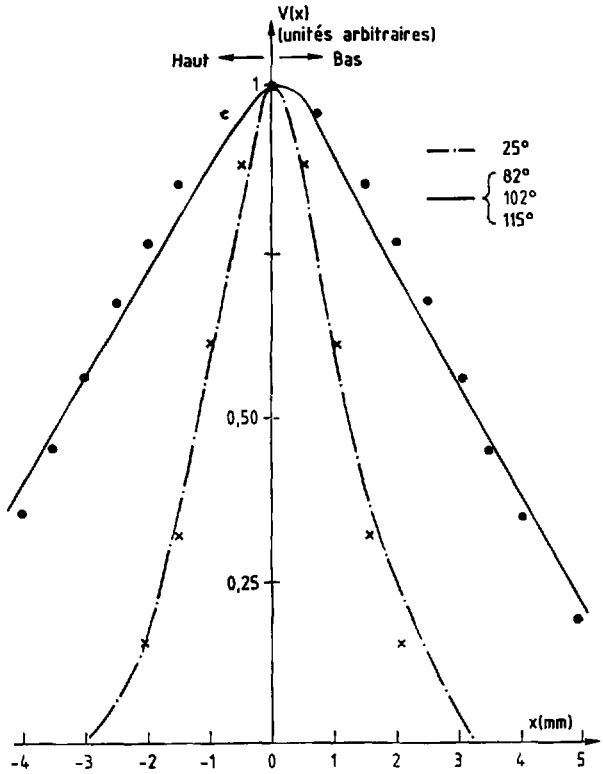


Figure 13.a - Courant de photoionisation en fonction de la position du laser Ar^+ le long de l'axe vertical pour différentes températures.

x : valeurs calculées à partir d'une distribution gaussienne de puissance des faisceaux I.R. et Ar^+.

. : valeurs calculées pour une largeur de la distribution 5p(x,y,z) de 3,8 mm.

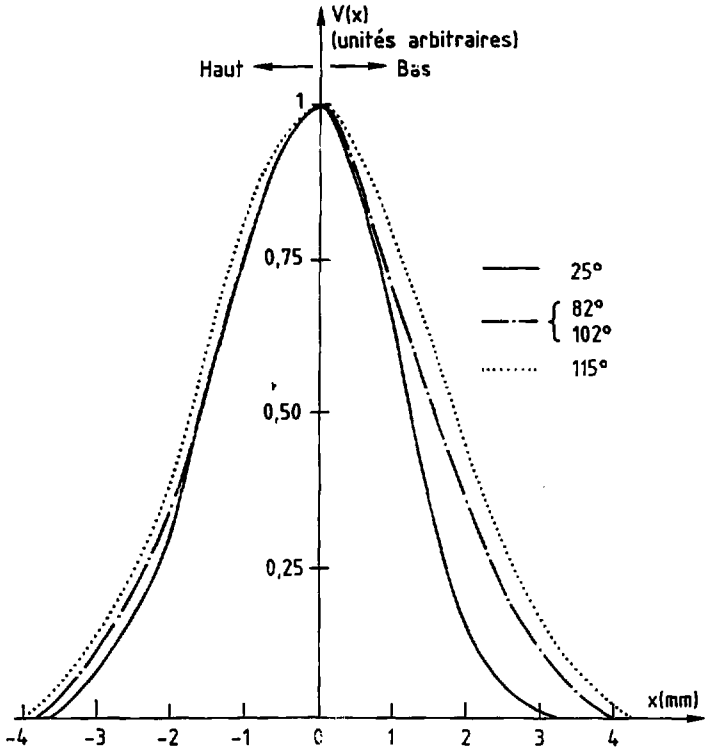


Figure 13.b - Courant de photoionisation, mesuré à la sortie du spectromètre de masse en fonction de la position du laser Ar^+.

A pression plus forte, le profil du courant mesuré entre les plaques s'élargit notablement tandis que celui observé à la sortie du spectromètre n'est pratiquement pas modifié. Ces profils gardent approximativement la même largeur dans toute la gamme de pression où les phénomènes collisionnels sont étudiés.

Les premières courbes (figure 13.a) sont interprétées de la façon suivante : Les atomes placés en dehors du faisceau infrarouge sont excités par réabsorption et le volume de photo-ionisation devient supérieur au simple volume défini par l'intersection des deux lasers. En supposant que $[5p](x,y,z)$ soit toujours gaussien, on interprète le profil mesuré avec une distribution de largeur 3,8 mm (au lieu de 1,1 mm sans réabsorption).

Le profil observé à la sortie de l'analyseur ionique est, par contre, peu modifié par la réabsorption. Ceci peut s'interpréter en admettant que l'extension du volume observé est limité par l'ouverture de l'optique ionique extractrice (figure 4).

Pour les courants mesurés entre les plaques, les volumes retenus sont calculés avec la distribution $[5p](x;y;z)$ issue de la figure 13.a ; tandis que pour les courants mesurés en sortie de l'analyseur les volumes sont déduits à partir de la distribution obtenue selon la figure 13.b.

C.IV.2.c - Résultat de la mesure des concentration [Rb 5p]

La figure 14 donne les mesures de la concentration $[5p]$ pour différentes pressions de la vapeur du rubidium à une puissance du laser I.R. constante au centre de la cellule.

Un calcul a été réalisé pour rendre compte de ce résultat. *La densité spectrale d'énergie* dans le faisceau laser, au centre de la cellule est connue (cf. Chapitre C.I). A partir de ce résultat, on calcule, pour différentes valeurs de la pression, la concentration d'atomes dans l'état 5p $^2P_{3/2}$ produite par

l'excitation primaire due au laser (sans tenir compte de la réabsorption) : soit $\rho(\nu_L)$ la densité spectrale au centre de la cellule et $P(\nu_L)$ le profil d'absorption ; la concentration [5p] est :

$$[\,5p\,] = [\,Rb\,] \int_{-\infty}^{+\infty} P(\nu_L)\ \rho(\nu_L)\ d\nu_L\ \frac{\lambda^3}{8\pi h} \qquad (C.19)$$

où [Rb] : concentration atomique dans l'état fondamental.

La valeur absolue calculée est environ 50 fois inférieure à la valeur mesurée par photoionisation. Ceci donne une idée de l'influence du phénomène de réabsorption. Cependant, les variations obtenues en fonction de la pression reproduisent presque parfaitement la variation mesurée (figure 14). L'effet de la réabsorption est donc pratiquement constant dans la gamme de pression étudiée. Toutefois un léger désaccord existe à basse pression. Ce désaccord apparaît pour des valeurs de la pression où la puissance laser au centre de la raie n'est plus totalement absorbée après le parcours de 10 cm dans la cellule ; la réabsorption est alors moins efficace.

C.IV.3 - Détermination de la concentration atomique dans l'état excité nl

C.IV.3.a - Principe de la mesure

La concentration atomique dans l'état nl est déterminée de façon analogue à celle de l'état 5p. Les deux faisceaux excitateurs étant accordés, on ajoute un troisième faisceau issu d'un des lasers de pompes (Ar^+ ou Kr^+). Sa longueur d'onde est celle nécessaire à l'excitation des colorants (514,5 ou 488,0 nm pour Ar^+, 647,1 et 676,4 nm pour Kr^+) (cf. montage expérimental figure 3). Les faisceaux visible et Ar^+ sont modulés de façon synchrone avec une différence de phase constante. L'analyseur multicanal, déclenché par le modulateur, enregistre le courant de sortie du multiplicateur d'électrons. Le spectromètre est

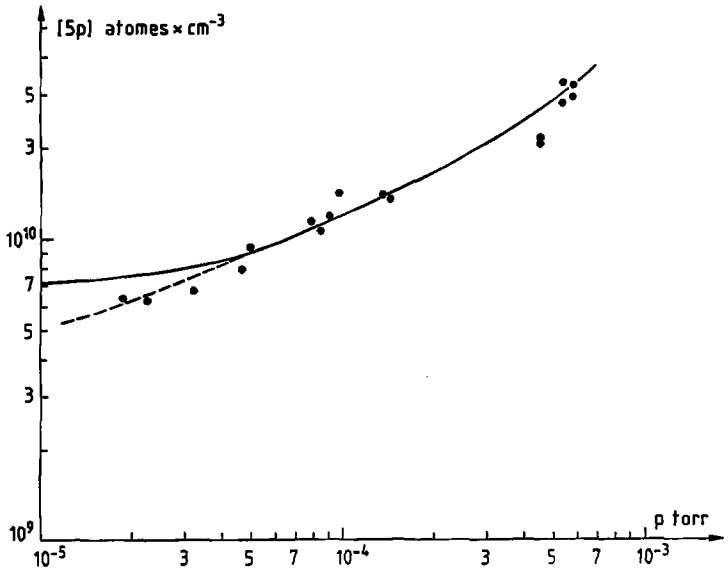


Figure 14 - Concentration de Rb(5p) en fonction de la pression à puissance laser d'excitation constante (P = 220 mW).

—— résultat obtenu à partir de la formule (C.19) x 48.

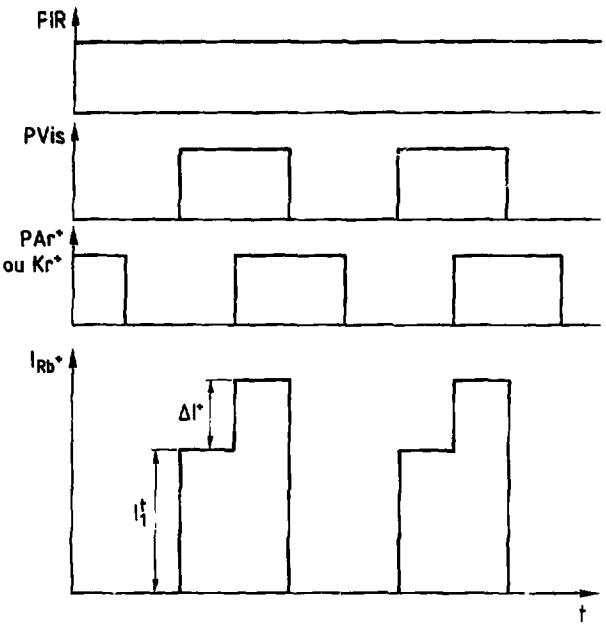


Figure 15 - Diagramme temporel de la modulation des lasers.

I_1^t est le courant ionique produit par le processus collisionnel et la photoionisation.

ΔI^+ est le courant de photoionisation additionnel produit par le faisceau Ar^+ ou Kr^+.

accordé à la masse de l'ion Rb^+. L'allure du courant enregistré est représentée figure 15.

Lorsque le laser I.R. est seul présent dans la cellule, un courant très faible est détecté. Il est tout à fait négligeable dans cette étude (cf. Chapitre H). En présence des deux faisceaux lasers I.R. et visible, le courant d'ions mesuré comprend la contribution due à l'ionisation collisionnelle et à la photoionisation. Quand le laser Ar^+ (ou Kr^+) est surajouté, l'accroissement du courant ΔI^+ correspond à une photoionisation additionnelle de l'état pompé (nl) ainsi que des états peuplés par cascades radiatives. ΔI^+ est relié à la concentration [nl] par la relation :

$$\Delta I^+ = e\, V_2 \frac{P_{Ar}}{h\nu\, S_{Ar}} [nl] \sum_{n'l'} \left| \frac{[n'l']}{[nl]} \sigma\, (n'l',\lambda) \right| \qquad (C.20)$$

- [n'l']/ [nl] représente la population relative de l'état n'l' par rapport à celle de l'état directement pompé nl (cf. Chapitre C.II).
- $\sigma(n'l',\lambda)$ est la section efficace de photoionisation de l'état n'l' à la longueur d'onde λ du laser Ar^+. Pour les besoins de cette expérience, l'ensemble des valeurs $\sigma(nl,\lambda)$ nécessaires a été calculé par M. Aymar / 49 /. Les données utilisées sont reportées dans le tableau IV pour chaque longueur d'onde λ.
- $P_{Ar}/S_{Ar}\, h\nu$ est le flux de photons dans le faisceau Ar^+.
- V_2 et S_{Ar} sont respectivement le volume dans lequel se produit la photoionisation et la section du faisceau Ar^+. Le rapport de ces deux quantités est déterminé dans l'Appendice I.

Pour simplifier l'écriture de la relation (C.20), on définit une section efficace effective de photoionisation $Q(nl, \lambda_i)$ caractéristique du milieu formé :

$$Q(nl, \lambda_i) = \sum_{n'l'} \frac{[n'l']}{[nl]} \sigma\, (n'l', \lambda_i) \qquad (C.21)$$

TABLEAU IV - Sections efficaces de photoionisation (unité : 10^{-18} cm^2) associées aux différents états nl, pour chaque longueur d'onde utilisée.

Niveaux nl	Longueur d'onde (nm)												
	780	647	515	762	741	630	616	572	566	543	539	526	524
4s	0	29.0	17.0	0	0	27.0	26.0	22.0	21.7	19.5	19.0	18.0	17.6
5s	0	0.42	0.06	0	0	0.035	0.030	0.017	0.016	0.012	0.011	0.010	0.010
6p	15.0	11.0	7.0	14.0	13.5	10.0	9.8	8.6	8.5	7.8	7.6	7.3	7.3
5d	17.0	14.0	7.0	16.5	16.0	11.8	11.2	9.3	9.1	8.0	7.8	7.5	7.4
7s	0.09	0.02	0.00		0.06	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
4s	1.7	0.8	0.3			0.71	0.65	0.49	0.45	0.37	0.35	0.33	0.32
7p	6.0	4.7	3.2			4.5	4.3	3.9	3.7	3.5	3.4	3.3	3.3
6d	8.0	5.6	3.2			5.3	4.9	4.1	4.0	3.6	3.5	3.3	3.3
8s	0.03	$<10^{-19}$ cm^2							$< 10^{-19}$ cm^2				
5d	1.0	0.51	0.21					0.32	0.31	0.26	0.25	0.23	0.22
8p	3.6	3.0	1.7					2.2	2.1	2	1.9	1.8	1.8
7d	4.4	3.0	1.8					2.3	2.2	2.0	2.0	1.9	1.9
9s	$< 10^{-19}$ cm^2								$< 10^{-19}$ cm^2				
5d	0.70	0.35	0.14							0.17	0.17	0.16	0.15
9p	2.4	1.7	0.97							1.1	1.1	1.	1.
6d	2.8	2.0	1.3							1.4	1.4	1.3	1.3
10s	$< 10^{-19}$ cm^2											$< 10^{-19}$ cm^2	
7f	$< 10^{-19}$ cm^2												$< 10^{-19}$ cm^2
10p	1.5	1.1	0.7									0.7	0.7
9d	1.6	1.3	0.8									0.9	0.9
11s	$< 10^{-19}$ cm^2												0.8

Niveaux nl

	5d $^2D_{3/2}$	7s	6d $^2D_{3/2}$	6d	8s	7d	9s	8d	10s	9d	11s
λ_1 (nm)	795	795	795	780	780	780	780	780	780	780	780
$Q(nl,\lambda_1)$	20.5	7.2	9.9	9.5	7.1	5.6	5.1	3.9	4.4	2.7	2.6
λ_2 (nm)	762	728	621	630	616	573	566	543	539	526	524
$Q(nl,\lambda_2)$	18.8	6.4	6.9	7.3	6.1	3.7	3.6	2.4	2.5	1.	1.7
Q(nl, 647)	16.6	7.7	7.8	7.8	7.0	4.8	5.0	3.6	3.7	2.	2.8
Q(nl, 515)	8.6	4.8	4.5	4.5	4.2	2.9	2.9	2.2	2.3	1.6	1.7
Q(nl, 488)								2.0	2.1	1.4	1.6

TABLEAU V - Sections efficaces de photoionisations effectives (unité = 10^{-18} cm^2).
Ces valeurs sont obtenues à partir des données des Tableaux IIIet IV par la relation

$$Q(nl,\lambda_i) = \sum_{n'l'} \frac{[n'l']}{[nl]} \sigma(n'l',\lambda_i)$$

λ_1 est la longueur d'onde du premier étage d'excitation (5s → 5p)
λ_2 est la longueur d onde du second étage d'excitation (5p → nl)

Les trois dernières lignes donnent $Q(nl,\lambda_i)$ pour trois longueurs d'onde fixes issues des lasers Ar^+ ou Kr^+.

Les valeurs correspondantes sont données dans le Tableau V. On remarque que pour les états s, la section efficace de photoionisation est faible (présence du minimum de Cooper) mais que la section efficace effective associée à ces niveaux est du même ordre de grandeur que celle associée aux états d. La population des états s est mesurée à partir de celle des niveaux p inférieurs.

Cette mesure de concentration dans l'état nl est illustrée par l'exemple suivant : la figure 16 montre la concentration [8s] mesurée à différentes valeurs de la pression. La valeur obtenue est de l'ordre de 10^8 atomes.cm^{-3}. Le rapport [5p]/[8s] vaut 100 et reste constant dans la gamme de pression étudiée.

La valeur de ce rapport est confirmée par un calcul simple. A partir de l'équation d'équilibre des populations en régime stationnaire, on obtient :

$$\frac{[8s]}{[5p]} = \frac{1}{2\left[1 + \frac{8\pi h}{\lambda^3 \rho(\nu)} \sum_{n'l'} A_{8s\to n'l'}/A_{8s\to 5p}\right]} \qquad (C.22)$$

où

- λ est la longueur d'onde de la transition
- $\rho(\nu)$ la densité spectrale d'énergie à la fréquence de la transition ν
- $A_{nl\to n'l'}$ les coefficients d'Einstein associés aux différentes transitions.

Ce calcul conduit à un rapport de 80 qui confirme bien l'ordre de grandeur mesuré (la mesure in situ est plus précise que la valeur obtenue par ce calcul simple). Des comparaisons similaires entre les mesures et les valeurs calculées pour les autres niveaux sont tout aussi favorables et confirment la validité de la méthode utilisée.

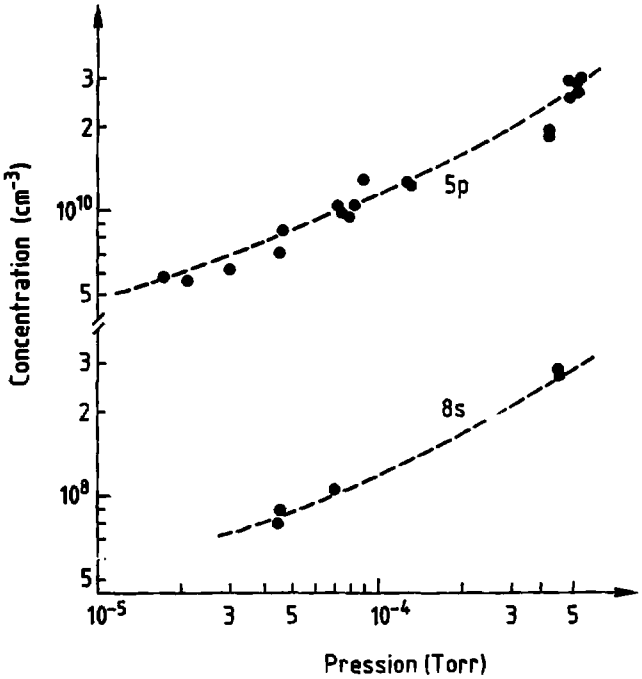


Figure 16 - Mesure de concentration 8s .

C.IV.3.b - *Commentaires sur la méthode*

La méthode développée ci-dessus est bien adaptée à la gamme de niveaux étudiés. A longueur d'onde constante, la section efficace de photoionisation décroît lorsque l'on considère des niveaux d'énergie de plus en plus élevée. Il devient alors plus difficile de mesurer le courant additionnel ΔI^+. Ceci est partiellement compensé en utilisant des longueurs d'onde plus longues pour ces niveaux élevés (λ = 647 nm issue du laser Kr^+ au lieu de 515 nm ou 488 nm à partir du laser Ar^+). La section efficace de photoionisation est en effet plus forte lorsque l'on se rapproche du seuil. Avec les longueurs d'onde disponibles, la limite de cette méthode est atteinte pour le niveau 11s : pour ce niveau, ΔI^+ ne représente plus que 1 % du courant total Rb^+ ($I_1{}^t$).

Cette procédure peut cependant être étendue pour les mesures de concentration dans des niveaux de nombre quantique principal plus élevé, à condition d'utiliser un laser infrarouge. Le seuil de photoionisation du niveau 11s correspond à une longueur d'onde de 5,6 µm). La méthode paraît à priori assez intéressante pour les premiers états des séries de Rydberg de nombre quantique principal effectif inférieur à 20. Pour ces niveaux, les méthodes de mesure des populations adaptées aux états d'énergies élevées ou aux états faiblement excités sont difficiles à mettre en oeuvre : la mesure par ionisation par champ électrique est limitée aux niveaux élevés ($n^* > 20$) ; pour les niveaux inférieurs le champ critique nécessaire impose de travailler avec de trop fortes tensions électriques (> 5 KV). Les méthodes de mesure par analyse de la fluorescence, bien adaptées aux niveaux de faible énergie ont une efficacité inversement proportionnelle à la durée de vie des états considérés qui croît en $(n^*)^3$. Elles deviennent rapidement inutilisables quant n^* augmente.

DEUXIEME PARTIE

Cette seconde partie traite de la réaction d'ionisation associative Hornbeck-Molnar :

$$Rb(nl) + Rb(5s) \xrightarrow{k_{HM}} Rb_2^+ + e^-$$

et de la réaction d'ionisation Penning atomique :

$$Rb(nl) + Rb(5p) \xrightarrow{k_{IP}} Rb^+ + Rb + e^-$$

Dans un premier chapitre (D), la mise en évidence de ces réactions et les méthodes de mesure de leur taux de réaction k_{HM} et k_{IP} sont présentées. Les résultats obtenus pour le processus Hornbeck-Molnar sont donnés dans le Chapitre E avec une discussion des modèles théoriques existants. Le Chapitre F est consacré à l'ionisation Penning et comprend une analyse théorique de la réaction.

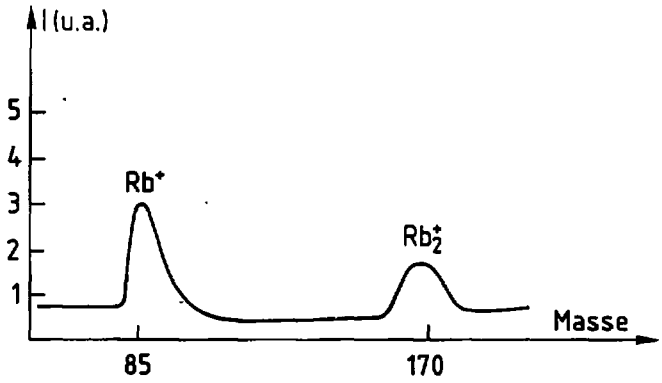


Figure 17 - Spectre de masse typique.

CHAPITRE D

ETUDE DES REACTIONS D'IONISATION PENNING ET HORNBECK MOLNAR

D.I - PRÉSENTATION DU SPECTRE D'IONS OBSERVÉ

Les lasers d'excitation, infrarouge et visible étant accordés, on observe des ions positifs atomiques Rb^+ et moléculaires Rb_2^+. Un spectre de masse typique est donné figure 17. Les courants ioniques partiels associés à chacune des espèces sont du même ordre de grandeur (généralement supérieurs à 10^{-10} A).

A basse pression ($P < 10^{-6}$ Torr), seuls les ions Rb^+ restent observables. Ils sont formés par photoionisation des états très excités nl. Pour les pressions comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} Torr, les phénomènes collisionnels suivants deviennent observables :

- Ionisation Penning atomique $Rb(nl) + Rb(5p) \rightarrow Rb^+ + Rb + e^-$
- Ionisation associative Hornbeck-Molnar $Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb_2^+ + e^-$

Les dépendances des courants ioniques, en fonction de la pression et de la puissance des lasers caractérisent sans ambiguité ces réactions.

Nous commençons cette analyse en donnant le formalisme utilisé pour extraire des mesures des courants ioniques, les taux de réaction. Les diverses expressions mathématiques montrent clairement les dépendances des courants ioniques en fonction des différents paramètres (puissance laser, pression). Elles suggèrent et expliquent les procédures expérimentales choisies.

D.II - DÉTERMINATION DES TAUX DE RÉACTION

D.II.1 - Ionisation associative

A la réaction d'ionisation associative Hornbeck-Molnar :

$$Rb(nl\ ^2L_J) + Rb(5s\ ^2S_{1/2}) \rightarrow Rb_2^+ + e^-$$

correspond un courant i_2 d'ions moléculaires Rb_2^+. Ce courant est fonction :

- de la concentration d'atomes dans l'état très excité, [nl]
- de la concentration d'atomes dans l'état fondamental, [5s]
- du taux de réaction $k_{HM}(nl)$ recherché.

$$i_2\ (nl) = e\ V\ k_{HM}\ (nl)\ [\ 5s\ ]\ [\ nl\ ] \qquad (D.1)$$

où V est le volume de réaction, calculé dans l'Appendice I.

Le courant total d'ions Rb_2^+ mesuré I_2^t est la somme des courants partiels i_2 associés à chaque niveau peuplé directement par le laser ou par cascade radiative. La somme porte sur l'ensemble des niveaux dont l'énergie est comprise entre celle de l'état 6d, seuil énergétique de la réaction, et celle du niveau pompé.

$$I_2^t = \sum_{n'l' > 6d} i_2(n'l')$$

$$I_2^t = e\ V\ [5s]\ [nl] \sum_{n'l' > 6d} k_{HM}(n'l') \frac{[n'l']}{[nl]} \qquad (D.2)$$

Pour simplifier l'écriture un taux de réaction effectif $K_{HM}(nl)$ associé à l'excitation de chaque niveau nl est défini :

$$K_{HM}(nl) = \sum_{n'l' > 6d} k_{HM}(n'l') \frac{[n'l']}{[nl]} \qquad (D.3)$$

La concentration atomique [nl] dans l'état très excité est mesurée par la méthode, basée sur la photoionisation, décrite dans le chapitre précédent C.IV.3. En utilisant les expressions (C.20) et (C.21) on obtient :

$$I_2^t = \Delta I^+ \frac{h\nu\ S_{Ar}}{P_{Ar}} \frac{V}{V_2} [\ 5s\ ] \frac{K_{HM}\ (nl)}{Q(nl,\ \lambda)} \qquad (D.4)$$

La détermination du taux de réaction effectif se ramène donc à la mesure du rapport des courants I_2^t et ΔI^+ et de la fraction de puissance P_{Ar} du laser de pompe.

D.II.2 - <u>Ionisation Penning atomique</u>

En suivant le schéma développé dans le paragraphe précédent, le courant collisionnel Rb^+, $i_1(nl)$, dû à l'ionisation Penning

$$Rb(nl) + Rb(5p) \rightarrow Rb^+ + Rb + e^-$$

s'écrit :

$$i_1(nl) = e\ V'\ k_{IP}\ (nl)\ [\ 5p\ ]\ [nl] \qquad (D.5)$$

où V' est le volume de réaction, défini à l'Appendice I, et $k_{IP}(nl)$ le taux de réaction.

Le courant d'ions i_ν (nl, λ_i) associé à la photoionisation de l'état nl par le laser à la longueur d'onde λ_i est égal à :

$$i_\nu \ (nl \ \ \lambda_i) = e \ V_{\lambda_i} \frac{P_i}{S_i} \frac{\lambda_i}{hc} \sigma \ (nl, \lambda_i) \ [nl] \qquad (D.6)$$

où

V_{λ_i} est le volume de photoionisation (cf. Annexe I)

σ (nl, λ_i), la section efficace de photoionisation

$P_i \ \lambda_i/hcS_i$, le flux de photons incidents.

Le courant total d'ions Rb^+ mesuré $I_1{}^t$ est la somme des courants partiels, associés à chacun de ces mécanismes, pour chaque niveau peuplé, directement ou par cascade radiative, et pour chaque longueur d'onde de photoionisation.

$$I_1 = \sum_{n'l' > 5d} i_1(n'l')$$

$$I_1 = e \ [nl] \ \ V' \ [5p] \sum_{n'l' > 5d} \left| k_{IP} \ (n'l') \ \frac{[n'l']}{[nl]} \right| \qquad (D.7)$$

$$I_\nu = \sum_{i,n'l'} i_\nu \ (nl, \lambda_i)$$

$$I_\nu = e \ [nl] \sum_{i,n'l'} \left| \sigma \ (n'l',\lambda_i) \ \frac{P_i}{S_i} \frac{\lambda_i}{hc} \frac{[n'l']}{[nl]} \ V_{\lambda_i} \right| \qquad (D.8)$$

$$I_1^t = I_1 + I_\nu \qquad (D.9)$$

La première somme (D.7) porte sur l'ensemble des niveaux peuplés d'énergie supérieure à celle du niveau 5d. Celui-ci est en effet le premier à avoir une énergie supérieure au seuil de la réaction. La seconde somme (D.8) porte sur l'ensemble des niveaux pouvant être photoionisés à la longueur d'onde λ_i (cf. figure 18).

En introduisant les taux de réaction effectifs K_{IP}(nl) et les sections efficaces de photoionisation effectives Q(nl,λ_i) définis par :

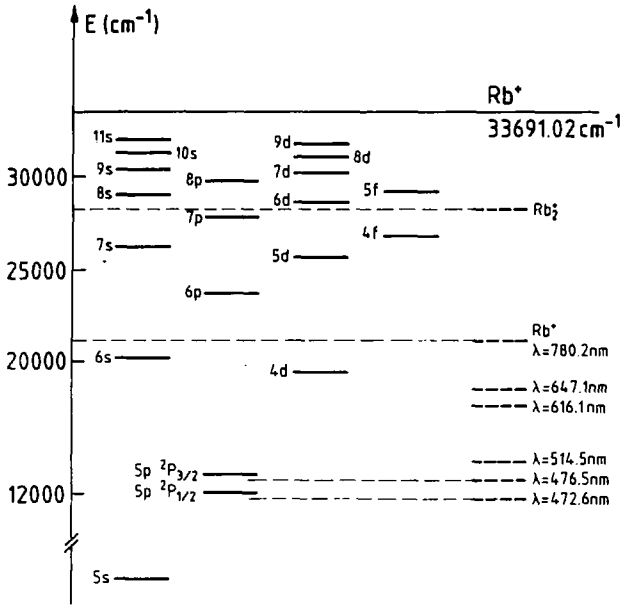


Figure 18 - Position relative des seuils de photoionisation associés aux différentes longueurs d'onde utilisées.

$$K_{IP}(nl) = \sum_{n'l' > 5d} k_{IP}(n'l') \frac{[n'l']}{[nl]} \qquad (D.10)$$

$$Q(nl,\lambda_i) = \sum_{n'l' > seuil} \sigma(n'l',\lambda_i) \frac{[n'l']}{[nl]} \qquad (D.11)$$

Les expressions précédentes (D.7), (D.8) et (D.9) se réduisent à :

$$I_1^t(nl) = e\,[nl]\,K_{IP}(nl)\,[5p]\,V' + \sum_{i=1,2} \frac{P_i}{S_i}\frac{\lambda_i}{hc}\,Q(nl,\lambda_i)\,V_{\lambda_i} \qquad (D.12)$$

(avec λ_1 = 780 nm et λ_2 la longueur d'onde d'excitation de l'état nl).

En combinant cette équation avec l'expression (C.21) donnant la concentration [nl], $K_{IP}(nl)$ s'écrit :

$$K_{IP}(nl) = \frac{I_1^t(nl)}{\Delta I^+}\frac{V_2}{V'}\,Q(nl,\lambda_{Ar})\,\frac{P_{Ar}}{S_{Ar}}\frac{\lambda}{hc} - \sum_{i=1,2}\frac{P_i}{S_i}\frac{\lambda_i}{hc}\,Q(nl,\lambda_i)\,\frac{V_{\lambda_i}}{V'} \times \frac{1}{[5p]} \qquad (D.13)$$

Pour obtenir la valeur de $K_{IP}(nl)$, il suffit de mesurer en valeur relative les courants $I_1^t(nl)$ et ΔI^+ (associé à la photoionisation additionnelle par le laser de pompe) en utilisant la méthode de modulation décrite au paragraphe C.IV.3. La mesure des puissances laser est réalisée selon la procédure donnée au paragraphe B.IV.1. La concentration [5p] est obtenue par photoionisation (Chapitre C.III).

D.III - ANALYSE DES SIGNAUX IONIQUES EN FONCTION DES PUISSSANCES LASER

D.III.1 - Méthode expérimentale

L'analyse des signaux ioniques en fonction des puissances laser permet d'obtenir des informations sur les réactions produisant les ions observés. Pour déterminer ces dépendances l'expérience est conduite de la façon suivante :

La puissance d'un des lasers est maintenue constante pendant que l'autre est modulée. Cette modulation est obtenue au moyen d'une roue tournante où sont fixées les densités optiques de valeurs croissantes. L'analyseur multicanal est déclenché de façon synchrone et enregistre à chaque passage l'ensemble de la courbe de variation. Par cette méthode de mesure rapide, on minimise l'influence des fluctuations lentes du système provenant essentiellement de la dérive en fréquence des lasers excitateurs. L'accumulation sur un grand nombre de cycles moyenne les fluctuations rapides des signaux ioniques (ces variations rapides sont liées essentiellement à la compétition entre modes dans la largeur spectrale des lasers à colorant non asservis).

Les facteurs d'atténuation des différentes densités sont obtenus en enregistrant de façon identique les variations de puissance du faisceau laser à la sortie du modulateur.

D.III.2 - Résultats préliminaires

On montre tout d'abord que le signal de photoionisation de l'état 5p $^2P_{3/2}$ par le laser Ar^+ (λ = 476,5 nm) varie linéairement en fonction de la puissance infrarouge ; la concentration atomique dans l'état 5p est proportionnelle à la puissance excitatrice : $[5p] \sim P_1$.

Une analyse de la fluorescence issue de l'état nl pompé montre de la même façon que la population de cet état très excité est proportionnelle à chacune des puissances laser : $[nl] \sim P_1 P_2$.

D.III.3 - Analyse des courants ioniques

La figure 19 montre la variation du signal Rb_2^+ en fonction de chacune des puissances P_1 et P_2. L'exemple donné correspond à l'excitation du niveau 7d. Les dépendances obtenues sont parfaitement linéaires. Ceci est en accord avec la réaction proposée (cf. formule (D.1)).

Les variations du signal Rb^+ observées (figure 19) sont constituées d'une partie linéaire et d'une partie quadratique conformément aux réactions annoncées (cf. formules (D.7), (D.8) et (D.9)) :

Réaction	Dépendance du courant ionique produit par rapport à la puissance	
	P_1	P_2
$Rb(5p) + Rb(nl) \rightarrow Rb^+ + Rb + e^-$	Q	L
$Rb(nl) + h\nu_1(I.R.) \rightarrow Rb^+ + e^-$	Q	L
$Rb(nl) + h\nu_2(vis.) \rightarrow Rb^+ + e^-$	L	Q

(Q et L indiquent respectivement une dépendance quadratique ou linéaire).

Ainsi, le courant total d'ions Rb^+ s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} I_1^t &= L_1 + Q_1 \qquad (P_2 = Cte) \\ &= L_2 + Q_2 \qquad (P_1 = Cte) \end{aligned} \qquad (D.14)$$

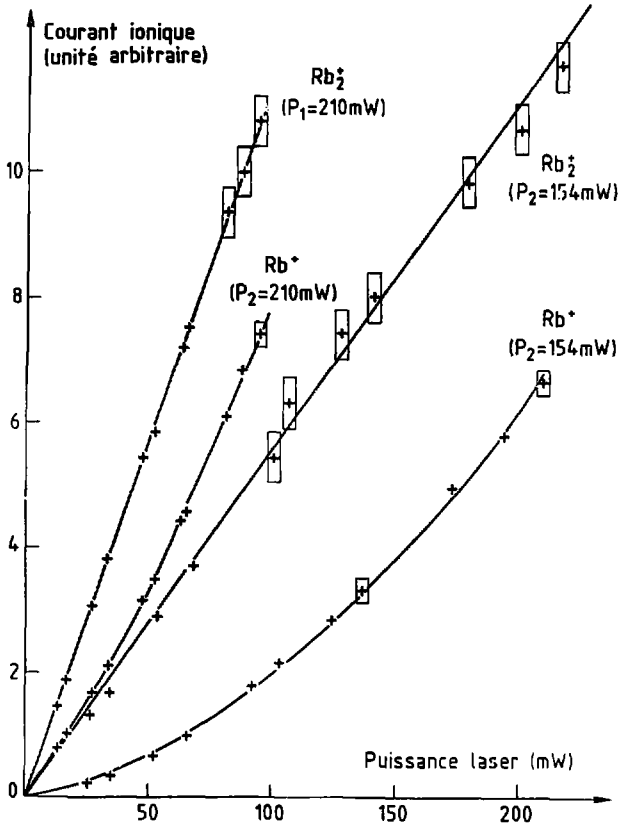


Figure 19 - Variation des courants ioniques $I_1(Rb^+)$ et $I_2(Rb_2^+)$ avec la puissance d'un des lasers, P_1 ou P_2, la puissance de l'autre étant maintenue constante respectivement à 210 mW et 154 mW. Niveau excité : 7d $^2D_{5/2}$.

Les rapports des parties quadratique Q_i et linéaire L_i s'expriment en fonction des sections efficaces de photoionisation et des taux de réaction effectifs à partir de la relation (D.12) :

$$\frac{Q_1}{L_1} = \frac{L_2}{Q_2} = \frac{P_1}{P_2}\,\frac{S_2}{S_1}\,\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\,\frac{Q(nl\ ,\ \lambda_1)}{Q(nl,\ \lambda_2)}\,\frac{V_{\lambda_1}}{V_{\lambda_2}} + K_{IP}(nl)\,[\,5p\,]\,\frac{S_2}{P_2}\,\frac{hc}{Q(nl,\ \ _2)\ \ _2}\,\frac{V'}{V\ \ _2} \qquad (D.15)$$

Les valeurs de L_i et Q_i sont extraites de chaque enregistrement par un calcul de moindres carrés. Le calcul est effectué indépendamment sur chacune des courbes. On vérifie ensuite que l'égalité $Q_1/L_1 = L_2/Q_2$ est bien satisfaite. Ceci montre que les réactions invoquées expliquent bien le courant Rb^+ observé.

Une valeur du taux de réaction $K_{IP}(nl)$ est obtenue par la formule (D.15). Cette seconde méthode de détermination de $K_{IP}(nl)$ ne nécessite de mesurer que le rapport Q_i/L_i et la concentration [5p].

D.III.4 - Commentaires sur les méthodes de détermination des $K_i(nl)$

Les taux d'ionisation déterminés par les méthodes précédentes sont directement liés aux sections efficaces de photoionisation. La qualité atteinte dans les calculs de ces paramètres / 46,47 / donne la précision maximale pouvant être atteinte. L'utilisation de la photoionisation pour calibrer les courants ioniques simplifie considérablement l'étude. Dans les relations (D.4), (D.13) et (D.15) on observe que seules les concentrations [5p] ou [5s] doivent être connues en valeur absolue.

La concentration [5p] est un paramètre essentiel dans notre étude. La mesure in situ présentée au paragraphe C.IV.2 donne cette valeur avec précision sans avoir à considérer les mécanismes complexes d'excitation.

Nous disposons de deux méthodes indépendantes pour mesurer les taux de réaction effectifs $K_{IP}(nl)$. La première nécessite la mesure du courant d'ionisation supplémentaire, produit par le laser Ar^+, et celle du courant total $I_1{}^t$. La seconde utilise le rapport des parties quadratiques et linéaires (Q/L) du courant Rb^+ en fonction des puissances laser.

Les deux méthodes sont utiles pour confirmer les résultats obtenus. Les contributions collisionnelles et de photoionisation dans le courant Rb^+ doivent être séparées, or il est toujours délicat d'obtenir une bonne précision sur la différence de deux nombres du même ordre de grandeur.

Dans la première méthode, l'effet de la photoionisation est calculé à partir du courant d'ions produit par le faisceau supplémentaire Ar^+. Pour la seconde détermination, cet effet est apprécié à partir de la partie linéaire du courant Rb^+ (P_1 = Cste) qui représente uniquement la photoionisation par le laser visible. Le fait d'obtenir des taux de réaction identiques par ces deux méthodes montre que le système est bien compris. C'est une preuve supplémentaire de la validité des réactions proposées. La première méthode est plus précise (§ D.I.2). Elle a généralement été retenue pour effectuer les mesures.

D.IV - ÉTUDE EN FONCTION DE LA PRESSION

L'étude de l'évolution des courants ioniques en fonction de la pression de rubidium dans la cellule met en évidence de façon définitive les réactions de collision. Ce test est fondamental dans le cas des ions Rb^+. L'ionisation Penning et la photoionisation par le laser infrarouge présentent des dépendances identiques en fonction des puissances lasers et ne peuvent être séparées au cours de l'étude précédente que par un calcul.

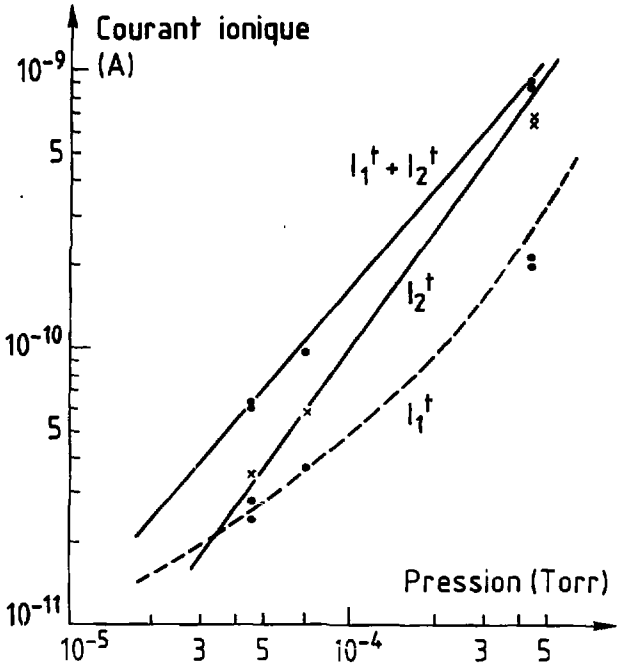


Figure 20 - Courants d'ions collisionnels Rb^+ et Rb_2^+ en fonction de la pression pour des puissances lasers constantes.

$I_1(Rb^+)$ varie comme le produit [8s] [5p] ----

I_2^t (Rb_2^+) varie comme le produit [8s] [5s] ——

La gamme de pression accessible par variation de la température du réservoir de Rb est de 5.10^{-5} Torr à 10^{-3} Torr. L'expérience est relativement délicate : Il faut attendre entre chaque point de mesure que l'équilibre thermodynamique soit atteint sans que les autres paramètres du système (puissance et accord en fréquence des lasers) soient modifiés.

Pour chaque pression, les courants Rb^+ et Rb_2^+ sont mesurés et le courant purement collisionnel I_1 est déduit. La figure 20 donne les variations de I_1 et I_2^t en fonction de la pression pour l'excitation du niveau 8s → $^2S_{1/2}$. Deux courbes sont superposées aux points expérimentaux. La plus basse représente la variation du courant Rb^+ en accord avec la réaction d'ionisation Penning. Cette variation est celle du produit [8s] [5p] calculée à partir des données du Chapitre C.IV. La seconde courbe tracée est l'évolution du courant Rb_2^+ déduite de la réaction d'ionisation associative (proportionnel au produit [8s] [5s]). Les variations observés sont aussi bien interprétées. Le comportement du courant I_1 prouve l'origine collisionnelle des ions formés.

Des mesures similaires sur les autres niveaux excités, conduisent au même résultat. En conclusion de ces analyses, l'existence des réactions d'ionisation associative Hornbeck-Molnar et Penning atomique est clairement prouvée. Ces réactions produisent, dans nos conditions expérimentales, des courants ioniques du même ordre que ceux induits par la photoionisation.

D.V - AUTRES MÉCANISMES D'IONISATION

Les réactions d'ionisation d'atomes ou de molécules sont nombreuses et variées. Une grande attention doit être portée sur l'ensemble de ces voies ioniques qui peuvent contribuer au signal observé. Les variations des courants Rb^+ et Rb_2^+ en fonction des puissances laser (Chapitre D.III) indiquent que certaines réactions sont bien négligeables dans nos conditions expérimentales.

Quand la réaction d'ionisation Hornbeck-Molnar est possible (nl > 6d) la production d'ions Rb_2^+ est parfaitement linéaire en fonction de P_1 et P_2. Les réactions produisant un courant ionique avec une dépendance quadratique suivant l'un ou l'autre de ces paramètres ne sont pas observées ; par exemple l'ionisation Penning associative entre deux états excités :

$$Rb(5p) + Rb(nl) \xrightarrow{k_{IA}} Rb_2^+ + e^-$$

ou

$$Rb(nl) + Rb(nl) \xrightarrow{k_{nl}} Rb_2^+ + e^-$$

En supposant que la linéarité observée soit meilleure que 10 %, on obtient une valeur maximale des taux de réactions : $k_{IA} < 2.10^{-9}\ cm^3.s^{-1}$ et $k_{nl} < 2.10^{-7}\ cm^3.s^{-1}$.

La linéarité observée permet aussi d'écarter la réaction de photodissociation de l'ion Rb_2^+ :

$$Rb_2^+ + h\nu \rightarrow Rb^+ + Rb$$

La limite supérieure calculée de la section efficace est $5.10^{-17}\ cm^2$ (ce qui n'est pas en contradiction avec la valeur de la section efficace de photodissociation estimée par G. Bearman et J.J. Leventhal / 50 / pour Na_2^+ : $\sim 10^{-17}\ cm^2$).

L'analyse du courant Rb^+ écarte la réaction d'ionisation Penning atomique entre deux états excités :

$$Rb(nl) + Rb(n'l') \rightarrow Rb^+ + Rb + e^-$$

Cette réaction donne une dépendance quadratique de la production d'ions en fonction des deux puissances laser P_1 et P_2. La valeur supérieure du taux de réaction est estimée à $10^{-7}\ cm^2.s^{-1}$.

De même la réaction de formation de paire d'ions

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+ + Rb^-$$

présente une production d'ions linéaire vis-à-vis de P_1 et P_2. Le taux maximum estimé est 8.10^{-12} $cm^3.s^{-1}$.

Des tests expérimentaux supplémentaires sont effectués pour vérifier que d'autres réactions sont également négligeables : les deux lasers étant désaccordés, aucun ion n'est observable. Ceci signifie que la photoionisation à deux photons de la molécule Rb_2 n'intervient pas :

$$Rb_2 + h\nu_1 + h\nu_2 \rightarrow Rb_2^+$$

$$Rb_2 + 2\ h\nu_i \rightarrow Rb_2^+$$

Un très faible courant d'ions (de trois ordres de grandeur inférieur au courant total $(I_1^t + I_2^t)$ est mis en évidence quand seul le laser infrarouge est accordé à la résonance. Ceci a pu être interprété et les réactions mises en jeu ont été analysées (cf. Chapitre G). Ce courant est trop faible pour perturber les mesures relatives à l'ionisation Penning atomique et l'ionisation associative qui sont dominantes.

L'ionisation Penning atomique (Rb(nl) + Rb(5p)) et la photoionisation par les lasers excitateurs (Rb(nl) + $h\nu_i$) produisent des électrons rapides d'énergie comprise entre 0,6 et 2 eV. Ces électrons peuvent induire l'ionisation des atomes très excités :

$$Rb(nl) + e^- \ (0,6 < \varepsilon < 2\ eV) \rightarrow Rb^+ + 2\ e^-$$

La section efficace de ce processus est calculée par la théorie de I.C. Percival / 36 /. Pour l'état 8s et un électron d'énergie 1,5 eV, la section efficace est de 3.10^{-14} cm^2. Cet ordre de grandeur est en accord avec les valeurs publiées par P.G. Cardinal et R.M. Measures / 51 / pour le sodium. Le courant ionique estimé à partir de cette valeur est 1 000 fois plus faible que le courant total normalement mesuré au cours de l'expérience.

Les réactions précédemment citées ne contribuent pas de façon significative aux courants ioniques Rb^+ et Rb_2^+. Seules l'ionisation Penning atomique et l'ionisation Hornbeck-Molnar associative sont observées. L'ionisation associative de type Penning ou Hornbeck-Molnar entre deux états excités :

$$Rb(nl) + Rb(5p) \rightarrow Rb_2^+ + e^-$$

a aussi été mise en évidence par pompage des états 5d et 7s (Penning) ou à partir des états 4d et 6s (H.M.). L'énergie de ces niveaux est inférieure au seuil de la réaction Hornbeck-Molnar associative . Le courant Rb_2^+ alors détecté est au moins 25 fois plus faible que le courant d'ions atomiques Rb^+. (cf. Chapitre F).

Enfin, la réaction de formation d'une paire d'ions $Rb^+ + Rb^-$ est pour la première fois mise en évidence par l'observation directe des ions Rb^- (Chapitre H). Sa contribution à la formation des ions Rb^+ observés a ainsi pu être définitivement écartée.

CHAPITRE E

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION THEORIQUE POUR LA REACTION D'IONISATION ASSOCIATIVE HORNBECK-MOLNAR

E.I - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'ionisation collisionnelle Hornbeck-Molnar est étudiée pour l'ensemble des niveaux accessibles par la double excitation laser utilisée, c'est-à-dire pour tous les états s et d compris entre le 6d et le 11s. La mesure des taux de réaction est identique pour chacun des niveaux nd $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$.

Les taux de réaction effectifs $K_{HM}(nl)$ obtenus sont reportés dans le tableau VI. A partir de ces valeurs, il est possible de parvenir aux taux de réaction individuels de chaque configuration nl étudiée.

Le niveau le plus bas, pour lequel des ions Rb_2^+ sont observés, est le 6d. Ceci est en accord avec la limite énergétique déduite de la courbe de potentiel Rb_2^+ calculée par A. Valance / 52 /. Le seuil indiqué figure 18 correspond à la position énergétique du fond du puits de potentiel. Pour ce niveau 6d, le taux de réaction effectif est donc égal au taux de réaction individuel.

Les coefficients individuels associés aux états d'énergie supérieure sont déduits en inversant le système (D.10). Mais il faut pour cela connaître les taux effectifs pour l'ensemble des niveaux s p d et f et notre expérience ne peut fournir d'information que sur les niveaux s et d.

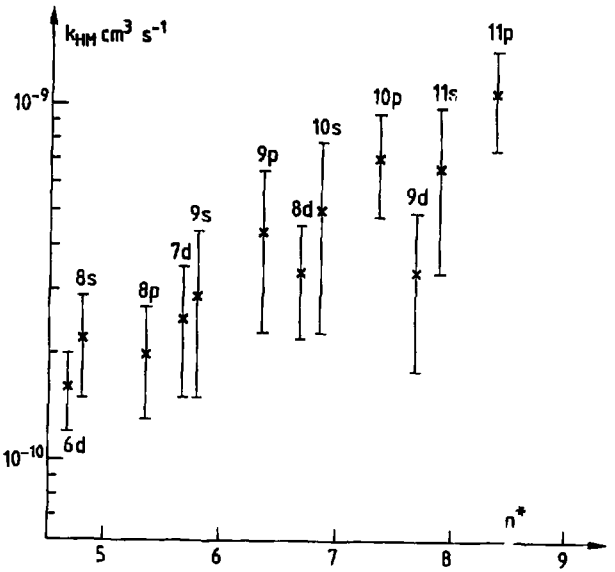


Figure 21 - Taux de réaction $k_{HM}(nl)$ en fonction du nombre quantique principal effectif n*.

Les valeurs associées aux états p sont celles publiées par A.N. Klyncharev que nous avons corrigées de l'influence des cascades radiatives.

TABLEAU VI - Taux de réaction effectifs $K_{HM}(nl)$ et individuels $k_{HM}(nl)$ d'ionisation associative Hornbeck-Molnar. Les mesures de $K_{HM}(np)$ sont données par A.N. Klucharev et al. / 53 /.

	6d	8s	8s	7d	9s	9p	8d	10s	1 p	9d	11s	11p
$K_{HM}10^{-10}cm^3s^{-1}$	1.6±0.4	2.2±0.7	3 ±0.7	2.9±1.0	4.7±1.9	6.1±2.1	3.8±1.2	8.0±3.2	9.4±2.3	3.9±1.6	10.0±3.7	14 ±3.4
$k_{HM}10^{-10}cm^3s^{-1}$	1.6±0.4	2.2±0.7	2.0±0.7	2.5±1.0	2.9±1.9	4.4±2.1	3.4±1.2	5.1±3.2	7.2±2.3	3.4±1.6	6.7±3.7	11.1±3.4

A.N. Klucharev et al. / 53 / nous apportent l'information nécessaire pour les états p : Dans leur expérience, ils photoexcitent à l'aide d'une lampe U.V. à xénon les états de la série p à partir de l'état fondamental et le courant d'ions Rb_2^+ collisionnel est mesuré. Ces auteurs ne corrigent pas les taux de réaction obtenus de l'influence des cascades radiatives. Ces taux sont donc considérés dans notre calcul comme des taux effectifs. Les valeurs publiées par A.N. Klucharev et al. (états p) et les nôtres (états s et d) sont tout à fait cohérentes (Tableau VI).

Cet ensemble permet donc d'extraire les coefficients individuels $k_{HM}(nl)$ pour les états s, p et d (Tableau VI). Le système (D.10) est résolu en supposant que les taux de réaction pour les états f, g, ..., peu peuplés, sont égaux à celui du niveau d le plus voisin. On observe que le taux de réaction augmente avec l'énergie du niveau (figure 21) (i.e. avec le nombre quantique principal effectif $n^* = (2E_{nl})^{-1/2}$).

E.II - PRÉCISION DE LA MESURE

Les incertitudes indiquées (Tableau VI et figure 21) représentent la dispersion des mesures. Elles sont donc significatives de l'erreur commise sur les variations des taux de réaction d'un niveau à l'autre.

L'erreur sur la valeur absolue de la mesure est estimée en analysant l'influence de chacun des paramètres sur la détermination de $k_{HM}(nl)$. Certains de ces paramètres sont les résultats de calculs théoriques : ce sont les sections efficaces de photoionisation et, dans une moindre mesure, les coefficients d'Einstein puisque l'on dispose de données expérimentales sur les durées de vie des niveaux.

Les valeurs des sections efficaces de photoionisation sont bien connues : les deux calculs théoriques disponibles / 46,

47 / donnent un ensemble complet de valeurs en bon accord pour tous les niveaux étudiés. Il se compare aussi favorablement avec les données expérimentales existantes / 48, 54/ (ces comparaisons peuvent être faites sur d'autres alcalins pour vérifier la validité des calculs). L'incertitude estimée sur chaque section efficace de photoionisation est de 10 %. L'erreur induite sur le résultat final est du même ordre.

L'influence des valeurs des coefficients d'Einstein a été testée de la façon suivante : Deux valeurs de $k_{HM}(6d)$ sont calculées à partir des données de F. Gounand / 30 / et celles de A. Lindgard et S.E. Nielsen / 32 /. Les durées de vie totales, calculées par ces auteurs, diffèrent de 30 %. L'écart relatif induit sur $k_{HM}(6d)$ est seulement de 5 %. Ceci donne l'ordre de grandeur de l'influence de ces paramètres.

La détermination de K_{HM} nécessite la connaissance des rapports des volumes V/V_2. Les paramètres géométriques sont estimés à partir du modèle développé dans l'Appendice I et peuvent induire une erreur importante sur le résultat. Différents calculs sont réalisés en modifiant notablement les largeurs des distributions gaussiennes considérées. Ils donnent une contribution des paramètres géométriques à l'incertitude relative d'environ 20 %.

Les mesures des puissances laser sont effectuées avec une précision de 5 %. Cette erreur se reporte entièrement sur K_{HM}. Une incertitude de 10 % est estimée sur la détermination de la concentration [5s] à partir des températures du pot et de la cellule. La mesure du rapport des courants $I_2^t/\Delta I^+$ induit une erreur du même ordre sur les mesures associées aux niveaux bas. L'incertitude sur ce rapport augmente notablement (jusqu'à 20 %) quand ΔI^+ devient trop faible devant I_2^t (cf. § C.IV.3.b).

Cette analyse systématique des sources d'erreur possibles donne une incertitude relative sur les valeurs de $k_{HM}(nl)$ de l'ordre de 50 %.

E.III - PRÉSENTATION DES MODÈLES THÉORIQUES EXISTANTS

Différentes approches théoriques existent pour interpréter l'ionisation collisionnelle associative.

Une première approche a été proposée par S.E. Nielsen et R.E. Berry (1971) / 55 / et reprise par H. Nakamura / 56 / (1972). Ce modèle considère les courbes de potentiel adiabatique du système $A^* + A$ (figure 22). L'ionisation est induite par un couplage "vibronique" dans la région où le potentiel est répulsif (donc à courtes distances interatomiques). Dans cette hypothèse l'électron excité transfère une partie de son énergie aux noyaux sous forme d'excitation vibrationnelle. Ce modèle conduit à des sections efficaces faibles ($\sim 10^{-18}$ cm^2) qui ne rendent pas compte des observations expérimentales. Ce processus d'ionisation apporte une contribution négligeable à la section efficace.

Un second type d'interprétation a été proposé par J.S. Cohen en 1976 / 20 / pour l'étude de la réaction :

$$He^* \ (n = 3, 4) + He \rightarrow He_2^+ + e^-$$

Il réalise un calcul précis des courbes de potentiel adiabatique afin de suivre l'évolution du système au cours de la collision. Des transitions (figure 22) sont possibles entre les états moléculaires aux différents points de croisement diabatiques. L'ionisation se produit quand, en suivant une des courbes répulsives, on pénètre dans le continuum (limité par la courbe $He_2^+ \ ^2\Sigma_u^+$) de l'ion moléculaire.. J.S. Cohen fait alors l'hypothèse que la probabilité d'ionisation est égale à 1 dès que le système atteint le continuum. Ceci suppose que la largeur d'autoionisation de l'état moléculaire couplé avec le continuum est très grande. Les sections efficaces obtenues sont beaucoup plus fortes que dans le cas précédent ($\sigma \sim 10^{-16}$ cm^2), en accord avec les observations expérimentales / 15, 16 /.

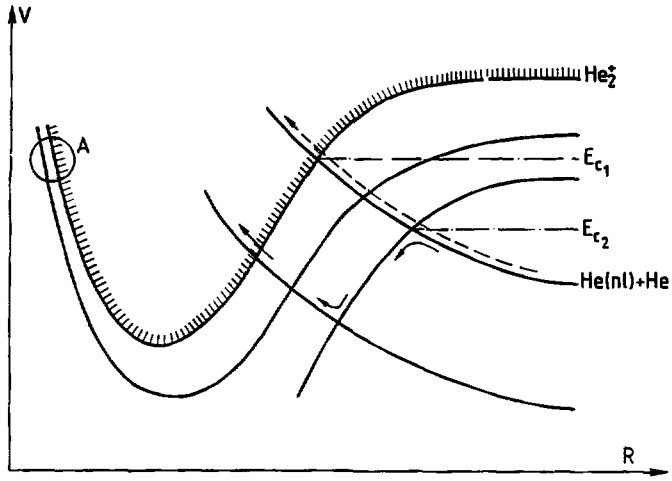


Figure 22 - Représentation schématique du mécanisme d'ionisation associative selon le modèle de J.S. Cohen.

---- voie diabatique directe (ouverte si $E > E_{C_1}$)

—— voie diabatique indirecte (ouverte si $E < E_{C_1}$).

Le cercle A localise les transitions induites par le couplage vibronique selon le modèle de S.E. Nielsen et R.E. Berry.

Ce modèle a été repris par S. Runge et étendu au cas de l'ionisation associative à partir de l'état excité 5p de He / 57, 58 / pour l'interprétation d'une expérience en faisceaux croisés. La variation de la section efficace en fonction de l'énergie relative des particules (0,01 à 0,2 eV) est mesurée. Elle présente des structures bien expliquées dans le cadre de ce modèle théorique : Lors d'une collision à haute énergie ($E > E_{c_1}$) l'ionisation se produit en suivant diabatiquement la courbe de potentiel purement répulsive (figure 22). A basse énergie ($E < E_{c_1}$) cette voie est fermée et l'ionisation est seulement possible par l'intermédiaire des couplages entre les courbes attractives et répulsives. L'ouverture et la fermeture des différentes voies possibles, en fonction de l'énergie des atomes incidents conduisent aux structures observées.

Une autre approche plus récente (1980) a été développée par R.K. Janev et A.A. Mihajlov / 59, 60, 22 / pour les collisions entre atomes alcalins :

$$A(nl) + A \rightarrow A_2^+ + e^-$$

Ces auteurs se limitent aux cas où l'électron excité est dans un état de Rydberg. Le rayon classique associé à ces états est alors grand devant la distance interatomique de l'ion formé (pour l'ion Rb_2^+ cette distance est de 7.5 a.u. / 52 /). Ceci permet de considérer le système sour la forme coeur ionique (Rb_2^+) plus électron. Les courbes de potentiel associées à de tels états ne peuvent être calculées de façon exacte car un trop grand nombre de configurations doivent être prises en compte. R.K. Janev et A.A. Mihajlov font alors l'approximation que ces courbes de potentiel sont parallèles à celles associées à l'ion moléculaire Rb_2^+. Elles sont simplement obtenues par translation des courbes ioniques, d'une quantité égale à l'énergie de liaison E(nl) de l'électron de Rydberg.

Dans ce calcul, contrairement au modèle précédent, toutes les transitions possibles entre les différentes courbes de poten-

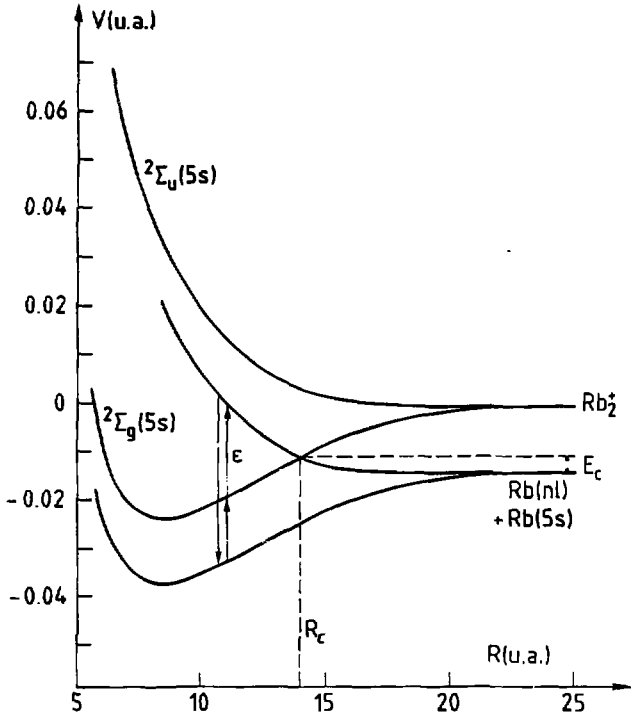


Figure 23 - Représentation schématique du mécanisme d'ionisation associative Hornbeck-Molnar selon le modèle de R.K. Janev / 59 /.

tiel moléculaires avant l'ionisation sont négligées. Par contre, le calcul de la probabilité d'ionisation est largement développé. Le mécanisme d'ionisation proposé est le suivant (figure 23) : Le système a une probabilité égale à 1/2 de suivre la courbe répulsive. En suivant cette voie il pénètre dans le continuum au point R_C. Pour des distances interatomiques inférieures à R_C l'ionisation est possible. L'interaction coulombienne entre l'électron de Rydberg (1) et l'électron interne (2) fortement lié à la molécule (terme en $1/r_{12}$ dans l'hamiltonien) induit une transition entre les états du coeur ionique ($^2\Sigma_u \rightarrow {}^2\Sigma_g$) et simultanément l'électron extérieur est éjecté. Celui-ci emporte l'énergie résiduelle $\Delta\varepsilon$ égale à la différence d'énergie entre les états du coeur moins son énergie de liaison. Le processus est résonnant.

Une seconde hypothèse limite l'utilisation de ce modèle aux cas des états excités d'énergie élevée. La probabilité d'ionisation tout le long du parcours dans le continuum est supposée être faible ($P(R) \ll 1$) (contrairement à l'hypothèse de J.S. Cohen dans le cas des niveaux faiblement excités de He). Ceci évite d'introduire la notion de facteur de survie (*) (cf. § F.III.2). Cette condition rend le calcul du taux de réaction entièrement analytique.

Cette théorie a été appliquée à la réaction que nous considérons / 22 /. Les résultats bruts du modèle sont un ordre de grandeur supérieur aux valeurs expérimentales. La validité des approximations utilisées est discutée au paragraphe E.III.3.

(*) Le facteur de survie est égal à la probabilité $P_S(R)$ de non-ionisation du système le long du parcours effectué pour atteindre une distance R donnée. La probabilité d'ionisation en ce point $P(R)$ est alors donnée par la probabilité d'autoionisation $P_{AI}(R)$ multipliée par $P_S(R)$. Si $P_{AI}(R)$ reste toujours faible, P_S est toujours proche de 1.

Avant de terminer cette revue des modèles traitant de l'ionisation associative Hornbeck-Molnar, il faut citer le calcul de S. Nielsen et J. Dahler (1979) / 6 / pour l'interprétation de l'expérience de G. Ringer et W.R. Gentry / 62 /. Ces études portent sur la réaction :

$$NO^* + O \rightarrow NO^+ + e^-$$

Seuls les premiers états excités de NO sont considérés. Dans leur interprétation théorique S. Nielsen et J. Dahler utilisent les principes de base développés par J.S. Cohen : les courbes de potentiel pour l'ensemble des niveaux de basse énergie de la molécule NO^* sont calculées et l'évolution du système, avant l'ionisation, le long de ce réseau de courbes de potentiel est analysée. Mais ces auteurs améliorent le modèle en calculant les probabilités d'ionisation, en terme de largeurs d'autoionisation paramétrées, pour chaque voie pénétrant dans le continuum. Cette étude présente donc une analyse très complète du phénomène. Ceci n'est réalisable que pour les états faiblement excités où l'ensemble des courbes de potentiel et des couplages entre les différents états moléculaires sont calculables.

Pour analyser la réaction d'ionisation associative avec des atomes de rubidium très excités nous disposons donc de deux orientations possibles : Elles sont définies par les hypothèses contradictoires des modèles de J.S. Cohen et de R.K. Janev et A.A. Mihajlov :

- Est-il nécessaire de considérer les différentes voies possibles pour atteindre le continuum ?

- La probabilité d'ionisation le long du parcours effectué dans le continuum est-elle forte ou faible ?

Ces question seront discutées dans le paragraphe E.IV.3.

E.IV - ANALYSE DE LA RÉACTION D'IONISATION ASSOCIATIVE

E.IV.1 - Hypothèses du calcul

Un calcul simple est réalisé pour l'ensemble des états excités initiaux étudiés afin de tester la validité des modèles présentés précédemment. Les hypothèses de ce calcul sont les suivantes :

- Les courbes de potentiel Rb(nl) + Rb(5s) sont supposées comme dans le modèle de Janev, parallèles à celles de l'ion moléculaire Rb_2^+.
- Le système est supposé suivre la voie répulsive diabatique (avec une probabilité de 1/2).
- Les couplages entre les différentes courbes diabatiques sont négligés.
- La probabilité d'ionisation est égale à 1 dès que l'on atteint le continuum.

Cette dernière condition conduit à calculer le taux de réaction maximal en suivant le chemin défini par les trois premières hypothèses.

- Dans un second calcul, la section efficace d'ionisation associative est supposée s'annuler dès que la voie atomique est ouverte. Ceci est réalisé si, au moment de l'ionisation, l'énergie cinétique des deux noyaux est suffisante pour dissocier l'ion moléculaire formé. Cette condition est vérifiée dans une certaine gamme de distances internucléaires dès que l'énergie cinétique initiale est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron excité.

Cette hypothèse annexe est peu restrictive pour les niveaux les plus bas considérés (nl < 12p) où l'énergie de liaison E_{nl} excède largement l'énergie thermique disponible ($E_{nl} > 4$ kT). Elle doit cependant être discutée pour les niveaux élevés où $E_{nl} \sim$ kT.

E.IV.2 - Calcul du taux de réaction maximal

Considérons un état électronique nl d'énergie de liaison E_{nl}. On trace (figure 24) la courbe de potentiel répulsive de la voie d'entrée $V^*(R)$ (liée asymptotiquement à $R \to \infty$ à la configuration Rb(nl) + Rb(5s)) et celle associée à la voie de sortie $Rb_2^+(^2\Sigma_g)$. Les courbes de potentiel utilisées sont données par le calcul de A. Valance / 52 /. Le point de croisement des deux courbes à une distance internucléaire R_n donne la valeur de l'énergie cinétique minimale (E_{cc}) nécessaire pour atteindre le continuum :

$$E_{cc} = V^+(R_n) - E_{nl} = V^*(R_n) - E_{nl} \qquad (E.1)$$

(l'origine des énergies est choisie à la limite de dissociation de l'ion Rb_2^+ (V^+ ($+\infty$))).

Cette condition définit une vitesse initiale, relative, minimale v_{oc} :

$$E_{cc} = \frac{1}{2}\mu v_{oc}^2 \qquad (E.2)$$

μ est la masse réduite du système.

Soit v_o, la vitesse initiale relative entre les deux atomes. Si $v_o < v_{oc}$ le continuum ne peut être atteint, et la section efficace associée au processus est nulle. Pour $v_o > v_{oc}$ l'ionisation est possible. Cette vitesse seuil décroît quand E_{nl} diminue.

Pour un paramètre d'impact b non nul, le système suit le potentiel effectif V^*_{eff} (figure 24.b). Il est obtenu en addi-

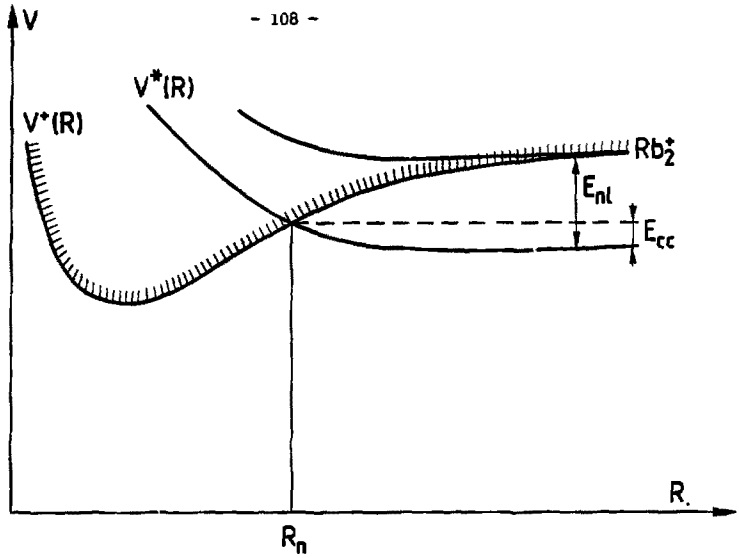


Figure 24.a - Seuil énergétique E_{cc} et distance internucléaire critique R_n de la réaction Hornbeck-Molnar.

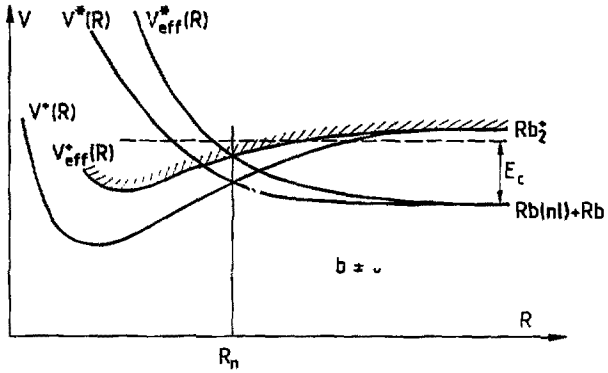


Figure 24.b - Courbes de potentiel effectives pour un paramètre d'impact $b \neq 0$. La distance internucléaire où le système pénètre dans le continuum est toujours R_n.

tionnant au potentiel d'interaction $V^*(R)$, le potentiel centrifuge représentant l'énergie de rotation du système

$$V^*_{eff}(R,b,v_o) = V^*(R) + \frac{\mu\, v_o^{\,2}\, b^2}{2R^2} \qquad (E.3)$$

La vitesse radiale relative $v_b(R)$, au cours de la collision, se déduit de la loi de conservation de l'énergie

$$\frac{1}{2}\,\mu\, v_o^{\,2} = \frac{1}{2}\,\mu\,(v_b(R))^2 + (V^*_{eff}(R,b,v_o) - V^*_{eff}(\infty, b, v_o)) \qquad (E.4)$$

d'où

$$v_b(R) = v_o \left| 1 - \frac{(V^*(R) - V^*(\infty))}{\frac{1}{2}\,\mu\, v_o^{\,2}} - \frac{b^2}{R^2} \right|^{1/2} \qquad (E.5)$$

Le point de plus courte approche (ou point tournant) R_o est atteint lorsque cette vitesse s'annule. Cette condition peut s'écrire :

$$V^*_{eff}(R_o, b, v_o) = \frac{1}{2}\,\mu\, v_o^{\,2} + V^*(\infty) \qquad (E.6)$$

L'ionisation est possible si le point tournant ainsi défini est situé dans le continuum. Pour une collision à paramètre d'impact non nul le continuum est déplacé (figure 24.b). Au moment de l'ionisation le moment cinétique associé aux particules lourdes est conservé. Le terme de potentiel centrifuge est donc le même pour la voie ionique et la voie covalente (figure 24.b) :

$$V^*_{eff}(R) - V^*(R) = V^+_{eff}(R) - V^+(R) \qquad (E.7)$$

La distance internucléaire d'entrée dans le continuum est toujours égale à R_n (point de croisement des potentiels $V^+(R)$ et $V^*(R)$. La condition d'ionisation s'écrit :

$$R_o < R_n \qquad (E.8)$$

Cette relation définit un paramètre d'impact maximal (b_{max}) pour lequel :

$$V^*_{eff}(R_n, b_{max}, v_o) = \frac{1}{2} \mu v_o^2 + V^*(\infty) \qquad (E.9)$$

En résolvant cette équation, l'expression suivante de b_{max} est obtenue :

$$b_{max} = R_n \left| 1 + \frac{V^*_\infty - V^*(R_n)}{\frac{1}{2} \mu v_o^2} \right|^{1/2} \qquad (E.10)$$

A la vitesse initiale relative v_o, la section efficace $\sigma(v_o)$ est

$$\sigma(v_o) = \frac{1}{2} \pi b^2_{max} \qquad (E.11)$$

où le facteur 1/2 est la probabilité de suivre la courbe répulsive.

Le taux de réaction d'ionisation $k^t(nl)$ est obtenu par intégration de $\sigma(v_o)$ sur la distribution des vitesses. La borne inférieure d'intégration est donnée par la relation (E.2).

$$k^t(nl) = \int_{E_{cc}}^{\infty} \sigma(v_o) \rho(v_o, T) v_o dv_o \qquad (E.12)$$

où $M(v_o,T)$ est la distribution de Maxwell des vitesses à la température T (T = 450°K) :

$$M(v_o,T) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\mu v_o^2/2kT} 4\pi v_o^2 \qquad (E.13)$$

Si l'énergie cinétique du système est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron excité la voie d'ionisation Hornbeck-Molnar atomique est possible :

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+ + Rb + e^-$$

L'éventuel effet induit par l'ouverture de cette voie ionique est apprécié par le calcul du taux de réaction $k_{AI}(nl)$ défini par :

$$k_{AI}(nl) = \int_{E_{cc}}^{E_{nl}} \sigma(v_o)\ \rho(v_o,T)\ v_o\ dv_o \qquad (E.14)$$

Cette formule suppose que pour $E < E_{nl}$ l'ionisation sous la forme atomique est certaire. En toute rigueur la séparation des voies atomiques et moléculaires doit être faite en considérant l'énergie cinétique des deux noyaux après l'ionisation selon le schéma définit au paragraphe F.III.2 (figure 42). Cependant la comparaison entre $k^t(nl)$ et $k_{AI}(nl)$ donne l effet maximal induit par l'ouverture de l'ionisation atomique et permet de décider de l'importance du phénomène.

Les valeurs des taux de réaction, déduits de (E.12) et (E.14) sont comparées aux valeurs expérimentales (figure 25). Deux régions distinctes peuvent être considérées : Pour les fortes valeurs du nombre quantique principal effectif ($n^* > 7$) l'accord entre les valeurs calculées et l'expérience est pratiquement réalisée (on note que la différence entre k^t et k_{AI} reste faible). Dans le cas des niveaux de basse énergie, les valeurs calculées sont nettement inférieures aux résultats expérimentaux (jusqu'à deux ordres de grandeur pour le niveau le plus bas considéré (6d)).

E.IV.3 - Discussion des résultats

Ces comparaisons permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Les niveaux de faible énergie ($6d < nl < 9p$) présentent un seuil énergétique de réaction (E_{cc}) supérieur à l'énergie thermique disponible (pour le 6d, $E_{cc} = 5,2$ kT). Seul un petit nombre d'atomes possèdent l'énergie suffisantes pour atteindre le continuum. Le taux de réaction calculé est faible l'ionisation ne peut se produire

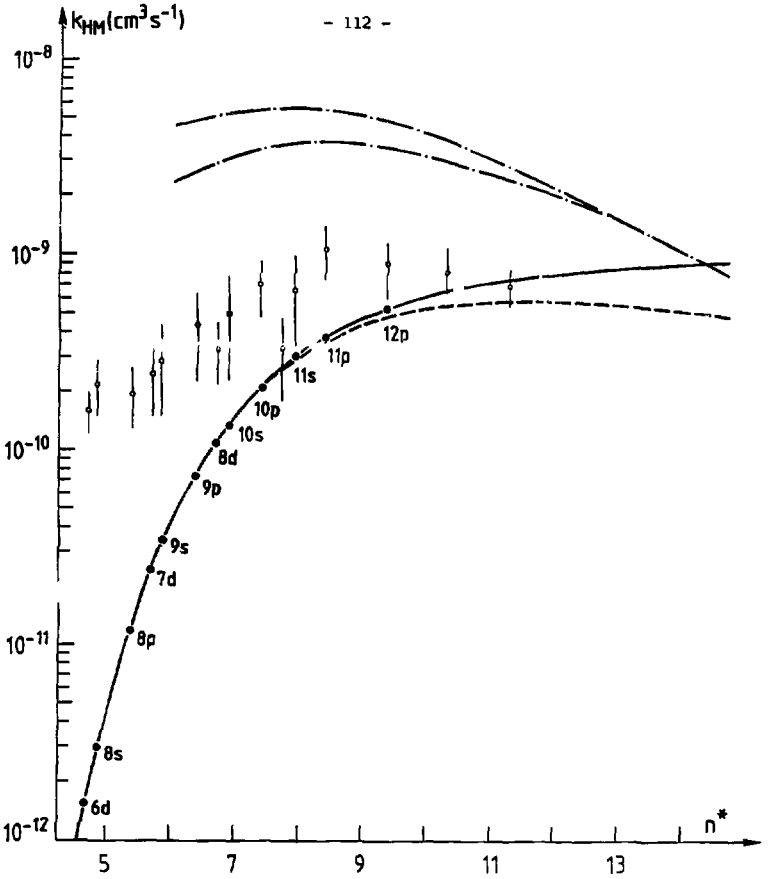


Figure 25 - Variation du taux d'ionisation Hornbeck-Molnar k_{HM} avec le nombre quantique effectif n*.

- ϕ valeurs expérimentales
- —•— taux maximum de réaction k_t
- ---- taux de réaction k_{AI} corrigé des pertes vers la voie atomique
- -.-. théorie de R.K. Janev sans normalisation pour deux valeurs de la polarisabilité
  α = 340 a.u. et α = 265 a.u.

efficacement en suivant diabatiquement la courbe de potentiel répulsive. Pour rendre compte des valeurs mesurées, il est nécessaire de considérer les couplages entre les différentes courbes covalentes afin de trouver une voie ouverte vers le continuum (selon le schéma défini par le modèle de J.S. Cohen et S. Runge).

- Les mesures des taux de réactions associés aux niveaux d'énergie supérieure à celle du 9d sont proches des valeurs calculées. Pour ces niveaux l'énergie cinétique minimale (E_{cc}) devient de l'ordre de l'énergie thermique disponible (pour le 9d E_{cc} = 0,5 kT). Il semble donc que le chemin vers le continuum, défini par les hypothèses du calcul, est bien suivi et que la probabilité d'ionisation est très forte.

Ces conclusions sont supportées par l'étude de S. Runge / 57, 58 /. Il observe un net accroissement de la section efficace d'ionisation associative lorsque l'énergie initiale du système permet une ionisation "directe" en suivant diabatiquement la courbe répulsive. Cette voie est donc prépondérante dès qu'elle est énergétiquement possible. Cette observation est confirmée par son étude théorique.

Récemment J. Boulmer et al. / 63 / ont mesuré les taux de réaction d'ionisation Hornbeck-Molnar pour le sodium :

$$Na(nl) + Na(3s) \rightarrow Na_2^+ + e^-$$

Les valeurs pour l'ensemble des niveaux bas (15 < n < 15) sont très proches du taux maximum de réaction calculé selon une méthode semblable à celle que nous avons utilisée (figure 26). Deux courbes sont données pour les valeurs extrêmes possibles de la température, mal définie, à laquelle l'expérience est réalisée (600°K < T < 1 000°K). Les courbes de potentiel ioniques (Na_2^+) sont calculées selon la méthode asymptotique de E.E. Nikitin et B.M. Smirnov / 64 /. Associée au niveau 6p, l'énergie cinétique minimale pour atteindre le continuum en suivant la voie diabatique

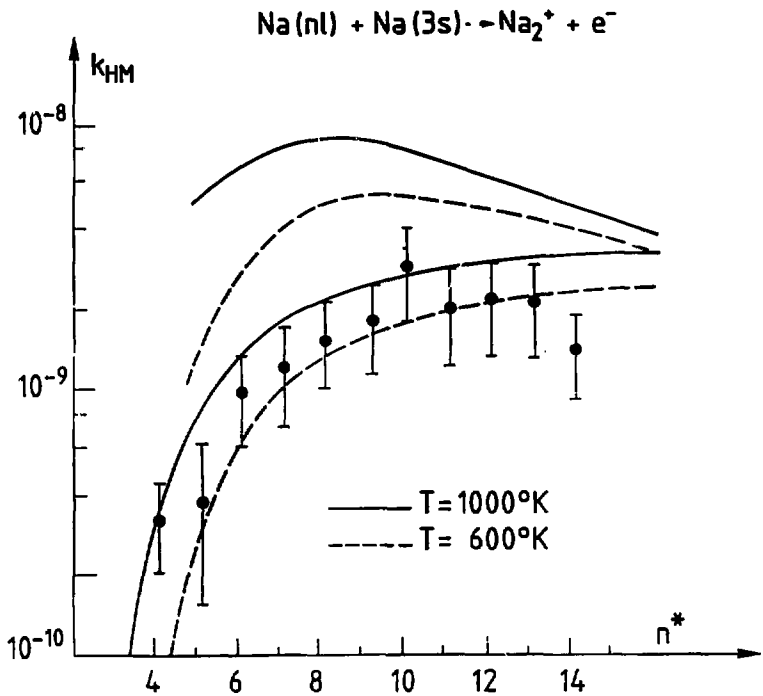


Figure 26 - Taux d'ionisation Hornbeck-Molnar dans le sodium mesurés par J. Boulner et al. / 63 /.

—— taux de réaction maximum k_t à 1 000°K

---- taux de réaction maximum k_t à 600°K.

Les deux courbes supérieures sont le résultat d'un calcul effectué selon le modèle de R.K. Janev et al / 65 /.

est de 1,25 à 2 kT selon la température considérée (en accord avec les seuils calculés à partir des potentiels de A. Valance / 52 /). Les seuils énergétiques pour les niveaux n > 6 sont ainsi nettement plus faibles que pour le rubidium ; la voie d'ionisation directe est ouverte pour une grande partie des atomes même pour les niveaux les plus bas. Le bon accord observé entre les valeurs expérimentales et le taux maximal de réaction calculé confirme nos conclusions obtenues dans le cas du rubidium.

A.A. Mihajlov et R.K. Janev ont appliqué leur modèle au cas du rubidium / 22 / (figure 25). J. Boulmer l'a utilisé sous sa forme originelle pour le sodium / 65 / (figure 26). Les valeurs calculées des taux de réaction sont nettement supérieures à k_T qui est la valeur du taux de réaction obtenue en considérant une probabilité d'ionisation de 1. Le taux d'ionisation utilisé par A.A. Mihajlov et al. est donc très supérieur à 1. Le facteur de survie devrait être pris en compte dans ce calcul. Ce modèle sous sa forme initiale n'est pas applicable dans le cas des niveaux faiblement excités. Son domaine de validité peut être obtenu en comparant les résultats du modèle avec k^t. Au point où les deux courbes se croisent, l'intégrale du taux d'ionisation le long du parcours dans le continuum est de l'ordre de 1. La méthode de A.A. Mihajlov et R.K. Janev n'est alors correcte que pour les niveaux d'énergie très supérieure (n^* >> 14 pour Rb et n^* >> 15 pour Na).

La valeur de k_{AI}, calculée dans le cas du rubidium montre aussi que la voie atomique peut devenir non négligeable pour ces niveaux élevés. La séparation des deux voies de sortie possibles, Rb^+ ou Rb_2^+, devient alors nécessaire.

E.V - CONCLUSION

La discussion précédente a montré que l'interprétation des taux de réaction mesurés ne peut être faite que par un modèle du type développé par J.S. Cohen / 20 / et S. Runge / 57, 58 /. On est en effet dans le cas où la probabilité d'ionisation est forte et où la voie diabatique ne peut être suivie pour atteindre le continuum.

Lorsque l'énergie de seuil de la réaction (E_{cc}) devient de l'ordre de l'énergie thermique disponible, le modèle simple qui a été développé est suffisant pour obtenir un bon ordre de grandeur des taux de réaction.

Enfin, pour les niveaux d'énergie élevée ($E_{cc} < kT$) l'approche de A.A. Mihajlov et R.K. Janev / 22 / semble plus appropriée. Ce modèle doit cependant être modifiée pour être étendu aux niveaux où la probabilité d'ionisation reste forte (introduction du facteur de survie). La séparation des voies ioniques atomiques et moléculaires est aussi nécessaire dès que $E_{nl} \sim kT$.

CHAPITRE F

ETUDE DE LA REACTION D'IONISATION PENNING

F.I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

F.I.1 - Ionisation Penning atomique

L'étude de la réaction d'ionisation Penning a été réalisée sur l'ensemble des niveaux 5d à 11s. Comme pour la réaction d'ionisation associative, les niveaux $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$ présentent les mêmes taux de réaction. Des résultats identiques sont obtenus lorsque le niveau relais de l'excitation (i.e. l'état du second atome réactant) est 5p $^2P_{1/2}$ au lieu de 5p $^2P_{3/2}$. Les deux méthodes de détermination de $K_{IP}(nl)$ (§ D.II.1 et § D.III.3) conduisent à des résultats identiques. Les valeurs présentées sont la moyenne des mesures effectuées par l'une ou l'autre des deux méthodes.

Les valeurs des taux de réaction effectifs $K_{IP}(nl)$ sont données dans le Tableau VII. Le calcul des taux de réaction individuels $k_{IP}(nl)$ est plus délicat que celui des $k_{HM}(nl)$. Aucune information n'est disponible pour les états p. Or ces niveaux contribuent fortement à la production d'ions dans le cas de l'excitation primaire d'un niveau s.

C'est pourquoi une expérience annexe a été réalisée avec une excitation pulsée de la vapeur de rubidium. L'analyse temporelle des courants ioniques montre que les niveaux s, p et d contribuent de la même façon au signal ionique (les valeurs

TABLEAU VII - Taux de réaction effectifs $K_{IP}(nl)$ et individuels $k_{IP}(nl)$.

	5d	7s	6d	8s	8p	7d	9s	9p	8d	10s	10p	9d	11s
K_{IP} $10^{-8} cm^3.s^{-1}$	4.5±0.7	2.0±0.4	5.6±1.3	4.5±1.2		3.4±1.2	3.7±1.4		3.6±1.4	4.4±1.7		3.1±1.8	5.4±2.0
k_{IP} $10^{-8} cm^3.s^{-1}$	3.5±0.7	1.1±0.3	4.7±1.3	1.6±0.5		2.8±1.2	1.4±1.6		3.1±1.4	2.5±1.1		2.6±1.8	3.8±2.6

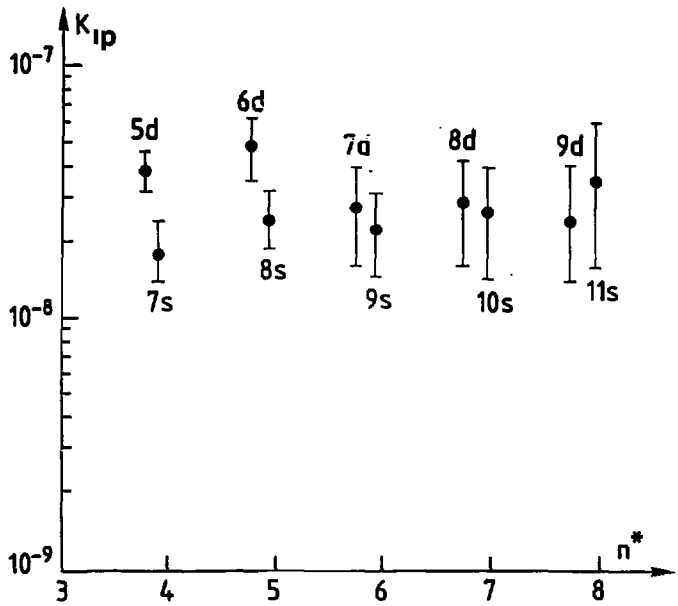


Figure 27 - Taux d'ionisation Penning k_{IP} en fonction du nombre quantique effectif n*.

des $k_{IP}(nl)$ sont du même ordre). Cette expérience est présentée en détail dans le Chapitre F.II.

A partir de ce résultat, on peut résoudre le système D.10 en supposant que chaque taux de réaction associé aux niveaux p est égal à celui du niveau s ou d le plus proche (correction de l'influence des cascades radiatives au premier ordre). La même hypothèse est faite pour les états f ($k_{IP}(nf) = k_{IP}(n+1)d)$). Les valeurs des taux de réaction individuels ainsi calculées sont données Tableau VII. La variation de $k_{IP}(nl)$ en fonction de n^* est représentée figure 27.

Les taux de réaction sont très forts (quelques 10^{-8} $cm^3.s^{-1}$). La réaction d'ionisation Penning entre atomes excités est une des voies ioniques les plus importantes. Les sections efficaces moyennes $\bar{\sigma}_{IP}$ déduites de la relation

$$k_{IP} = \bar{\sigma}_{IP}\ \bar{v}$$

sont de l'ordre de 6.10^{-13} cm^2.

F.I.2 - <u>Précision sur la mesure de $k_{IP}(nl)$</u>

Les mêmes paramètres que dans la détermination de $K_{HM}(nl)$ (cf. Chapitre E.II) interviennent dans la mesure des taux de réaction d'ionisation Penning.

La première méthode de mesure utilisée (§ D.II.1) donne $K_{IP}(nl)$ en fonction du rapport $I^t_1/\Delta I^+$, de la concentration [5p] et de la mesure des puissances laser P_{Ar} et P_i (formule (D.13)). Les incertitudes relatives sur le rapport des courants et les puissances laser sont données Chapitre E.II.

La détermination de $K_{IP}(nl)$ est plus complexe que celle de $K_{HM}(nl)$. La concentration [5p] intervient en valeur absolue et il faut effectuer la différence Δ entre le courant total mesuré et la contribution induite par la photoionisation (D.13).

L'influence des paramètres géométriques sur Δ est donnée par les différents calculs réalisés : Les faisceaux ont été considérés comme cylindriques, puis gaussiens avec différentes largeurs. Δ reste stable à 20 % près.

Dans la seconde méthode (§ D.III.3), la mesure du rapport des courants est remplacée par la détermination du rapport des parties linéaires et quadratiques Q_1/L_1 et L_2/Q_2 . Ce facteur est le résultat d'un ajustement par la méthode des moindres carrés. L'erreur sur ce rapport est de 30 %. Cette méthode est moins précise que la précédente.

La valeur de $K_{IP}(nl)$ est proportionnelle à la concentration [5p] . Ce paramètre, directement relié à la détermination du volume V_1, est entâché d'une forte incertitude : facteur 1,5.

Compte tenu des différentes causes d'incertitude, nous estimons que les valeurs de $k_{IP}(nl)$ sont mesurées à un facteur 2 près.

F.I.3 - Observation d'ions Rb_2^+ par collision entre deux atomes excités

Les niveaux 5d et 7s ont une énergie inférieure au seuil de la réaction Hornbeck-Molnar associative. La profondeur du puits de potentiel Rb_2^+ / 52 / donne l'endothermicité des réactions : les défauts d'énergie pour les collisions Rb(5s) + Rb(5d) et Rb(5s) + Rb(7s) sont respectivement de 2 850 et 2 220 cm^{-1}. Ils sont très supérieurs à l'énergie thermique disponible ($kT = 317\ cm^{-1}$).

Cependant l'analyse en masse révèle la présence d'un faible courant ionique moléculaire. Le rapport entre la partie collisionelle I_1 du courant d'ions Rb^+ et ce courant I_3 d'ions Rb_2^+ est mesurée :

$$\frac{I_1}{I_3}(5d) = 150 \qquad \frac{I_1}{I_3}(7S) \approx 26$$

Les bilans énergétiques imposent que ces ions Rb_2^+ soient formés par une collision entre deux états excités. La dépendance quadratique de I_3 en fonction de la puissance du laser infrarouge P_1 confirme cette affirmation dans le cas du 7s. La dépendance du courant Rb_2^+ formé après excitation du 5d n'a pu être clairement déterminée. Le courant d'ions moléculaires étant trop faible.

Deux réactions possibles sont à considérer comme source de formation de ces ions :

* L'ionisation Penning associative :

$$\text{ou} \begin{matrix} Rb(5d) \\ Rb(7s) \end{matrix} + Rb(5p\ ^2P_{1/2}) \rightarrow Rb_2^+ + e^-$$

(la somme des énergies des états 5d ou 7s et de l'énergie de l'état 5p est supérieure au potentiel d'ionisation de Rb(5s)).

* L'ionisation Hornbeck-Molnar associative à partir des états 4d et 6s peuplés par cascade radiative :

$$\text{ou} \begin{matrix} Rb(4d) \\ Rb(6s) \end{matrix} + Rb(5p\ ^2P_{1/2}) \rightarrow Rb_2^+ + e^-$$

(la somme des énergies dans la voie d'entrée est inférieure au potentiel d'ionisation du rubidium atomique).

A partir de cette expérience les deux réactions ne peuvent être discriminées. L'expérience, décrite dans le prochain chapitre, où la vapeur est excitée par un laser pulsé, apporte des informations complémentaires. L'interprétation globale est présentée au paragraphe F.II.3.

F.II - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE COMPLÉMENTAIRE DE L'IONISATION PENNING

F.II.1 - Position du problème

L'expérience décrite précédemment donne une mesure des taux de réaction effectifs $K_{IP}(nl)$ associés à l'ionisation de type Penning. La détermination des coefficients individuels est obtenue en résolvant le système d'équation :

$$K_{IP}(nl) = \sum_{n'l'} k_{IP}(n'l') \frac{[n'l']}{[nl]} \qquad (F.1)$$

Considérons le cas de l'excitation d'un niveau s. Le niveau p immédiatement inférieur est fortement peuplé (cf. Tableau III, Chapitre C.II). Ceci conduit à une très forte incertitude sur le coefficient individuel du niveau s : A partir de la mesure de $K_{IP}(7s)$ et $K_{IP}(8s)$, si l'on suppose que $k_{IP}(ns) << k_{IP}((n-2)d)$, on déduit une valeur commune de $5,6.10^{-8}$ $cm^3.s^{-1}$ pour $k_{IP}(7p)$, $k_{IP}(5d)$ et $k_{IP}(6p)$. Ce résultat n'est pas fortement contredit par les mesures associées aux niveaux d ($k_{IP}(6p) \sim k_{IP}(5d) = 3,5.10^{-8}$ $cm^3.s^{-1}$). Cette ambiguité sur $k_{IP}(ns)$ impose de réaliser une expérience complémentaire.

Le problème posé a aussi un support théorique : le couplage entre l'état initial (Rb(nl) + Rb(5p)) et le continuum (Rb^+ + Rb(5s)) à grande distance interatomique est donnée par l'interaction dipôle-dipôle V_{dd} (cf. § F.III.3). Celle-ci est proportionnelle à la section efficace de photoionisation $\sigma(nl,\lambda)$ de l'état considéré. $\sigma(ns,\lambda)$ et $\sigma(nd,\lambda)$ sont notablement différentes à la longueur d'onde (780 nm) associée à la transition 5s → 5p (Tableau IV, § C.IV.3). L'interaction à longue portée est beaucoup moins forte si l'on considère un état s plutôt qu'un état d. Cet effet peut induire un écart important sur les taux de réaction et justifie une analyse plus précise du rapport $k_{IP}(ns)/k_{IP}(nd)$.

Une expérience avec une excitation pulsée des atomes a été réalisée. Le principe de la mesure est simple : L'évolurion de la vapeur est gérée par les désexcitations radiatives (Chapitre III.1). Après l'excitation, la population du niveau pompé (nl) décroît exponentiellement avec une constante de temps égale à sa durée de vie τ_{nl}. Le courant ionique décroît aussi. Sa constante de temps est reliée à celle du niveau d'où les ions sont originaires. Par exemple, après l'excitation du niveau 7s, le courant ionique Rb^+ suivra l'évolution du produit $[7s] \times [5p]$ (si $k_{IP}(7s)$ n'est pas très faible) ou évoluera comme $[6p] \times [5p]$ (si $k_{IP}(7s)$ est très inférieur à $k_{IP}(6p)$).

L'étude de l'évolution temporelle des courants ioniques après une excitation pulsée permet de résoudre le problème posé. Il faut cependant noter que l'évaluation de la valeur absolue du taux de réaction est très délicate dans cette expérience.

F.II.2 - Montage expérimental

Le montage expérimental est celui utilisé par F. Gounand et ses collaborateurs pour mesurer le taux de dépeuplement collisionnel total des états de Rydberg du rubidium / 42, 43, 44 /. Ce dispositif est représentée schématiquement figure 28. Une cellule en verre étuvée (T_2 = 120°C) contient du rubidium. La pression d'alcalin est définie par la température du réservoir d'alcalin (T_1 = 80°C).

L'excitation des atomes de rubidium est toujours réalisée par un processus à deux échelons ($5s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5p\ ^2P_{3/2} \rightarrow nl\ ^2L_J$). Le laser de pompe est un laser à azote de type Molectron UV 1000. Sa puissance est de 1 MW par impulsion d'une durée de 10 ns. Le taux de répétition est de 10 Hz (puissance moyenne = 100 mJ). Les deux lasers à colorant sont du type Hänsch. Leur puissance de sortie est fortement atténuée afin de ne pas saturer les signaux ioniques ou de fluorescence, même au moment du tir laser.

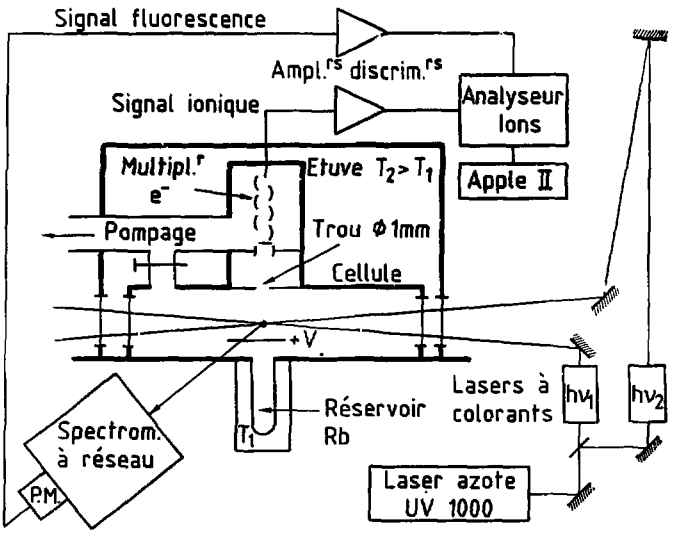


Figure 28 - Schéma du montage expérimental avec excitation par lasers pulsés.

Deux plaques polarisées extraient les ions de la zone de collision vers le détecteur qui est un multiplicateur d'électrons secondaires à 12 dynodes. Celui-ci est câblé pour fonctionner en comptage. La tension appliquée entre les plaques (300 V) est choisie pour minimiser la dispersion temporelle des ions. Un espace de glissement entre la sortie des plaques et le détecteur assure une bonne résolution en temps de vol des deux espèces ioniques créées (Rb^+ et Rb_2^+).

Un spectromètre à réseau analyse la fluorescence des différents niveaux peuplés (directement ou par cascade radiative). Le signal est fourni par un photomultiplicateur à large réponse spectrale.

Les signaux sont enregistrés par comptage : Les impulsions délivrées par chacun des détecteurs sont amplifiées puis un amplificateur-discriminateur les met en forme afin de les rendre compatibles avec l'analyseur. Cet analyseur déclenché de façon synchrone avec l'impulsion laser, accumule le nombre d'événements au cours du temps après le tir laser, dans des canaux d'une largeur de 10 ns. Le signal est accumulé sur un grand nombre de tirs laser (jusqu'à 100 000 dans le cas des signaux faibles). Le résultat de l'accumulation est ensuite transférée dans un micro-ordinateur pour le traitement des données. Un programme de calcul donne une représentation en échelle semi-logarithmique du signal. Le taux de décroissance est déduit par un calcul de moindres carrés avec un seul paramètre ajustable.

F.II.3 - Méthode expérimentale

L'analyse de la fluorescence des niveaux peuplés donne leurs durées de vie radiatives : les constantes de temps associées aux niveaux s et d sont mesurées après l'excitation directe du niveau. L'évolution de la population du niveau np immédiatement inférieur est ensuite observée par la fluorescence

vers l'état fondamental 5s : Prenons l'exemple de l'excitation du niveau 8s. La durée de vie mesurée (τ_{8s}) est de 165 ns. Les variations de population du niveau 7p sont calculées en résolvant le système d'équations couplées suivant :

$$[8s] = [8s]_{t=o}\, e^{-t/\tau_{8s}} \qquad (F.2)$$

$$\frac{d[7p]}{dt} = -\frac{[7p]}{\tau_{7p}} + A_{8s \to 7p}\,[8s] \qquad (F.3)$$

La solution est de la forme :

$$[7p] = [8s]_o \left(\frac{A_{8s \to 7p}}{\frac{1}{\tau_{7p}} - \frac{1}{\tau_{8s}}}\right)\left(e^{-t/\tau_{8s}} - e^{-t/\tau_{7p}}\right) \qquad (F.4)$$

La dépendance temporelle est contenue dans la différence des deux termes exponentiels. τ_{8s} est nettement inférieure à τ_{7p}. Au bout d'un temps long devant τ_{8s} la décroissance devient monoexponentielle

$$[7p] \sim e^{t/\tau_{7p}}$$

La durée de vie des états inférieurs (après deux cascades radiatives) est mesurée après une excitation directe.

L'évolution temporelle des courants ioniques est assez délicate à analyser. La première cause de production d'ions est la photoionisation pendant le tir laser :

$$Rb(nl) + h\nu \to Rb^+ + e^-$$

Les fortes puissances laser créent un pic de photoionisation intense. Ce pic, trop intense, perturbe le système d'analyse. Le parcours optique de la lumière issue du second laser à colorant a alors été allongé. Les états très excités sont formés après l'impulsion de lumière I.R. La photoionisation est ainsi réduite.

De fortes densités à la sortie des lasers atténuent les faisceaux pour garder de bonnes conditions de comptage. La perte de signal est compensée par de plus longues accumulations (20 000 tirs lasers minimum).

Un enregistrement typique d'un spectre d'ion (figure 29) montre la décroissance du courant ionique de chacune des espèces Le pic intense (Rb^+) est associé à la photoionisation. Le signal d'ions Rb^+ collisionnel ensuite observé est produit par la réaction d'ionisation Penning :

$$Rb(nl) + Rb(5p) \xrightarrow{k_{IP}} Rb^+ + Rb + e^-$$

Environ 800 ns après le pic de photoionisation, les ions Rb_2^+ apparaissent. Ils sont formés par la réaction de type Hornbeck-Molnar

$$Rb(nl) + Rb(5s) \xrightarrow{k_{HM}} Rb_2^+ + e^-$$

En accord avec ces réactions, les dépendances temporelles des courants ioniques sont les suivantes :

$$I_{Rb^+}(t) \sim \left(\sum_{nl > seuil} k_{IP}(nl)\,[nl](t) \right) [5p](t) \qquad (F.5)$$

$$I_{Rb_2^+}(t) \sim \left(\sum_{nl > seuil} k_{HM}(nl)\,[nl](t) \right) [5s] \qquad (F.6)$$

Les mesures de fluorescence donnent l'évolution des populations [nl] des différents niveaux. Les taux de réactions $k_{HM}(nl)$ sont tous déterminés (Chapitre E.). Il est simple de vérifier que la décroissance du signal Rb_2^+ est bien interprétée par le modèle (formule (F.6)).

Pour extraire l'information sur les coefficients $k_{IP}(nl)$, le rapport du courant ionique I_{Rb^+} et de la population [5p] dans l'état résonnant est tout d'abord calculé. La courbe obtenue est ensuite comparée avec l'évolution de la quantité :

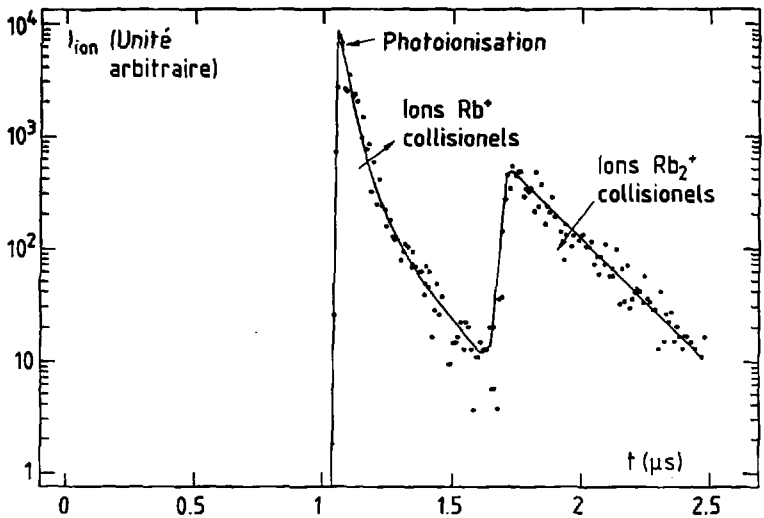


Figure 29 - Spectre de temps de vol des ions formés après excitation du niveau 8s.

$$\sum_{nl > 5d} k_{IP}(nl)\ [nl]\ (t)$$

déduite de la mesure de [nl] (t) et pour différentes valeurs relatives des $k_{IP}(nl)$. Il est ainsi possible d'obtenir le rapport des taux de réaction entr · les états s, p et d.

F.II.4 - Résultats expèrimentaux

L'expérience a principalement été réalisée sur les niveaux les plus bas 5d, 7s, 6d et 8s qui donnent un système de cascades radiatives peu complexe. Ces niveaux sont situés en effet près du seuil énergétique des réactions d'ionisation Penning et Hornbeck-Molnar. Un faible nombre de niveau (d'énergie supérieure à ces seuils) sont à considérer.

F.II.4.a - Evolution des populations

Les résultats des mesures portant sur la durée de vie des niveaux sont donnés dans les Tableaux VIII et IX. Ils sont comparés avec d'autres valeurs expérimentales et des valeurs théoriques. Nos mesures, associées aux niveaux s et p, sont en très bon accord avec l'ensemble des autres données disponibles. Cependant le tableau concernant les états d montre que les valeurs produites par le calcul de F. Gounand / 30 / sont trop élevées. Un meilleur accord est obtenu à partir des données théoriques de Theodosiou / 66 / ou de A. Lindgard et S.E. Nielsen / 32 /. Ainsi, nous avons choisi pour les coefficients d'Einstein associés aux transitions issues des niveaux s et p les valeurs de F. Gounand. Pour les iveaux d les coefficients d'Einstein sont pris en accord avec A. Lindgard et S.E. Nielsen (les données de Theodosiou ne co cernent que la durée de vie totale des niveaux).

L'évolution des opulations de l'ensemble des niveaux, après l'excitation direc e des niveaux 8s, 6d, 7s et 5d, est déduite des coefficients d'Einstein ainsi choisis. Les figures 30 à 33 donnent les résultats du calcul pour les différents cas

TABLEAU VIII - Durées de vie des niveau ns (valeurs en ns).

	S						
	Gounand / 30 /	Lindgard / 32 /	Theodosiou[d] / 66 /	Heavans / 67 /		Marek / 66 /	ce travail
6s	48	51,5	45,5	51,3		46 (5)	
7s	91	97,7	87,2	99	91 (11)[b]	88 (6)	90 (5)
8s	165	176,4	159,6		153 (8)[a]	154 (7)	165 (10)
9s	274	299,5	268,7		245(50)[c] 258(13)[a]	253 (14)	
10s	426						
11s	629	698,3	626,3			532 (32)	
	Valeurs théoriques				Valeurs expérimentales		

a) Lundberg et al. / 68 /.

b) Bulos et al. / 69 /.

c) Hugon et al. / 70 /.

d) Ces valeurs sont données par Mareck et al. / 66 /.

TABLEAU IX - Durées de vie des niveaux nd et np (ns).

	Gounand / 30 /	Theodosiou / 69 /	Lindgard / 32 /	Lundberg / 68 /		Marek / 66 /	Ce travail
D							
5d	313	243	266		205 [e]	230 (23)	230 (10)
6d	338	247	295	285 (16)		237 (15)	245 (10)
7d	433	323	386	388 (25)		325 (22)	
8d	587	445	532	515 (30)		421 (25)	
9d	800	613	722		565 [f] (120)	568 (35)	
	Valeurs théoriques				Valeurs expérimentales		
P							
6p	108	123				125 (4)	159 (10)*
7p	253	254				246 (10)	330 (15)*

* Ces valeurs sont obtenues avec une réabsorption complète de la transition vers l'état fondamental. En corrigeant la mesure de cet effet (en appréciant l'important de la transition np → 5s à partir des coefficients d'Einstein théoriques) les durées de vie à pression nulle sont estimées respectivement à 116 ns (6p) et 280 ns (7p).

e) Tai et al. / 71 /.

f) Hugon et al. / 70 /.

g) Marek et al. / 66 /.

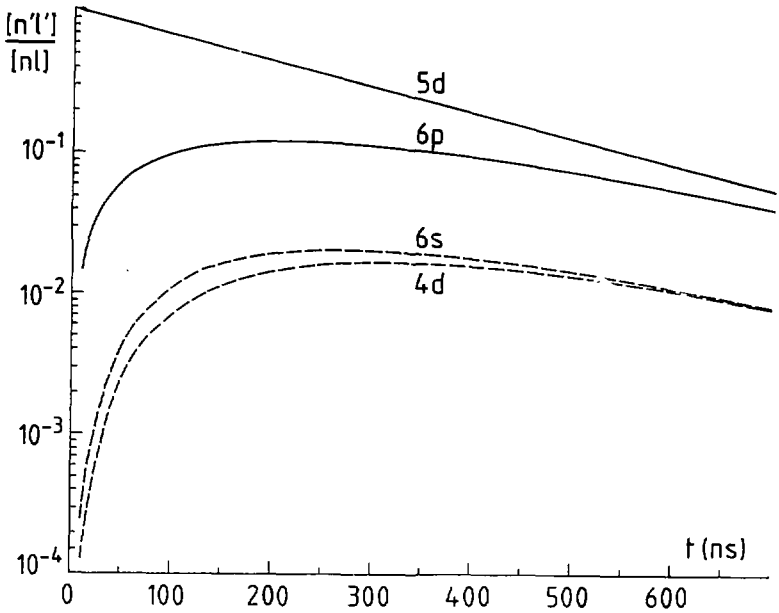


Figure 30 - Evolution temporelle des densités atomiques de chaque niveau nl après excitation du niveau 5d.

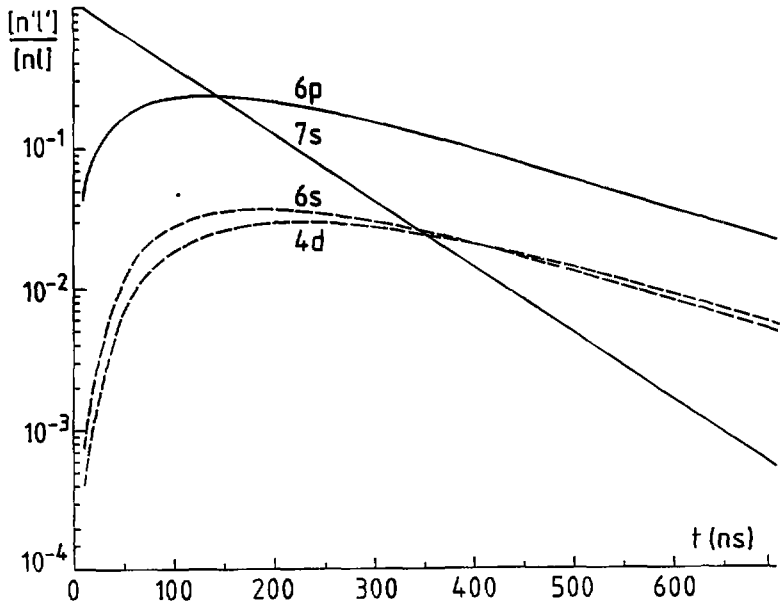


Figure 31 - Evolution des densités après excitation du niveau 7s.

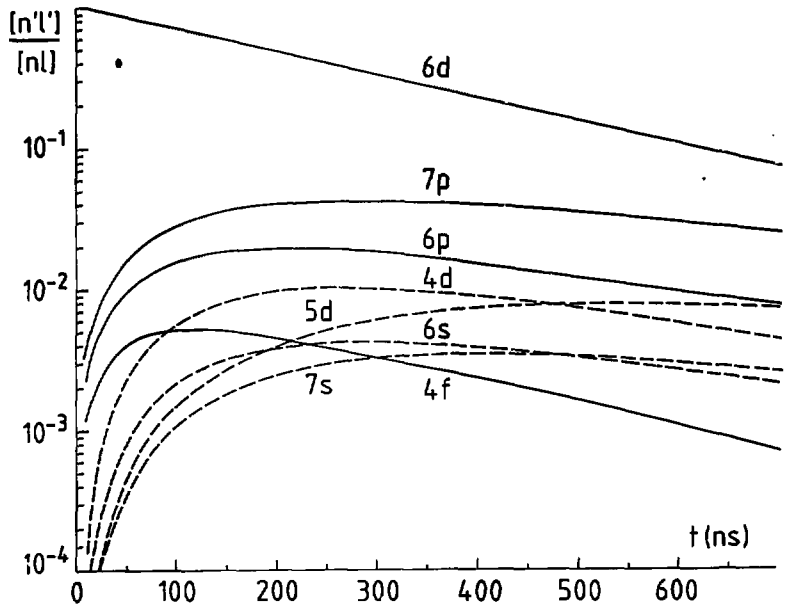


Figure 32 - Evolution des densités après excitation du niveau 6d.

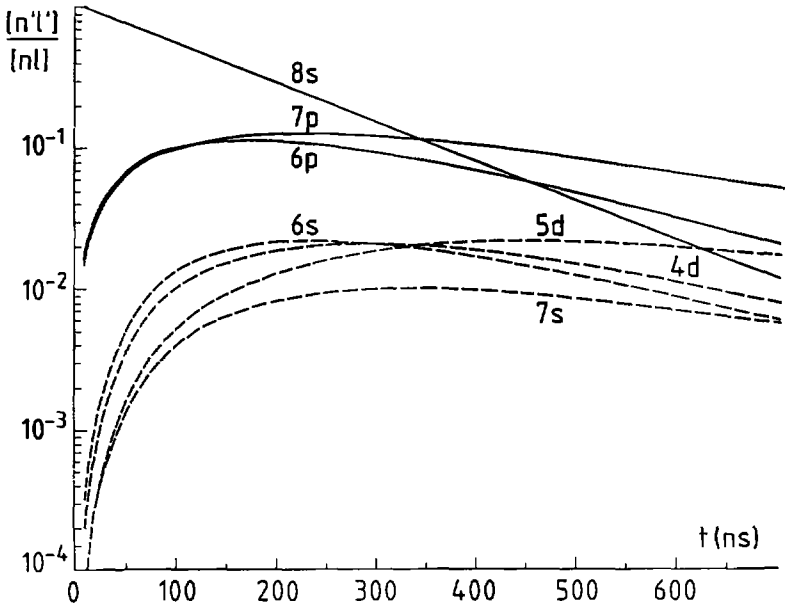


Figure 33 - Evolution des densités après excitation du niveau 8s.

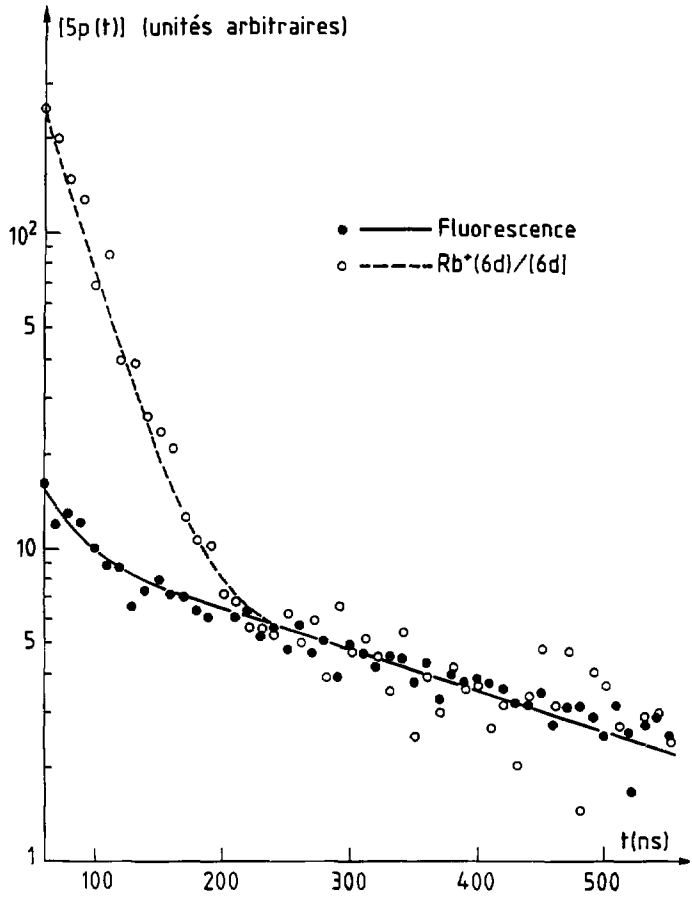


Figure 34 - Comparaison de l'évolution temporelle de la fluorescence issue du niveau 5p (•) et de la population de ce niveau (o) déduite de la mesure des ions Rb^+ lorsque le niveau 6d est excité.

d'excitation primaire. Ces courbes montrent que dans l'intervalle de temps de 800 ns après le tir laser, les seuls populations notables sont celles du niveau directement pompé et celles des niveaux p immédiatement inférieurs.

Les mesures de fluorescence faites sur le niveau 5p montrent (figure 34) une décroissance avec une durée de vie de 500 ns. Dans les premières centaines de ns la pente est plus forte, la décroissance n'est pas monoexponentielle. Ceci est dû au phénomène de réabsorption : Initialement les états excités 5p $^2P_{3/2}$ sont créés dans un tout petit volume. L'évolution initiale observée correspond à l'accroissement du volume contenant les atomes excités et donc à une diminution rapide de [5p]. Dans un second temps la concentration [5p] évolue avec une constante de temps égale à la durée de vie apparente.

Le volume vu par le spectromètre est supérieur au volume d'excitation initial par le laser focalisé. La mesure de fluorescence ne rend donc pas compte de l'évolution exacte de la concentration [5p]. En outre, la lumière de fluorescence observée traverse une épaisseur (10) de vapeur de rubidium avant d'atteindre le hublot de sortie. Une mesure plus correcte de [5p](t) a alors été obtenue de la façon suivante : Après l'excitation laser du niveau 6d, seul ce niveau permet la réaction d'ionisation associative. Le courant Rb_2^+ décroît avec une constante de temps égale à la durée de vie du niveau 6d. La figure 32 montre que la population de ce niveau reste toujours dominante. Une bonne approximation consiste alors à considérer que l'évolution du courant ionique Rb^+ est représentée par :

$$I_{Rb^+}(t) \sim k_{IP}(6d)\ [6d](t) \quad [5p](t)$$

On effectue ensuite la division canal par canal de $I_{Rb^+}(t)$ par $I_{Rb_2^+}(t)$. On obtient ainsi l'évolution de la population [5p]. Une mesure typique montre une décroissance très rapide (figure 34) dans les 150 premières nanosecondes. Puis l'évolution devient identique à celle déduite de l'analyse de la fluorescence.

F.II.4.b - Résultat de l'analyse des courants ioniques

Chaque enregistrement du courant ionique Rb^+ observé après l'excitation des niveaux 8s, 5d et 7s est divisé par $[5p](t)$. Le résultat obtenu est comparé avec les variations théoriques :

$$k_{IP}(nl) \; [nl](t) + \sum_{nl>n'l'>5d} \alpha \; [n'l'](t)$$

où le facteur $\alpha = k_{IP}(n'l')/k_{IP}(nl)$ est un paramètre ajustable représentant le rapport cherché des taux de réaction.

Les figures 35 et 36 montrent qu'une bonne interprétation est obtenue avec un coefficient α de l'ordre de 1. On en déduit :

$$k_{IP}(8s) \simeq k_{IP}(7p) \quad \text{et} \quad k_{IP}(6p)$$

$$k_{IP}(7s) \simeq k_{IP}(6p)$$

La précision sur les pentes mesurées permet de donner les égalités précédentes à un facteur 3 près.

La même procédure est appliquée à la mesure associée au niveau 5d. La courbe expérimentale est interprétée avec $k_{IP}(5d) \simeq k_{IP}(6p)$ (figure 37).

L'égalité entre $k_{IP}(ns)$ et $k_{IP}((n-1)p)$ est alors incluse dans le système d'équation $k_{IP}(nl) = f\,(K_{IP}(n'l')$ ((D.10), § D.II.2) qui peut ainsi être résolu (§ F.I.1).

F.II.4.c - Analyse de l'ionisation Penning associative

L'ionisation associative de type Hornbeck-Molnar est énergétiquement impossible pour les états 7s et 5d. Le défaut d'énergie de la réaction est respectivement de 7 et 9 kT.

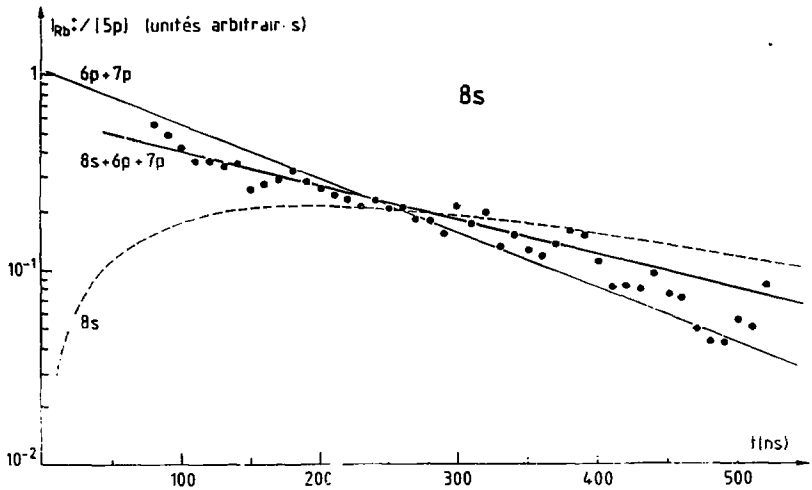


Figure 35 - Evolution temporelle du rapport du courant $I_{Rb^+}(8s)$ sur la densité du niveau 5p.

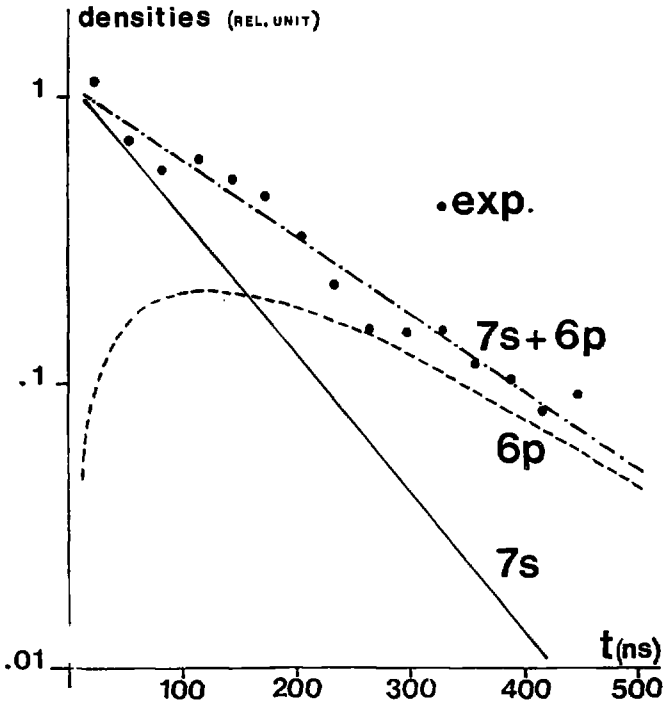


Figure 36 - $I_{Rb^+}(7s)/[5p]$ en fonction de t.

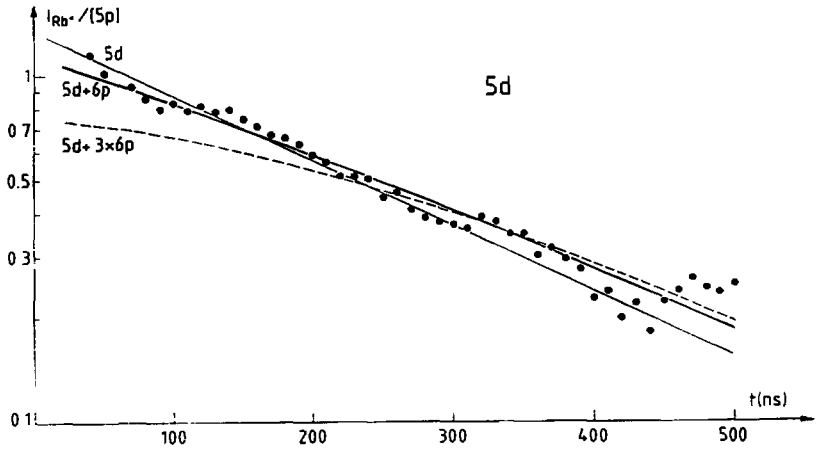


Figure 37 - $I_{Rb^+}(5d)/[5p]$ en fonction de t.

L'expérience réalisée avec une excitation laser continue montre cependant la formation d'ions Rb_2^+.

Deux possibilités de réaction ont été retenues :

- l'ionisation de type Penning associative :

$$Rb(nl) + Rb(5p) \xrightarrow{k_{IA}} Rb_2^+ + e^- \qquad (1)$$

- l'ionisation Hornbeck-Molnar entre deux états excités, après cascade radiative vers les états 4d et 6s :

$$Rb(n'l') + Rb(5p) \xrightarrow{k^*_{HM}} Rb_2^+ + e^- \qquad (2)$$

Initialement l'expérience réalisée en pulsée avait pour but d'analyser la formation des ions Rb^+. Les ions Rb_2^+ n'ont pas été enregistrés dans des conditions optimales. A partir des spectres existants on peut cependant déduire les deux conclusions suivantes :

- le rapport entre les courants ioniques Rb^+ et Rb_2^+ est de l'ordre de 100 sur les enregistrements correspondants à l'excitation du niveau 7s (figure 38).

- après l'excitation du niveau 5d, aucun ion Rb_2^+ n'est détectable (le rapport Rb^+/Rb_2^+ est supérieur à 1 000, figure 39).

Ces observations déterminent les réactions produisant les ions Rb_2^+ : la mise en évidence des ions Rb_2^+, après excitation du 5d en continu, ne peut être attribuée à l'ionisation Penning associative (1). Le rapport mesuré ($I_{Rb^+}/I_{Rb_2^+}$) conduirait à un signal ionique observable en pulsé. La réaction Hornbeck-Molnar (2) semble être la seule explication à la formation de ces ions. Si l'on suppose un taux de réaction identique pour les niveaux 4d, 6s, on en déduit :

$$k^*_{HM}(4d,\ 6s) \sim 2.10^{-9}\ cm^3.s^{-1}$$

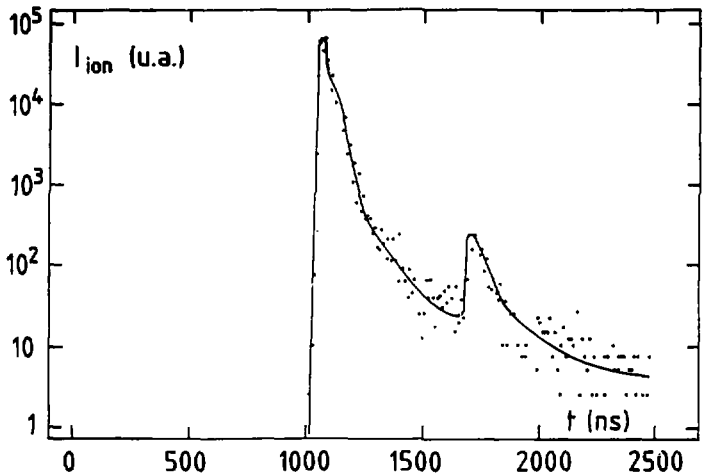


Figure 38 - Courant ionique mesuré après excitation du niveau 7s. Le premier pic correspond aux ions Rb^+, les ions Rb_2^+ (second pic) séparés par temps de vol, apparaissent 800 ns plus tard.

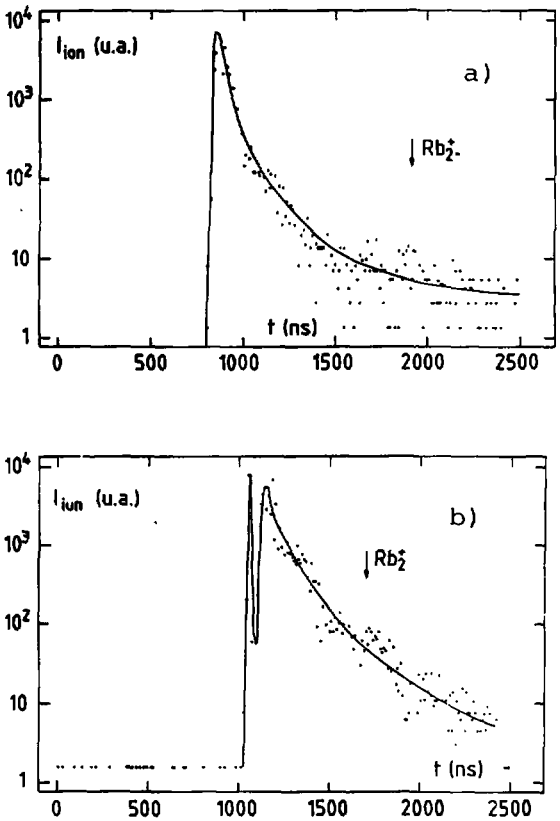


Figure 39 - Courant d'ions mesuré après excitation du niveau 5d.

a) dans les mêmes conditions de puissance lasers que dans le cas du niveau 7s.

b) à plus fortes puissances. Le pic Rb^+ est alors saturé et les ions Rb_2^+ restent indétectables (la flèche indique leur position théorique).

Cette mesure est compatible avec les valeurs de k_{HM} des niveaux proches en énergie de la somme $E_{4d,6s} + E_{5p}$ (11s à 13 p $k_{HM} \sim 1.10^{-9}$ $cm^3.s^{-1}$).

Avec la même hypothèse, une valeur identique de k^*_{HM} est extraite du rapport $I_{Rb^+}/I_{Rb_2^+} = 26$ mesuré après l'excitation en continu du niveau 7s. Ce rapport est plus faible que dans le cas du 5d car les populations relatives du 4d et du 6s, induites par la cascade radiative, sont plus importantes (Tableau III, Chapitre C.II).

L'excitation pulsée du niveau 7s montre la formation d'ions Rb_2^+. Ces ions sont nécessairement formés par la réaction de type Penning. Le rapport des courants $I_{Rb^+}/I_{Rb_2^+}$ donne un taux de réaction de :

$$k_{IA}(7s) \sim 1.10^{-10}\ cm^3.s^{-1}$$

Cette valeur confirme que les ions issus de cette réaction ne peuvent être observés dans l'expérience avec excitation continue.

Les ions issus de la réaction (2) ne sont pas observés dans les spectres temporels d'ions. Les niveaux 4d et 6s sont formés après deux cascades radiatives (7s ou 5d → 6p → 6s ou 4d). Le temps de formation d'atomes excités dans ces états est de 250 ns, après l'excitation du niveau 7s et 400 ns (après l'excitation du 5d). La concentration [5p] a alors diminué d'un facteur 100. Les populations relatives formées sur les états 6s et 4d sont aussi faibles (figures 30 et 31). Ceci explique que le signal résultant de la réaction d'ionisation Hornbeck-Molnar associative n'a pas été mis en évidence.

Les deux expériences fournissent donc des informations complémentaires mais les résultats d'une expérience ne peuvent être clairement confirmés par l'autre. L'interprétation donnée concernant la formation des ions Rb_2^+ dans l'expérience avec excitation continue est seulement la plus probable et doit être considérée avec précaution.

F.II.5 - Conclusion sur cette expérience

L'étude réalisée donne un taux de réaction d'ionisation Penning du même ordre pour les états s et p. Il est montré de façon claire que le taux d'ionisation associé aux états s n'est pas très faible : $k_{IP}(7s) > 0,5.10^{-9}\ cm^3.s^{-1}$.

L'analyse des ions Rb_2^+ conduit aux conclusions suivantes :

- la réaction d'ionisation Penning associative Rb(5d) + Rb(5p) n'est pas observée :

$$k_{IA}(5d) < 3.10^{-11}\ cm^3.s^{-1}$$

- elle est par contre clairement mise en évidence après l'excitation du niveau 7s :

$$k_{IA}(7s) \sim 1.10^{-10}\ cm^3.s^{-1}$$

F.III - ANALYSE THÉORIQUE DE L'IONISATION PENNING

F.III.1 - Présentation des modèles de W.H. Miller et H. Nakamura

Les études expérimentales ou théoriques de l'ionisation Penning ont principalement porté, jusqu'à présent, sur les collisions mettant en jeu des atomes d'hélium métastable / 4 / (He 2s $^{1,3}S$) ou dans un état radiatif (He 2p ^1P / 73 / et 3p ^1P / 74, 75 /. L'énergie élevée de ces atomes permet d'ioniser un grand nombre de cibles atomiques : par exemple l'hydrogène / 81-87 /, les atomes de gaz rares (argon / 72-80 /), ou un alcalin (Na / 88 /) :

$$He^* + X \rightarrow He + X^+ + e^- \qquad (F.a)$$

$$\rightarrow He\ X^+ + e^- \qquad (F.b)$$

Les bases des modèles théoriques les plus récents pour traiter ce type de collision ont été données par W.H. Miller / 81, 11, 89 / et H. Nakamura / 12, 90/. L'approche est classique, semi-classique ou purement quantique / 11 /.

Trois données sont nécessaires pour décrire ce processus d'ionisation :

- le potentiel d'interaction, entre les deux atomes, corrélé à l'état initial : $(He\ X)^*$.
- la durée de vie $\hbar/\Gamma(R)$ du système dans l'état autoionisant $(He\ X)^*$ ($\Gamma(R)$ est la largeur en énergie du potentiel $He\ X^*$).
- le potentiel d'interaction entre les deux atomes après l'ionisation ($He\ X^+$). Ce potentiel est nécessaire pour obtenir le spectre énergétique des électrons éjectés et pour séparer les voies de sortie atomique (F.a) et moléculaire (F.b) / 76, 93 /.

Ces modèles théoriques ont permis d'interprétation de nombreuses expériences / 4 /. L'approche classique et l'approche quantique conduisent à des résultats voisins / 4, 86 /.

Les études de l'ionisation Penning à partir d'un atome excité dans un état radiatif montrent que la réaction peut avoir lieu selon deux mécanismes / 91, 75, 89, 8 /.

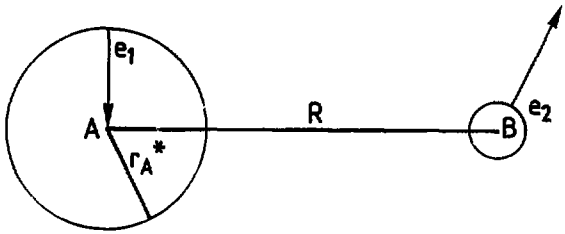
Le mécanisme direct :

$$He^*\ e_1) + X\ (e_2) \rightarrow He(e_1) + X^+ + e_2$$

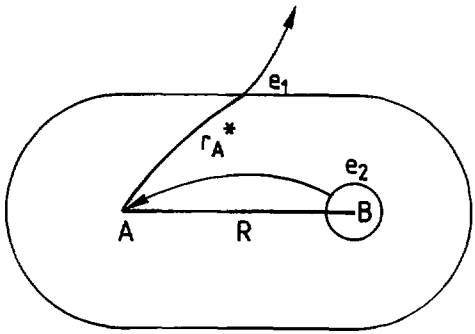
Prépondérant dans le domaine des grandes distances internucléaires (R) et le mécanisme d'échange :

$$He^*(e_1) + X\ (e_2) \rightarrow He(e_2) + X^+ + e_1$$

dominant aux valeurs de R faibles (figure 40). (N.B. : le mécanisme direct est interdit pour une excitation initiale dans un état métastable pur).



a) Processus direct $R >> r_A^*$



b) Processus d'échange $R << r_A^*$

Figure 40 - Représentation schématique des processus d'ionisation direct (a) et d'échange (b).

Nous avons essayé d'interpréter les résultats de notre expérience dans le cadre des formalismes de W.H. Miller et H. Nakamura. L'approche classique, plus simple à traitée, a été choisie. Elle se révélera parfaitement adaptée à notre cas.

F.III.2 - Principes généraux du modèle

Les principes de base du modèle classique ont été définis par Miller / 11 /. Dans cette approche le mouvement des particules lourdes est traité dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Le taux d'ionisation est calculé en terme de probabilité à partir de la largeur $\Gamma(R)$.

Nous avons utilisé le modèle et le programme de calcul élaborés par A. Pesnelle / 4, 75, 92 /. Dans ce programme, les voies de sortie atomique et moléculaire sont séparées. Le calcul donne pour chaque valeur de l'énergie cinétique E_c, les sections efficaces d'ionisation σ_{IA} et σ_{IP}.

$$A^* + A \rightarrow A^+ + A + e^- \qquad (\sigma_{IP})$$

$$\rightarrow A_2^+ + e^- \qquad (\sigma_{IA})$$

Les taux de réaction sont ensuite obtenus par intégration des vitesses sur la distribution de Maxwell et comparés aux résultats expérimentaux.

La dynamique de la collision est connue à partir de la courbe de potentiel de la voie d'entrée $V^*(R)$. Au cours de l'approche des deux atomes le système évolue sur la courbe de potentiel effectif V^*_{eff} (figure 41), définie pour chaque paramètre d'impact b par :

$$V^*_{eff}(R,b) = V^*(R) + \frac{E_c\, b^2}{R^2} \qquad (F.1)$$

(E_c est l'énergie cinétique initiale relative des deux atomes : $\frac{1}{2}\mu v^2$).

Soit $v_b(R)$ la vitesse radiale relative des deux particules à la distance internucléaire R :

$$v_b(R) = v\left(1 - \frac{V^*(R) - V^*(\infty)}{E_c} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2} \qquad (F.2)$$

La distance de plus courte approche (ou point tournant) R_o est atteinte lorsque cette vitesse radiale s'annule. Elle est donc définie par la condition :

$$V^*_{eff}(R_o,b) = E_c + V^*(\infty) \qquad (F.3)$$

Entre R_o et l'infini, le système est plongé dans le continuum limité par la courbe de potentiel de la voie de sortie V^+. Le couplage V_{if} entre la voie d'entrée V^* et ce continuum induit l'ionisation. La transition entre V^*_{eff} et V^+_{eff} est du type Franck-Condon ; elle est supposée résonnante. Ce caractère résonnant implique que l'énergie cinétique relative des deux atomes est conservée. L'électron est éjecté en emportant l'excès d'énergie (R) (figure 41) :

$$\varepsilon(R) = V^*_{eff}(R) - V^+_{eff}(R) = V^*(R) - V^+(R) \qquad (F.4)$$

Le taux d'ionisation par unité de temps $\Gamma(R)/h$ est donné par la Règle d'Or de Fermi à partir du couplage V_{if} :

$$V_{if} = \langle \psi_i \mid H \mid \psi_f \rangle \qquad (F.5)$$

$$\Gamma(R) = 2\pi \sum_{l'} |V_{if}|^2 \rho(\varepsilon)$$

ψ_i : état initial
ψ_f : état final
H : Hamiltonien total du système
$\rho(\varepsilon)$: densité d'état du continuum à l'énergie ε
($\hbar = 1$ dans le système d'unité atomique choisi ici).

La somme sur (l') porte sur les différentes valeurs possibles du moment cinétique de l' électron éjecté.

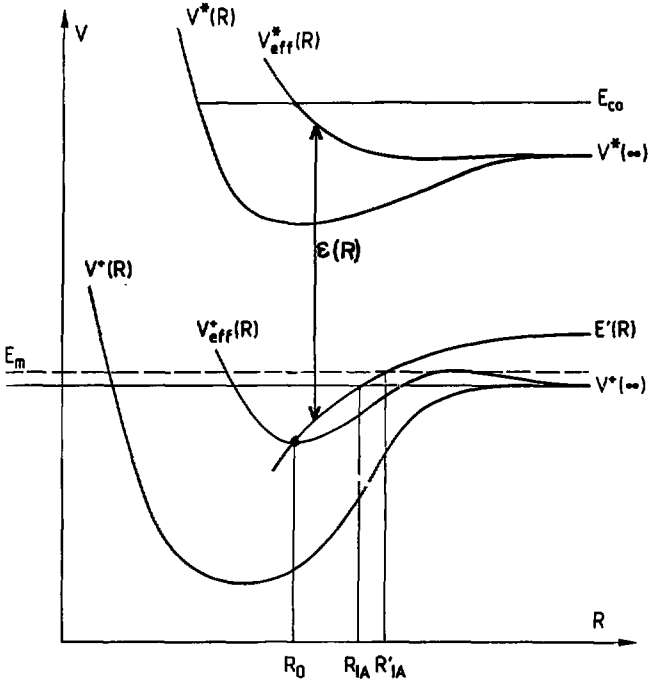


Figure 41 - Représentation du mécanisme d'ionisation Penning.
: (R) énergie de l'électron éjecté.

Le taux d'ionisation quand les particules s'approchent de la distance R à la distance R-dR en est déduit :

$$\frac{\Gamma(R)}{v_b(R)}\, dR \qquad (F.6)$$

La probabilité d'ionisation par unité de longueur dans l'intervalle R, R+dR est alors donnée par :

$$P(R) = \left[1 - \int_{\mathbf{C}} P(R')\, dR' \right] \frac{\Gamma(R)}{v_b(R)} \qquad (F.7)$$

La quantité entre crochets est le facteur de survie traduisant le caractère irréversible du processus. Pour que l'ionisation se produise à la distance R, il faut que le système n'ait pas été ionisé le long du trajet **C** parcouru auparavant (N.B. : la distance R est franchie deux fois lors de l'approche et de la séparation des deux partenaires de la collision).

L'ionisation conduit à la formation d'un ion atomique ou moléculaire. Le type d'ion formé dépend de la valeur de l'énergie cinétique relative des deux atomes $E_c(R)$ au moment de la transition.

$$E_c(R) = E_c + V^*(\infty) - V^*_{eff}(R) \qquad (F.8)$$

La conservation de l'énergie cinétique associée aux particules lourdes au cours de la réaction donne l'énergie totale du système ionisé E'(R) :

$$\begin{aligned} E'(R) &= V^+_{eff}(R) + E_c(R) \qquad (F.9) \\ &= E_c + V^*(\infty) - (V^*(R) - V^+(R)) \end{aligned}$$

Si E'(R) est supérieure à $V^+(\infty)$, le système ionisé a suffisamment d'énergie pour se dissocier. L'ionisation sous la forme atomique se produira. Dans le cas contraire le système restera lié entraînant la formation d'un ion moléculaire stable.

Cette condition définit une distance internucléaire critique R_{IA} (figure 41) qui dépend uniquement des potentiels $V^+(R)$ et $V^*(R)$ et de l'énergie cinétique initiale E_c.

Dans le calcul, les deux voies ioniques sont séparées en introduisant les largeurs d'autoionisation $\Gamma_{IA}(R)$ et $\Gamma_{IP}(R)$ liées à la formation des ions moléculaire et atomiques :

$$R_o < R < R_{IA} \qquad \Gamma_{IA}(R) = \Gamma(R) \qquad \Gamma_{IP}(R) = 0$$

$$R_{IA} < R \qquad \Gamma_{IA}(R) = 0 \qquad \Gamma_{IP}(R) = \Gamma(R)$$

Les probabilités d'ionisation atomique $P_{IP}(R)$ et moléculaire $P_{IA}(R)$ sont calculées en résolvant les équations intégrales du type (F.7) pour chaque voie ionique. Le calcul détaillé est donné à la référence / 4 /. Le résultat est le suivant :

$$P_{IP}(R) = \frac{\Gamma_{IP}(R)}{v_b(R)} \, e^{-\int_{R_o}^{\infty} \frac{\Gamma(R)}{v_b(R)} dR} \; 2 \cosh \int_{R_o}^{R} \frac{\Gamma(R)}{v_b(R)} dR \qquad (F.10)$$

$$P_{IA}(R) = \frac{\Gamma_{IA}(R)}{v_b(R)} \, e^{-\int_{R_o}^{R} \frac{\Gamma(R)}{v_b(R)} dR} \; 2 \cosh \int_{R_o}^{R} \frac{\Gamma(R)}{v_b(R)} dR \qquad (F.11)$$

Les probabilités d'ionisation $P_{IA}(b)$ et $P_{IP}(b)$ pour une collision à paramètre d'impact b fixé, sont obtenues en intégrant les probabilités $P_{IP}(R)$ et $P_{IA}(R)$:

$$P_{\substack{IA \\ IP}}(b) = \int_{R_o}^{\infty} P_{\substack{IA \\ IP}}(R) \, dR \qquad (F.12)$$

Les sections efficaces $\sigma_{IA}(v)$ et $\sigma_{IP}(v)$ résultent de l'intégration sur le paramètre d'impact :

$$\sigma_{\substack{IA\\IP}}(v) = 2\pi \int_0^\infty P_{\substack{IA\\IP}}(b)\, d\, db \qquad (F.13)$$

La valeur de la section efficace d'ionisation totale $\sigma_{IA} + \sigma_{IP}$ est déduite des seules données $V^*(R)$ et $\Gamma(R)$ alors que le potentiel $V^+(R)$ est nécessaire pour séparer les voies atomiques et moléculaires.

F.III.3 - Utilisation du modèle

F.III.3.a - Choix des potentiels

Les courbes de potentiel de la voie d'entrée, corrélées asymptotiquement aux états Rb(5p) + Rb(nl), ne sont pas connues. Nous avons approximées leur dépendance en R par celle du coeur ionique $Rb_2^+(5p)$ (*). Leur position en énergie à $R \to \infty$ est donnée par la somme des énergies $E_{nl} + E_{5p}$. Après l'ionisation, le système suit les courbes de potentiel de l'état fondamental de l'ion $Rb_2^+(5s)$.

Les potentiels utilisés sont ceux publiés par A. Valance / 52 /. Les états de l'ion Rb_2^+ et ceux de symétrie Σ de l'ion excité Rb_2^{+*} sont donnés figure 42. Ceux de symétrie Π n'ont pas été calculés pour le rubidium. Le comportement des courbes associées aux états $^2\Pi_u$ et $^2\Pi_g$ peut être obtenu, qualitativement, par comparaison avec les résultats de Q. Nguyen Tuan / 93, 94 / sur K_2^{+*} et Na_2^{+*} : dans ces deux cas les courbes Π sont comprises entre les courbes Σ. La courbe $^2\Sigma_g$ est la plus attractive et la courbe $^2\Sigma_u$, la plus répulsive. Deux calculs sont alors réalisés

---

(*) N.B. : Nous avons choisi, pour des raisons de simplicité d'écriture, de désigner les différentes courbes de potentiel associées à la configuration Rb(5p) + Rb(nl), par la symétrie du coeur ionique $Rb_2^{+*}(5p)$.

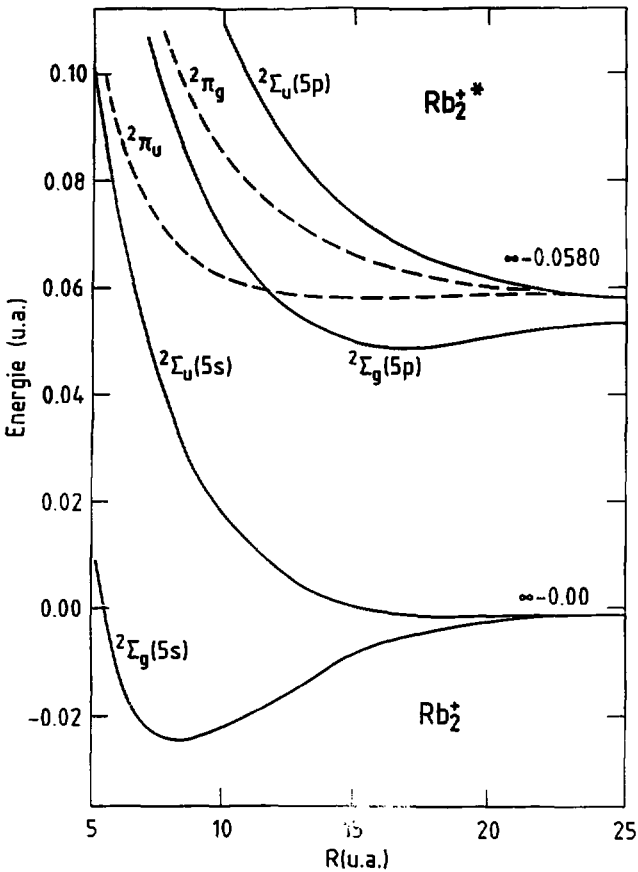


Figure 42 - Courbes de potentiel associées asymptotiquement aux configurations Rb(5s) + Rb^+ et Rb(5p) + Rb^+ calculées par A. Valance / /.

Les états de symétrie $^2\Pi_u$ et $^2\Pi_g$ de Rb_2^{+*} sont tracés à partir des courbes calculées par Na_2^{**} et K_2^{**} par Q. Nguyen-Tuan / /.

pour chacune des courbes Σ pour tester l'influence de la forme du potentiel de la voie d'entrée sur les sections efficaces.

Dans le programme de calcul, les potentiels sont introduits sous une forme analytique dont les paramètres sont ajustés pour représenter le plus fidèlement possible des courbes de A. Valance.

- L'état $Rb_2^{+*}\ {}^2\Sigma_g$ est bien représenté par un potentiel de Morse :

$$V^*({}^2\Sigma_g) = E_P \left| e^{2\gamma(1 - R/R_E)} - 2\, e^{\gamma(1 - R/R_E)} \right| \qquad (F.14)$$

où

E_P = .00747 u.a. (profondeur du point de potentiel)

R_E = 16.5 u.a. (distance d'équilibre)

γ = 2.6

- La voie purement répulsive $Rb_2^+\ {}^2\Sigma_u$ est représentée asymptotiquement (R > 15 u.a.) par une loi du type :

$$V^*\ ({}^2\Sigma_u) = 1.506 \times 10^5 / R^6 \qquad \text{(en u.a.)} \qquad (F.15)$$

- La voie de sortie $Rb_2^+\ {}^2\Sigma_g$ présente un minimum E'_P de 0.0237 u.a. à R'_E = 8.5 u.a. Elle est modélisée sous la forme :

$$V^+({}^2\Sigma_g) = E'_P \left| e^{2\gamma'(1 - R/R'_E)} - 2\, e^{\gamma'(1 - R/R'_E)} \right| \qquad (F.16)$$

où $$\gamma' = 2.4 - \left(\frac{5}{(R - R'_E)^2 + 5} \right)$$

F.III.5.b - Largeur d'autoionisation $\Gamma(R)$

La largeur d'autoionisation $\Gamma(R)$ est définie par :

$$\Gamma(R) = 2\pi \sum_{l'} | < \psi_i \mid H \mid \psi_f > |^2\ \rho(\varepsilon) \qquad (F.17)$$

Dans les études précédentes portant sur l'ionisation Penning, cette fonction $\Gamma(R)$ n'est déterminée ab initio que dans le cas le plus simple ($He^* + H$) / 89, 82-87 /. Pour les autres systèmes, cette largeur d'autoionisation est déduite du comportement des sections efficaces expérimentales / 4, 75, 79, 91 / avec l'énergie de la collision. Des approches théoriques / 60, 96 / donnent aussi une forme générale de la dépendance de Γ en fonction de la distance intermédiaire R. L'ensemble de ces études conduit à des résultats qualitativement identiques que nous reprenons ici :

L'interaction dipôle-dipôle V_{dd} est responsable du mécanisme d'ionisation direct. Cette interaction est dominante dans le domaine des grandes distances internucléaires ($R \gg r_{nl} > r_{5p}$). Le terme d'échange est en effet négligeable quand la distance intermédiaire est très supérieure à l'extension spatiale r_{nl} et r_{5p} des orbitales des électrons excités. A grande valeur de R, $\Gamma(R)$ prend la forme :

$$\Gamma(R) = \Gamma_{di}(R) = 2\pi \sum_{l'} |V_{dd}|^2 \rho(\varepsilon)$$

$$\Gamma_{di}(R) = \frac{8\pi}{R^6} \sum_{l'} (5p \,||D_1||\, 5s)^2 \, (nl \,||D_2||\, \varepsilon l')^2 \, \rho(\varepsilon) \qquad (F.18)$$

Les éléments de matrice réduits dipolaires apparaissant dans (F.18) sont aisèment déduits du coefficient d'Einstein de la transition 5p → 5s et de la section efficace de photoionisation de l'électron nl / 95 /.

A plus courtes distances interatomiques, le mécanisme d'échange est prépondérant. La dépendance en R de $\Gamma(R)$ est généralement obtenue sous la forme / 4, 11, 96 /

$$\Gamma(R) = \Gamma_{ech}(R) = f(R)\, e^{-R/B} \qquad (F.19)$$

où f(R) est une fonction lentement variable de R. Cette forme est réaliste puisque $\Gamma_{ech}(R)$ traduit le recouvrement asymptotique de deux fonctions d'ondes centrées sur chacun des atomes.

Dans la réaction d'ionisation Penning étudiée deux mécanismes d'échange sont possibles selon que l'électron 5p ou l'électron nl est échangé (figure 43) :

$$\text{(i)} \quad Rb(e_1(nl)) + Rb(e_2(5p)) \rightarrow Rb(e_2(5s)) + Rb^+ + e_1$$

$$\text{(ii)} \quad \rightarrow Rb^+ + Rb(e_1(5s)) + e_2$$

La réaction (i) semble à priori plus probable car l'électron 5p est beaucoup plus fortement lié à l'atome que l'électron très excité nl.

Considérons tout d'abord ce mécanisme (i) :

Dans leur étude, W.H. Miller et H. Morgner / 97 / ont montré que la dépendance en R de la fonction $\Gamma_{ech}(R)$ est essentiellement contenue dans la probabilité de transfert, d'un atome à l'autre, de l'électron interne.

Cette probabilité d'échange de charge est calculée selon la loi phénoménologique d'Olson et al. / 98 /. Cette loi a été obtenue, en accord avec les calculs asymptotiques de Smirnov / 99 /, en analysant par la théorie Landau-Zener / 100/ un grand nombre de sections efficaces d'échange de charge. Elle n'est correcte que si l'état initial et l'état final de l'électron transféré présentent des potentiels d'ionisation élevés ($\sim$ 3,5 eV) (cf. Chapitre G.V.2). Elle peut s'appliquer à la réaction précédente dans le cas de l'échange de l'électron 5p. Les seuils d'ionisation des états 5s et 5p sont en effet respectivement de 4,2 et 2,6 eV.

Le transfert d'un électron initialement dans l'état 5p sur l'atome A, vers l'état 5s de l'atome B résulte de l'interaction H_{AB} donnée par / 98 / :

$$H_{AB} = a\ R\ e^{-\ 0,86\ R/b} \qquad \text{(F.20)}$$

Soient I_A et I_B les énergies de liaison de l'électron dans l'état 5p et dans l'état 5s. Les constantes a et b sont définies par :

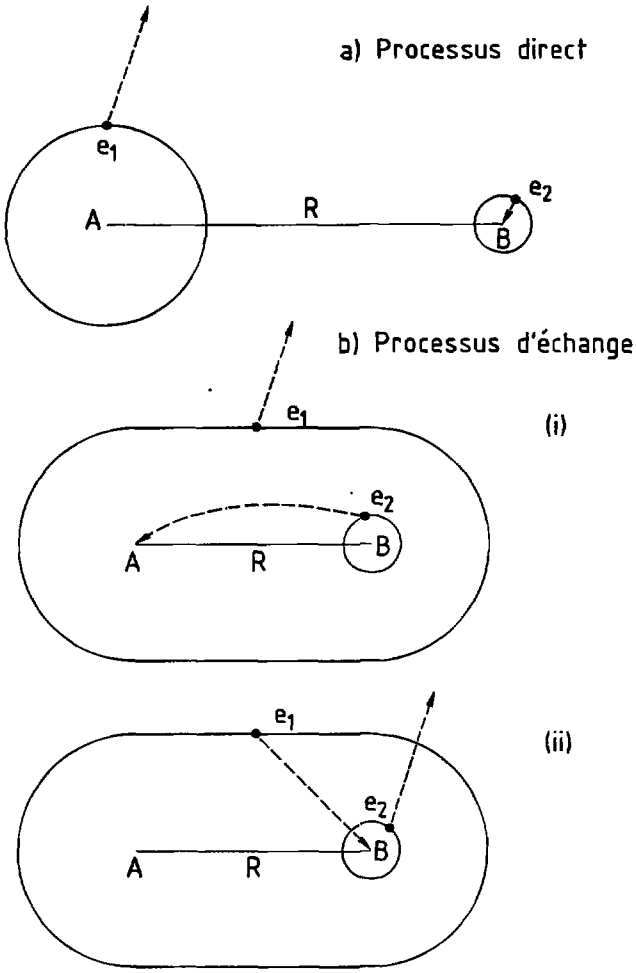


Figure 43 - Représentation schématique de l'ionisation Penning.
a) Processus direct
b) Processus d'échange
(i) échange de l'électron 5p
(ii) échange de l'électron nl.

$$\frac{1}{b} = \frac{(2I_A)^{1/2} + (2I_B)^{1/2}}{2}$$

$$a = \frac{(I_A I_B)^{1/2}}{b} \qquad (F.21)$$

on obtient ainsi la fonction $\Gamma_{ech}(R)$ proportionnelle à la quantité :

$$\Gamma_{ech}(R) \sim 2\pi\ a^2\ R^2\ e^{-\ 2\ x\ 0,86\ x\ R/b} \qquad (F.22)$$

Le facteur de proportionnalité est égal à l'intégrale de recouvrement de la fonction d'onde moléculaire de l'électron très excité (nl) avec le continuum. Il contient la dépendance, en fonction de l'énergie de l'électron éjecté ε, de $\Gamma(R)$ / 97 /. Dans notre système ε est pratiquement constant. La fonction $\Gamma_{ech}(R)$ est donc définie par (F.22) à une constante multiplicative près A :

$$\Gamma_{ech}(R) = f(R)\ e^{-\ 2\ x\ (0,86\ R/b)}$$

$$f(R) = AR^2 \qquad (F.23)$$

Dans le calcul, la constante A est ajustée pour reproduire nos résultats expérimentaux.

La fonction $\Gamma_{ech}(R)$ associée au second mécanisme d'échange ((ii) transfert de l'électron très excité nl) ne peut être représentée à partir de la loi simple d'Olson (potentiel d'ionisation < 1 eV). Cependant la comparaison entre cette loi et le calcul de B.M. Smirnov / 99 / ou de R.K. Janev et A. Salin / 101 / montre que le terme exponentiel semble correct pour un état de faible potentiel d'ionisation.

Le mécanisme d'échange est alors traité globalement en prenant $\Gamma_{ech}(R)$ sous la forme (F.23). Différents calculs sont réalisés pour chaque valeur de la constante b : b = 2,02 pour l'échange de l'électron 5p et b $\sim$ 2,4 pour l'échange de l'électron nl. La sensibilité du résultat vis-à-vis de f(R) est appréciée en considérant successivement f(R) = AR puis AR^4.

La largeur d'autoionisation totale, pour une valeur quelconque de la distance internucléaire, est la somme du terme direct et du terme d'échange / 92 / :

$$\Gamma(R) = \Gamma_{ech}(R) + \Gamma_{di}(R) \qquad (F.24)$$

Pratiquement, pour débuter le calcul, une valeur initiale de la constante A est nécessaire. $\Gamma_{ech}(R)$ et $\Gamma_{di}(R)$ sont respectivement dominant pour $R \ll r_{nl}$ et $R \gg r_{nl}$. Les deux fonctions se croisent dans un domaine de distances internucléaires centré sur r_{nl}. L'étude précédente de A. Pesnelle et S. Runge / 91,92 / sur le système He^* $(3p\ ^1P_1)$ + Ne donne un point d'intersection R_c = 7,8 a.u., défini par :

$$\Gamma_{ech}(R_c) = \Gamma_{di}(R_c) \qquad (F.25)$$

Le rayon moyen de l'état excité $3p\ ^1P_1$ est de 12,6 a.u. Il est bien comparable à R_c. La valeur initiale de A est donc choisie selon la condition :

$$\Gamma_{ech}(r_{nl}) = \Gamma_{di}(r_{nl}) \qquad (F.26)$$

Des valeurs supérieures ou inférieures sont considérées au cours du calcul.

F.III.4 - Résultats du calcul théorique

Les sections efficaces σ_{IA} et σ_{IP} sont calculées pour les systèmes Rb(5d) + Rb(5p) et Rb(7s) + Rb(5p). On dispose dans ces deux cas d'informations expérimentales sur les taux d'ionisation atomique et associative.

Les états 5d et 7s présentent un comportement complètement différent vis-à-vis de l'ionisation induite par le mécanisme direct. En effet, les section efficaces de photoionisation de l'état 5d et de l'état 7s, à λ = 780 nm, sont dans le rapport :

$$\frac{\sigma(5d\ ,\ \lambda_{5p \to 5s})}{\sigma(7s\ ,\ \lambda_{5p \to 5s})} = 190$$

Les largeurs d'autoionisation $\Gamma_{di}(R)$ sont proportionnelles à ces sections efficaces et présentent donc le même rapport. Le processus direct est ainsi nettement plus probable dans le cas du 5d.

L'analyse faite sur le niveau 5d montre que le mécanisme de type direct est dominant. Ceci nous permet de réaliser le calcul pour les niveaux d supérieurs, à partir de la seule donnée de l'interaction dipôle-dipôle.

F.III.4.a - Résultats pour le niveau 5d

Plusieurs calculs sont réalisés : La voie d'entrée est successivement la voie attractive ($^2\Sigma_g$) ou répulsive ($^2\Sigma_u$) et différentes valeurs de la constante ajustable A de $\Gamma_{ech}(R)$ sont considérées (cf. (F.23)).

Les paramètres de la fonction $\Gamma(R)$ sont les suivants :

$$(5p\ ||D_1||\ 5s)^2 = 27{,}711 \text{ u.a.}$$
$$\sum_{l'} (5d\ ||D_2||\ \varepsilon l')^2\ \rho(\varepsilon) = 108{,}26 \text{ u.a.} \qquad \text{(figure 44)}$$

La constante b dans la partie d'échange est calculée selon la formule (F.21) en considérant l'échange de l'électron 5p :

$$b = 2{,}02 \text{ u.a.}$$

Le rayon moyen associé à l'état 5d (de nombre quantique principal effectif $n^* = 3{,}71$) est donné par la formule générale /102/ :

$$r_{nl} = (n^*)^2\ (1 + \frac{1}{2}\ (1 - \frac{1\ (l+1)}{(n^*)^2}) \qquad \text{(F.27)}$$
$$r_{5d} = 17{,}6 \text{ u.a.}$$

La valeur initiale de A déduite de (F.26) est alors égale à 30 u.a.

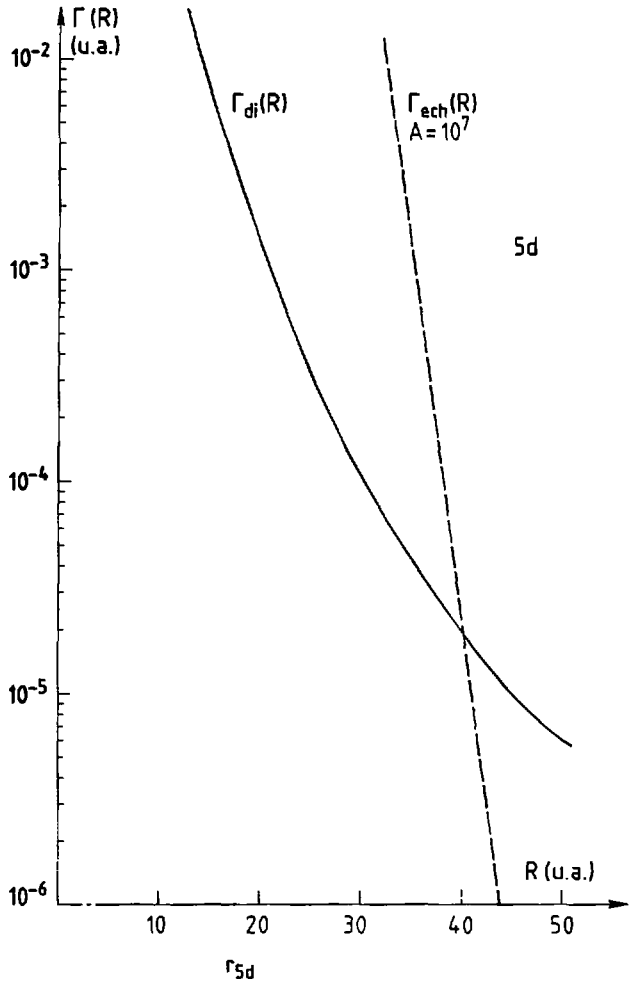


Figure 44 - Largeur d'autoionisation Γ(R) dans le cas du niveau 5d.

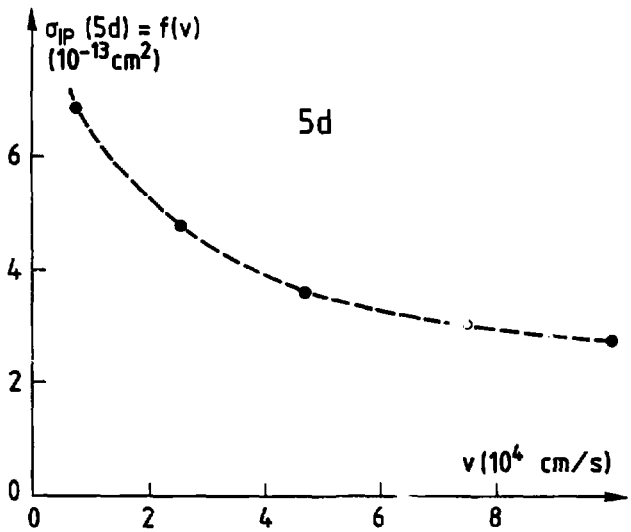


Figure 45 - Section efficace d'i nisation Penning atomique en fonction de la vitesse relative des atomes pour le niveau 5d.

Les résultats du calcul sont simples :

- les mêmes valeurs des sections efficaces sont obtenues pour des valeurs de A quelconques entre 0 et 10^7 u.a.
- la section efficace d'ionisation associative σ_{IA} est toujours nulle.
- σ_{IP} décroît lentement, avec la vitesse initiale v, de 7.10^{-13} cm^2 à $2,5.10^{-13}$ cm^2 dans la gamme de vitesse couverte pour la distribution thermique (figure 45).

Le taux de réaction $k_{IP}(5d)$ est déduit de la relation :

$$k_{IP}(5d) = \int_0^\infty \sigma_{IP}(5d)\ M(v)\ v\ dv$$

où M(v) est la distribution de Maxwell des vitesses à T = 450°K.

On obtient ainsi :

$$k_{IP}(5d) = 1,75.10^{-8}\ cm^3.s^{-1}$$

à comparer avec la valeur expérimentale $(3,5 \pm 0,7).10^{-8}\ cm^3.s^{-1}$. Ceci constitue un accord tout à fait satisfaisant si l'on considère l'erreur absolue estimée sur k_{IP} (§ F.I.2) et les approximations du modèle (§ F.III.5). Le taux d'ionisation calculé confirme la forte efficacité de la réaction.

F.III.4.b - Résultats pour le niveau 7s

Dans le cas de ce niveau, un premier calcul est réalisé avec une constante A nulle. Le processus direct est seul considéré.

Les paramètres de $\Gamma_{di}(7s)$ sont :

$$(5p\ ||D_1||\ 5s)^2 = 27,711\ u.a.$$

$$\sum_{l'} (7s\ ||D_2||\ \varepsilon l')^2\ \rho(\varepsilon) = 0,728\ u.a. \qquad \text{(figure 46)}$$

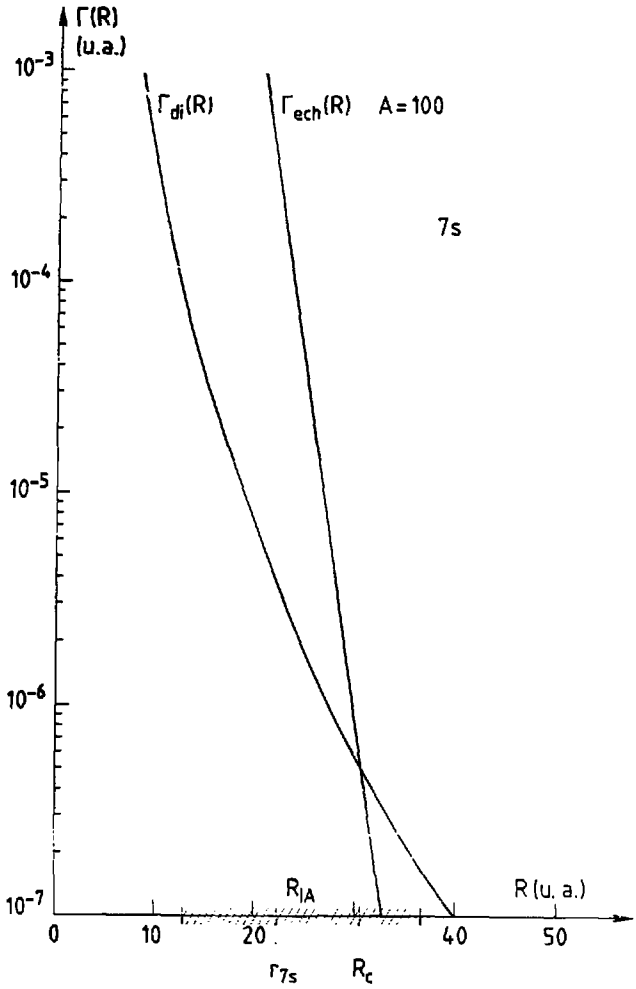


Figure 46 - Largeur d'autoionisation $\Gamma(R)$ dans le cas du niveau 7s. La zone achurée donne la gamme de distances interatomiques où l'ionisation associative est possible ($R_c < R_{IA}$).

Le résultat montre que les voies atomiques et associatives sont ouvertes et donne les taux de réaction suivants :

Voie d'entrée attractive ($^2\Sigma_g$)	Voie d'entrée répulsive ($^2\Sigma_u$)
$k_{PI}(7s) = 3 \ .10^{-9}$ cm^3.s^{-1}	$k_{PI}(7s) = 6,9.10^{-10}$ cm^3.s^{-1}
$k_{AI}(7s) = 1,9.10^{-9}$ cm^3.s^{-1}	$k_{AI}(7s) = 1,1.10^{-10}$ cm^3.s^{-1}

En pondérant les différentes voies d'entrée possibles, par leur poids statistique respectif, on obtient une probabilité 1/2 de suivre une voie attractive ou répulsive. La valeur globale des taux de réaction est alors la moyenne des valeurs précédentes :

$$k_{IP}(7s) = 1,8.10^{-9} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$$

$$k_{IA}(7s) = 1 \ .10^{-9} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$$

Cette valeur de k_{IP} est six fois inférieure au taux mesuré ($1,1.10^{-8}$ cm^3.s^{-1}). Le rapport k_{IP}/k_{IA} est de 1,8 : ceci est en complet désaccord avec les résultats des expériences (cf. § F.II.3) indiquant un rapport de l'ordre de 100.

L'interaction d'échange joue donc un rôle dans le cas des niveaux s. Elle est introduite dans le calcul sous la forme (F.23). Des valeurs de A croissantes sont successivements testées.

Pour augmenter le rapport k_{IP}/k_{IA}, il faut diminuer le facteur de survie dans la région R_o, R_{IA}. Par ailleurs, augmenter $\Gamma_{ech}(R)$ a pour effet d'accroître le taux d'ionisation dans le domaine $R < R_c$ (f e 46). Il faut donc choisir une valeur de R_c supérieure ou égale à R_{IA}.

R_{IA} est compris entre 15,2 a.u. à v = 100 m/s et 13,2 a.u. à v = 1 000 m/s pour la voie d'entrée $^2\Sigma_g$ attractive (figure 50) et entre 36,5 a.u. et 13,1 a.u. pour la voie $^2\Sigma_u$

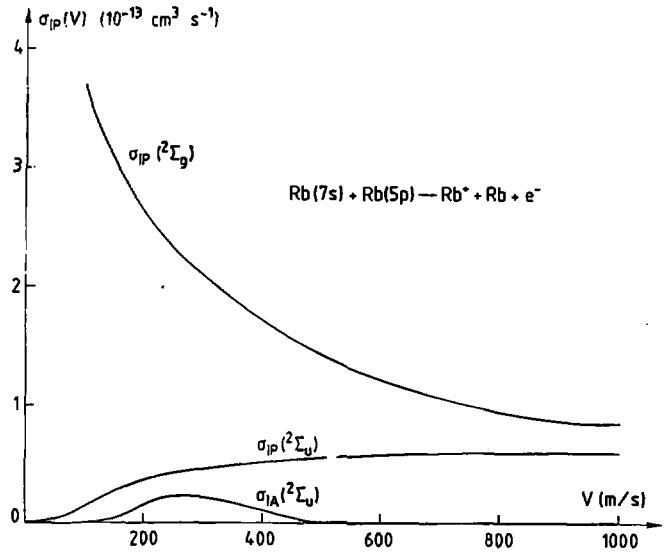


Figure 47 - Dependance en fonction de la vitesse des sections efficaces d'ionisation Penning atomique et moléculaire.

répulsive (figure 51). Les valeurs de A extrêmes déduites de la condition $R_c = R_{IA}$ sont :

$$R_{IA} = 13,2 \text{ u.a.} \quad A = 3.10^{-2} \text{ u.a.}$$

$$R_{IA} = 36,5 \text{ u.a.} \quad A = 4.10^{3} \text{ u.a.}$$

La valeur choisie selon le critère (F.26) est A = 1,2 u.a. pour r_{7s} = 22,35 u.a. (F.27).

Si R_c est choisi dans l'intervalle (13 u.a., 16 u.a.) la formation d'ion Rb_2^+ sur la voie $^2\Sigma_g$ décroît. Mais le rapport k_{IP}/k_{IA} reste pratiquement constant sur la voie $^2\Sigma_u$. Ceci conduit à un pourcentage encore trop élevé d'ionisation associative.

Un rapport k_{IP}/k_{IA} proche de 100 est obtenu avec A = 100 u.a. R_c est alors de 30 u.a. La voie attractive ne permet plus la formation d'ions moléculaires. La figure 47 donne les variations des sections efficaces en fonction de la vitesse. Les taux de réaction suivants sont déduits :

$$k_{IP}(7s) = 4,8.10^{-9} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$$

$$k_{IA}(7s) = 6,9.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1} \qquad \frac{k_{IP}}{k_{IA}} \sim 70$$

Lorsque le coefficient b ou f(R) sont modifiés dans $\Gamma_{ech}(R)$, les mêmes taux de réaction sont obtenus pour des valeurs de A telles que R_c reste pratiquement constant.

Le taux d'ionisation Penning $k_{IP}(7s)$ est seulement inférieur d'un facteur 2 à la valeur expérimentale $(1,1 \pm 0,4).10^{-8}$ $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. L'accord est le même que celui observé précédemment pour $k_{IP}(5d)$. Une valeur de la constante A est ainsi obtenu, rendant compte de la formation des ions moléculaires. R_c est supérieur au rayon moyen r_{7s} de l'orbitale excitée.

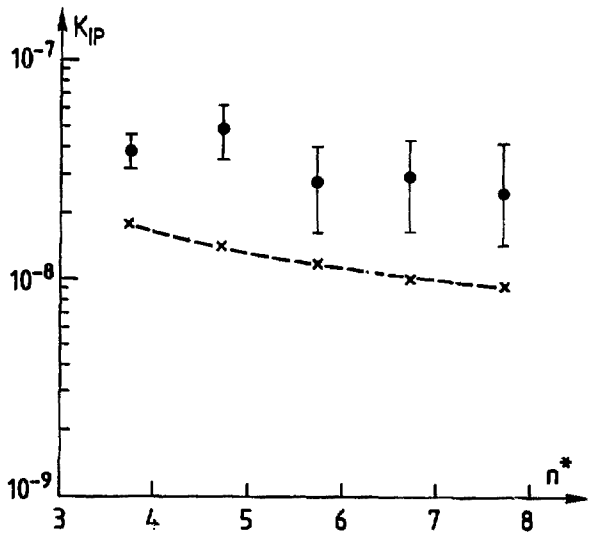


Figure 48 - Taux de réaction d'ionisation Penning pour l'ensemble des niveaux d.

● valeurs expérimentales.

--x-- valeurs théoriques.

F.III.4.c - Résultats pour les niveaux nd

Le taux de réaction associé au niveau 5d est calculé à partir de la seule donnée de $\Gamma_{di}(R)$. Les niveaux d supérieurs (6d à 9d) présentent aussi une forte section efficace de photoionisation (cf. Tableau IV, § C.IV.3). Ceci nous permet de réaliser pour ces niveaux un calcul identique.

Les éléments de matrice réduits dipolaires utilisés sont déduits des sections efficaces de photoionisation calculées par M. Aymar / /.

$$\sum_{l'} (6d\ ||D||\ \varepsilon l')^2\ \rho(\varepsilon) = 54{,}13 \text{ u.a.}$$

$$\sum_{l'} (8d\ ||D||\ \varepsilon l')^2\ \rho(\varepsilon) = 18{,}05 \text{ u.a.}$$

$$\sum_{l'} (7d\ ||D||\ \varepsilon l')^2\ \rho(\varepsilon) = 29{,}23 \text{ u.a.}$$

$$\sum_{l'} (9d\ ||D||\ \varepsilon l')^2\ \rho(\varepsilon) = 13{,}17 \text{ u.a.}$$

Les taux de réaction suivant sont obtenus :

$$k_{IP}(6d) = 1{,}4.10^{-8}\ cm^3.s^{-1}$$

$$k_{IP}(8d) = 1{,}0.10^{-8}\ cm^3.s^{-1}$$

$$k_{IP}(7d) = 1{,}2.10^{-8}\ cm^3.s^{-1}$$

$$k_{IP}(9d) = 0{,}9.10^{-8}\ cm^3.s^{-1}$$

L'ensemble des $k_{IP}(nd)$ calculé est globalement inférieur d'un facteur 2 aux valeurs expérimentales. Cependant, la légère décroissance de $k_{IP}(nd)$ observée est bien rendu par le calcul (figure 48).

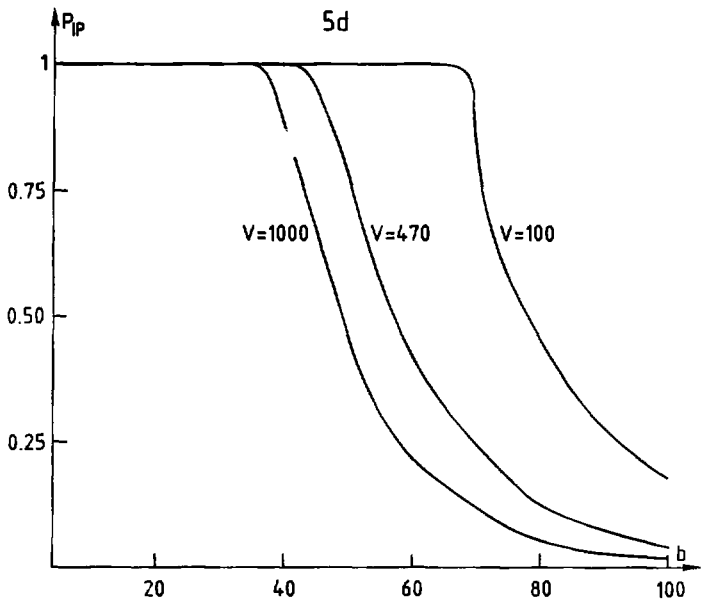


Figure 49 - Probabilité d'ionisation Penning atomique en fonction du paramètre d'impact pour trois valeurs de la vitesse relative v (m/s).

F.III.5 - Commentaires sur les résultats du calcul

F.III.5.a - Taux de réaction associés aux états nd

Les taux de réaction associés aux états nd sont indépendants de la forme du potentiel et de $\Gamma_{ech}(R)$. Ceci s'explique simplement en regardant les résultats détaillés du calcul.

A une vitesse relative initiale v, le comportement de la probabilité d'ionisation $P_{IP}(b)$ en fonction du paramètre d'impact b montre une saturation à 1 suivie d'une lente décroissance. Par exemple, pour le 5d (figure 49), l'ionisation est totale pour les paramètres d'impact inférieurs à respectivement 68, 42 et 38 u.a. pour les vitesses 100, 470 et 1 000 m/s. Ainsi les courbes de potentiel et la largeur d'autoionisation (R) ne sont pas testées à R < 30 u.a.

Les courbes de potentiel de symétrie $^2\Sigma_u$ et $^2\Sigma_g$ ne sont notablement distinctes que pour R < 20 u.a. On comprend ainsi que le résultat du calcul soit indépendant des potentiels. $\Gamma_{ech}(R)$ a une influence dominante aux courtes distances interatomiques ($R < r_{nd}$). Sa valeur ne peut donc pas être ajustée.

Quant l'ionisation est totale, le calcul montre qu'elle se produit avec une forte probabilité pour $R > R_o + 5$ u.a. Le facteur de survie dans la région (R_o, R_{IA}) (figures 50 et 51) est très faible. Les sections efficaces d'ionisation associative sont donc pratiquement nulles.

F.III.5.b - Taux de réaction associé à l'état 7s

La collision, avec un atome excité dans l'état 7s, montre un comportement très différent de celui du 5d. Les probabilités d'ionisation aux grandes distances internucléaires sont faibles : $\Gamma_{di}(7s) \approx \Gamma_{di}(5d) / 190$.

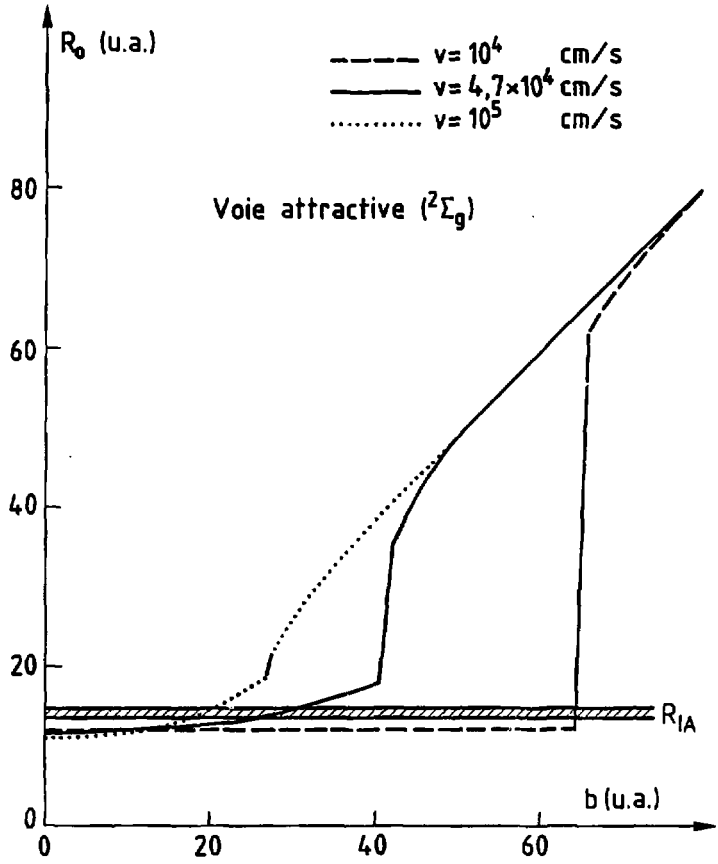


Figure 50 - Valeurs du point tournant R_o en fonction du paramètre d'impact b pour la voie attractive $^2\Sigma_g$. Les traits pleins verticaux indiquent les discontinuités sur R_o.

Les différentes valeurs possibles de R_{AI} selon la vitesse relative v sont situées dans la zone hachurée.

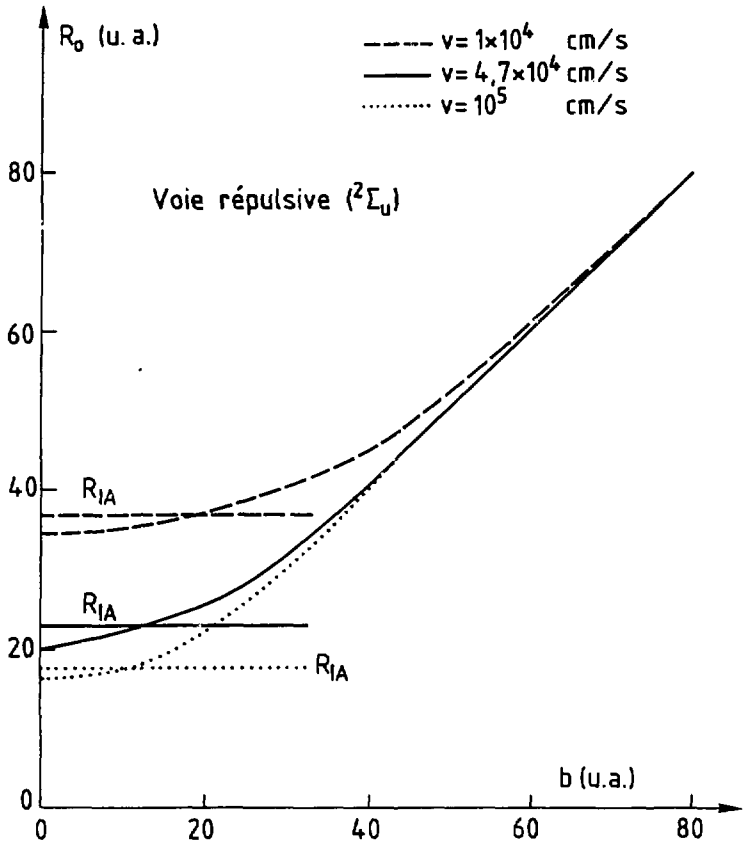


Figure 51 - R_o = f(b) pour la voie répulsive $^2\Sigma_u$. Les différentes valeurs de R_{AI} en fonction de v sont indiquées par les traits horizontaux.

α) En suivant la voie d'entrée attractive ($^2\Sigma_g$), les valeurs du point tournant R_o en fonction du paramètre d'impact b présentent une discontinuité (figure 50). Le potentiel effectif $V^*_{eff}(R,b)$ présente en effet un maximum secondaire V_m à R compris entre 20 et 70 u.a. Tant que V_m est inférieur à E_c, le point attractif permet aux atomes de s'approcher ; le point tournant est situé à R < 20 u.a. La probabilité totale d'ionisation ($P_{IP}(R) + P_{IA}(R)$), résultant de l'intégrale sur l'ensemble du parcours ((F.10) et (F.11)) est égale à 1 (figure 52).

Si V_m est supérieur à E_c, la barrière centrifuge empêche les atomes de s'approcher et la probabilité d'ionisation est très faible (figure 52).

La valeur de la constante A choisie fait que l'ionisation se produit essentiellement au-delà de 20 u.a. Le facteur de survie dans la région (R_o, R_{AI}) est très faible. Ce qui conduit à des sections efficaces d'ionisation associative $\sigma_{IA}(v)$ négligeables.

β) Si la voie d'entrée est répulsive ($^2\Sigma_u$), le point tournant est situé à R élevé pour les vitesses v les plus basses (figure 51). Le système explore alors les régions où $\Gamma(R)$ reste faible. L'ionisation se produit essentiellement près de R_o, là où la vitesse radiale $v_b(R)$ s'annule. Le taux d'ionisation $P(R) = \Gamma(R)/v_b(R)$ augmente en effet très rapidement quand $v_b(R) \to 0$. Comme R_{IA} est supérieur à R_o pour les faibles paramètres d'impact (figure 51), l'ionisation sous la forme associative est possible (figure 53).

Aux vitesses élevées, R_{IA} devient inférieur à 20 u.a. (figure 51). L'ionisation se produit alors uniquement sous la forme atomique (figure 53).

Cette présentation détaillée des résultats intermédiaires du calcul pour les niveaux nd et 7s montre l'influence du terme direct. La différence d'ordre de grandeur de $\Gamma_{di}(R)$ entre un

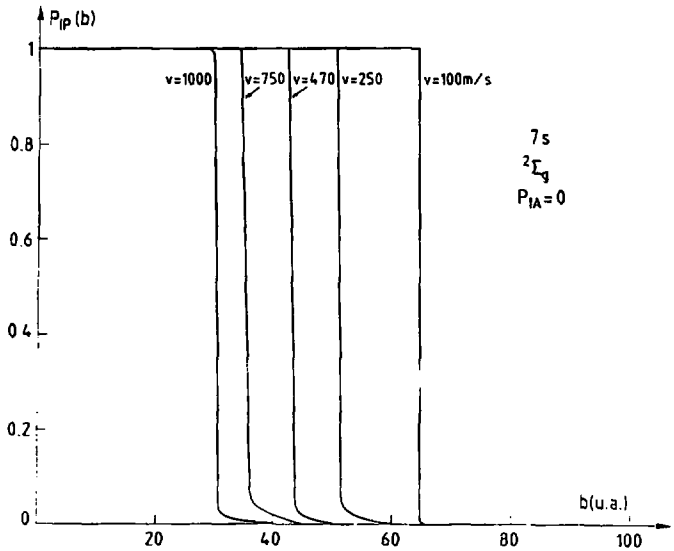


Figure 52 - Probabilité d'ionisation atomique P_{PI} en fonction du paramètre d'impact (Etude du niveau 7s par la voie d'entrée attractive $^2\Sigma_g$).

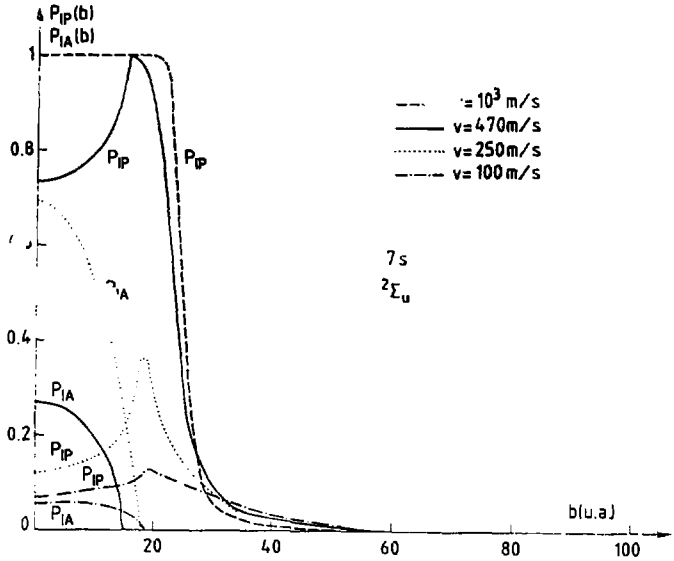


Figure 53 - Probabilité d'ionisation Penning atomique P_{IP} et associative P_{AI} en fonction du paramètre d'impact (niveau 7s - voie d'entrée répulsive).

niveau d et le niveau 7s a un effet relativement modeste sur les valeurs de σ_{IP} acteur 3). σ_{IA} est par contre fortement modifiée : $\Gamma_{di}(R)$ étant fort, le systèr est ionisé à grandes distances interatomiques ; l'ionisation sous la forme associative est ainsi rendue impossible. Si $\Gamma_{di}(R)$ est faible, les atomes peuvent s'approcher, sans que l'ionisation se produise, jusqu'au niveau du puits de potentiel de Rb_2^+, permettant ainsi la formation d'ions moléculaires.

F.III.6 - Discussion sur la validité du modèle

a) Le calcul a été réalisé dans le cadre d'une approche classique. Cette approche est justifiée / 4 / si l'énergie cinétique initiale E_c est très supérieure aux profondeurs des puits de potentiels (ici Rb_2^{+*} et Rb_2^+) et si la longueur d'onde associée à la particule ($\lambda = h/\mu v$) est très inférieure à la portée de ces potentiels.

La première condition n'est pas réalisée pour les faibles paramètres d'impact où le système pénètre dans les puits de potentiel.

$$E_c \simeq 1{,}4.10^{-3} \text{ a.u.} \quad (0{,}04 \text{ eV})$$

profondeur du puits $Rb_2^+ = 2{,}37.10^{-2}$ a.u. (0,64 eV)

profondeur du puits $Rb_2^{+*} = 7{,}47.10^{-3}$ a.u. (0,20 eV)

La seconde est largement vérifiée :

$$\lambda \simeq 0{,}06 \text{ a.u.}$$

portée des potentiels : $Rb_2^+ = 8{,}5$ a.u., $Rb_2^{+*} = 17$ a.u.

Un calcul semi-classique a alors été réalisé. Il consiste à introduire un potentiel complexe dans l'équation de Schrödinger pour rendre compte du caractère autoionisant du complexe formé lors de la collision. Le calcul de la section efficace totale / 4 / conduit à une forme très semblable à l'expression obtenue

par le modèle classique, mais avec l'introduction d'un terme supplémentaire $D_{R_o}^{-}$:

$$\sigma_{IT} = \sigma_{IA} + \sigma_{IP} = 2\pi \int_o^{\infty} b\, db \left| 1 - \exp\left(- 4\, D_{R_o}^{-} - 2 \int_{R_o}^{\infty} \frac{\Gamma(R)}{v_b(R)}\, dR\right) \right| \qquad (F.28)$$

On montre, par le calcul, que le terme $4\, D_{R_o}^{-}$ reste négligeable devant l'intégrale $\int_{R_o}^{\infty} \Gamma\,(R)/v_b(R)$ dans tous les cas. Les résultats obtenus sont ainsi identiques à ceux déduits du modèle classique.

β) Les plus fortes approximations utilisées dans notre calcul concernent les potentiels. La présence de l'électron très excité peut altérer notablement leur allure. Ceci est seulement important dans l'analyse de la réaction à partir de l'état 7s ou la forme du potentiel de la voie d'entrée a une influence directe sur σ_{IA}. La fonction $\Gamma_{ech}(R)$ obtenue doit donc être considérée avec précaution : Le calcul montre simplement de façon qualitative qu'il est possible de rendre compte de la formation d'ions moléculaires dans ce cas.

Les valeurs de k_{IP} sont moins influencées par la forme des potentiels. Le bon accord obtenu avec les valeurs expérimentales, compte tenu des incertitudes, est significatif. Le modèle permet d'interpréter les forts taux de réaction observés.

γ) Enfin, différentes procédures sont testées pour déduire les taux de réaction moyennés sur les différentes voies d'entrée ($^2\Sigma_g$, $^2\Sigma_u$, $^2\Pi_u$, $^2\Pi_g$), en tenant compte des deux voies de sortie possible : Rb_2^+ $^2\Sigma_g$, $^2\Sigma_u$.

i) La première méthode utilisée consiste à effectuer la moyenne des taux de réaction obtenus par les voies d'entrée $^2\Sigma_g$ et $^2\Sigma_u$.

ii) La voie de sortie dissociative $^2\Sigma_u$ ne peut conduire à la formation d'un ion moléculaire. Le flux entrant est alors

divisé entre chacune des courbes $Rb_2^*(5p,nl)$ selon leur poids statistique et les voies de sortie sont choisies équiprobables.

iii) Les calculs ab initio de $\Gamma_{ech}(R)$ de R.K. Janev et al. / 60 / ou V.P. Zhdanov et M.I. Chibisov / 96 / donnent celui-ci proportionnel à l'élément de matrice réduit dipolaire entre les états initial et final du coeur ionique. Les règles de sélection usuelles sont alors introduites :

$$u \leftrightarrow g \qquad u \not\leftrightarrow u \qquad g \not\leftrightarrow g$$

Ces différentes approches conduisent à des résultats très voisins de la simple moyenne (i) effectuée initialement.

F.IV - CONCLUSION ET PERSPECTIVES SUR LA RÉACTION D'IONISATION PENNING

L'ionisation Penning entre deux atomes radiativement excités a été mise en évidence pour la première fois dans cette expérience. Cette réaction, sous la forme atomique, est un processus d'ionisation prépondérant dans nos conditions expérimentales. Les fortes sections efficaces observées ($\sigma_{IP} \simeq 6.10^{-13}$ cm^2) donnent la mesure de l'importance du phénomène. Cet ordre de grandeur est confirmé par les calculs théoriques basés sur l'approche de W.H. Miller / 11, 97 /.

Ce type de réaction a aussi été observé par J.L. Le Gouët et al. / 103 / dans leur étude par spectroscopie d'électrons, de l'ionisation collisionnelle d'une vapeur de sodium excitée par laser. Les électrons associés à la réaction :

$$Na(nl) + Na(3p) \rightarrow Na^+ + Na + e^- \quad (0,5 \text{ à } 1,5 \text{ eV})$$

sont détectés et la section efficace de la réaction est estimée à 10^{-12} cm^2, en bon accord avec notre étude. Ces observations montrent, par une approche très différente de la nôtre, l'importance de cette réaction / 104 /.

Une étude plus approfondie des mécanismes de la réaction reste cependant nécessaire :

L'importance relative des termes d'échange et direct dans la largeur d'autoionisation $\Gamma(R)$ n'a pu être toujours déterminée : L'ionisation de type direct suffit à interpréter les mesures associées aux niveaux d ; le terme d'échange a été fixé à partir du rapport entre l'ionisation atomique et associative pour la mesure liée à l'état 7s. Ceci n'est réalisable que pour ce niveau.

Une étude similaire sur une vapeur constituée d'un mélange d'alcalins permettrait d'identifier, lors des collisions hétéronucléaires, l'atome qui est ionisé. Un calcul théorique avec une séparation des contributions des deux termes de $\Gamma(R)$ permet de déterminer leur importance relative. Ceci peut être fait selon le schéma suivi dans la séparation des voies de sortie atomique et moléculaire.

D'un point de vue plus général, les collisions entre états excités présentent un intérêt certain par les fortes sections efficaces attendues. L'importance des sections efficaces pour les réactions entre deux atomes dans un état de Rydberg a été montrée récemment par l'expérience de G. Vitrant et al. / 105 /. Une forte densité (10^{12} at.cm^{-3}) d'atomes excités dans un état de Rydberg ($n = 38$) est créée dans une vapeur de césium. L'ionisation totale de la vapeur est alors observée. L'interprétation des mécanismes d'ionisation primaires initiant le plasma conduit à des sections efficaces d'ionisation Penning entre deux atomes de Rydberg de 10^{-11} cm^2 :

$$Cs(nl) + Cs(nl) \rightarrow Cs^+ + Cs^* + e^-$$

Cette expérience et les résultats que nous avons obtenu sur les états moyennement excités incitent naturellement à poursuivre l'étude vers l'ionisation collisionnelle d'atomes plus fortement excités.

TROISIEME PARTIE

Dans cette partie deux réactions collisionnelles sont traitées.

- La formation de paires d'ions

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb^{+} + Rb^{-}$$

est mise en évidence par une observation directe des ions Rb^{-} (Chapitre G).

- Le Chapitre H est consacré à la collision d'association d'énergie (ou "energy pooling")

$$Rb(5p\ ^{2}P_{3/2}) + Rb(5p\ ^{2}P_{3/2}) \rightarrow Rb(5d) + Rb(5s)$$

Cette réaction de formation d'un atome dans un état très excité (5d) est une des étapes de la chaîne de réactions permettant de former des ions à partir de l'excitation des atomes dans l'état résonnant.

CHAPITRE G

OBSERVATION DE LA FORMATION COLLISIONNELLE D'IONS NEGATIFS Rb^-

G.I - INTRODUCTION

La formation d'ions négatifs alcalins A^- par la réaction :

$$A^*(nl) + A \rightarrow A^+ + A^- \qquad (G.a)$$

est souvent invoquée / 106-108 / pour expliquer la formation d'ions A^+ dans une vapeur contenant une faible densité d'atomes excités. L'affinité électronique de l'ion A^- autorise la formation d'un ion A^+ bien que l'énergie totale disponible dans les collisions "atome excité-atome" soit inférieure au potentiel d'ionisation de l'atome A. Cette réaction n'a cependant, jamais été directement mise en évidence.

Par contre, un grand nombre de réactions de formation de paires d'ions ont été observées, par collision entre deux atomes différents dans leur état fondamental / 109, 110 /. L'équilibre énergétique de la réaction impose que l'un des partenaires ait une forte affinité électronique (halogène) du même ordre que le potentiel d'ionisation de l'autre partenaire (par exemple un alcalin). Parmi les atomes, le chlore a l'affinité électronique la plus élevée (3,6 eV) et le césium possède le potentiel d'ionisation le plus faible (3,89 eV) ; la réaction collisionnelle

$$A + B \rightarrow A^+ + B^- \qquad (G.b)$$

est donc toujours endothermique.

A une énergie proche du seuil de la réaction, les sections efficaces sont typiquement comprises entre 10^{-16} et 10^{-15} cm^2 pour les couples (Na, I) / 111 /, (Na, Br) / 112 /, (Cs, I) / 113/ et (Cs, O) / 114 /.

La réaction homonucléaire (G.a) présente des aspects différents par rapport à la réaction (G.b) : L'énergie d'excitation électronique d'un des atomes, compense la différence entre le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'atome. La réaction est endothermique ou exothermique selon l'état excité initial considéré. Elle reste possible même avec une faible affinité électronique. La réaction (G.b) est observée sur des atomes d'affinité électronique généralement supérieure à 3 eV. Celle du rubidium n'est que de 0,49 eV.

Dans le cadre général de cette étude de l'ionisation des états très excités de Rb, il est montré que la contribution de la réaction (G.a) à la production d'ions Rb^+ est négligeable (Chapitre D.V). La mise en évidence de la réaction nécessite donc l'observation directe des ions Rb^-.

Après inversion de l'ensemble des potentiels de l'optique ionique et du détecteur (§ B.IV.2), on observe des ions Rb^-. De nombreuses réactions / 109 / peuvent conduire à la formation de tels ions. Différents tests expérimentaux ont conduità proposer la réaction (G.a) pour expliquer l'origine de ces ions négatifs.

Le paragraphe suivant reproduit l'article donnant les éléments qui ont permis de caractériser la réaction.

G.II - MISE EN ÉVIDENCE DE LA RÉACTION DE FORMATION DE Rb^-

RAPID COMMUNICATIONS

PHYSICAL REVIEW A VOLUME 30, NUMBER 2 AUGUST 1984

Rapid Communications

The Rapid Communications section is intended for the accelerated publication of important new results. Manuscripts submitted to this section are given priority in handling in the editorial office and in production. A Rapid Communication may be no longer than 3½ printed pages and must be accompanied by an abstract. Page proofs are sent to authors, but, because of the rapid publication schedule, publication is not delayed for receipt of corrections unless requested by the author.

Experimental evidence for negative-ion formation by the collisional reaction $Rb(6d) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+ + Rb^-$

M. Cheret and L. Barbier

Service de Physique des Atomes et des Surfaces, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, Institut de Recherche Fondamentale, Commissariat à l'Energie Atomique, F-91191 Gif-sur-Yvette Cédex, France

(Received 26 March 1984)

Negative ions are observed in a rubidium vapor when atoms are excited to the 6*d* level. Analysis shows that they correspond to the collision $Rb(6d\,^2D_{5/2}) + Rb(5s) + \Delta E \rightarrow Rb^+ + Rb^-$. The rate coefficient of the process is found to be $(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-12}\ cm^3\,s^{-1}$ and the corresponding cross section $1.3 \times 10^{-16}\ cm^2$.

When highly excited atoms are created in a rubidium vapor, atomic and molecular ions (Rb^+ and Rb_2^+) are observed. Under our experimental conditions[1,2] the following collisional reactions are predominant.

(a) Hornbeck-Molnar associative ionization:

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb_2^+ + e^- \ .$$

(b) Penning atomic ionization:

$$Rb(nl) + Rb(5p) \rightarrow Rb^+ + e^- + Rb(5s) \ .$$

(c) Penning molecular ionization:

$$Rb(nl) + Rb(5p) \rightarrow Rb_2^+ + e^- \ .$$

By exciting the $Rb(6d\,^2D_{5/2})$ state we also observe Rb^- ions. The present paper describes the systematic search undertaken to explain the origin of these ions. Ion pair formation by collision between a highly excited atom and a ground-state atom, according to

$$\text{(d)}\ Rb(6d\,^2D_{5/2}) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+ + Rb^-$$

appears to be the only reaction consistent with the different experimental observations. A cross section σ^- for this mechanism is then deduced from the measurements.

The experimental arrangement has already been described.[1] Two multimode low-power cw dye laser beams cross in the center of a cylindrical cell ($T_{pol} = 355$ K, $T_{cell} = 450$ K, Rb density $= 10^{12}\ cm^{-3}$). The first laser beam (in $\lambda = 780$ nm, $P = 230$ mW) pumps the resonant state $Rb(5p\,^2P_{3/2})$ (density: $10^{10}\ cm^{-3}$) and the second one (visible, $\lambda = 630$ nm, $P = 210$ mW) completes the two step excitation to the $6d\,^2D_{5/2}$ state (density $10^8\ cm^3 s^{-1}$).

The total ion current is measured by two plates one on each side of the interaction volume and the ions are mass analyzed using a quadrupole spectrometer system located above the reaction cell in a differentially pumped chamber. *In order to observe negative ions the voltages on the ion* optic electrodes are inverted. The electron multiplier is wired up to operate under both polarities without any change in its gain. With such a device, the short time required to change the electrodes polarities allows positive and negative ions to be analyzed alternately under the same experimental conditions. The ion current at the output of the electron multiplier varies with the voltage on the first dynode. It is assumed that the efficiency is the same for both ion species when the ion current is saturated at constant gain.[3] This occurs at approximately 2400 eV for positive ions and 1800 eV for negative ions.

A multichannel analyzer integrates the signal over a large number of mass scanning cycles. A mass spectrum of positive ions [Fig. 1(a)] reveals Rb^+ and Rb_2^+ ions formed by reactions (a) and (b) [reaction (c) is negligible for $Rb(6d)$] and by photoionization of $Rb(6d)$ with the exciting lasers:

$$\text{(e)}\ Rb(6d) + h\nu \rightarrow Rb^+ + e^- \ .$$

The same mass scanning performed after inverting the electrode polarities clearly shows the presence of Rb^- ions [Fig. 1(b)].

Reactions producing negative ions have been experimentally investigated.

The medium is basically composed of ground-state atoms, molecules in a low-density ratio ($[Rb_2]/[Rb] = 4 \times 10^{-6}$), and excited atoms. Charged particles Rb^+, Rb_2^+, and e^- are created by reactions (a), (b), and (e); laser photons are permanently present. The studies of Massey[4] and Smirnov[5] indicate that many processes leading to the formation of negative ions have to be examined in such a medium; they involve neutral or ionized molecules reacting with electrons or photons:

$$\text{(f)}\ Rb_2 + e^- \rightarrow Rb^+ + Rb^- + e^- \text{ or } Rb + Rb^- \ .$$

$$\text{(g)}\ Rb_2^+ + e^- \rightarrow Rb^+ + Rb^- \ .$$

$$\text{(h)}\ Rb_2 + 2h\nu \rightarrow Rb^+ + Rb^-$$

This last reaction was used by Klewer, Beerlage, Los, and Van der Wiel[6] to explain Cs^+ observation after Cs_2 excitation. Under our experimental conditions we have verified

 ©1984 The American Physical Society

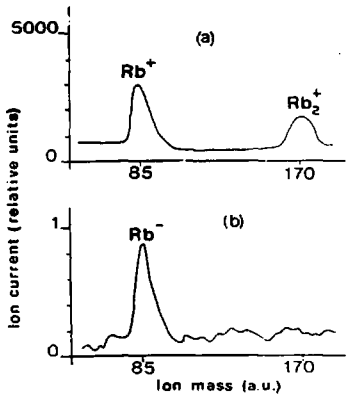


FIG. 1. Mass spectra of positive (a) and negative (b) ions. (a) 500 mass scanning, (b) 50000 mass scanning and amplification factor 46.

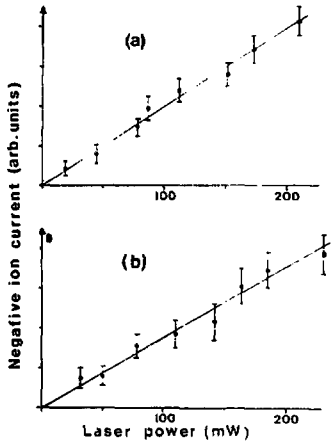


FIG. 2. Rb^- current (arbitrary unit) against laser power (mW) visible 630 nm (a) ir 780 nm (b).

that both lasers need to be tuned to the atomic transitions to produce negative ions. This eliminates reaction (h) and indicates that the $Rb(6d\,^2D_{5/2})$ level must be populated.

The intensity of the Rb^- signal varies linearly with the different laser powers (Fig. 2) as well as $Rb(6d\,^2D_{5/2})$ concentration and Rb_2 current. This observation is a second correlation between the excited level and the Rb^- signal. According to reactions (a), (b), and (e), the production rate of electrons contains a linear and a quadratic part in terms of the different laser powers.[1] This consideration eliminates any reaction involving electrons and particularly reactions (f) and (g).

It is also possible to photoionize the $Rb(5p\,^2P_{3/2})$ atom with one line of the Ar^+ laser (476 nm). This very efficient process produces an electron current ten times higher than the total collisional current. With this high electron density no Rb^- ions were detected. This definitely eliminates reactions between atoms or molecules and electrons. Rb^- ions are not produced by electrons or photons.

At least two reactions have to be considered:

$$\text{(i)}\ Rb(6d\,^2D_{5/2}) + Rb_2 \rightarrow Rb^- + Rb_2^+$$

$$\text{or}\ Rb^- + Rb^+ + Rb(5s)\ .$$

$$\text{(d)}\ Rb(6d\,^2D_{5/2}) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+ + Rb^-\ .$$

Decreasing the cell temperature from 453 to 383 K with a constant reservoir temperature of 353 K increases the Rb_2 concentration by a factor of 10 at approximately constant Rb density.[7] The Rb^- current remains at the same level: reactions with Rb_2 molecules are then invalidated.

All the experimental observations back up reaction (d) and indicate that the collision between a $6d\,^2D_{5/2}$ Rb atom and a ground-state atom is responsible for the Rb^- formation. In this reaction the energy necessary to create the positive Rb^+ ion (33 691.0 cm^{-1}) is approximately balanced by the electron affinity of $Rb(5s)$ (3919.2 cm^{-1}, Ref. 8) and by the electronic excitation of $Rb(6d\,^2D_{5/2})$ (28 698.4 cm^{-1}). The reaction is endoergic with an energy defect of 1082.4 cm^{-1}. This value can be compared to the thermal energy $kT = 315\ cm^{-1}$ at 453 K.

A rate coefficient k^- for ion pair formation can be obtained from the measurements. As Rb^- and Rb_2^+ ions are produced by collisions between the same partners, k^- is deduced from the Hornbeck-Molnar rate coefficient k_2 using

$$k^- = k_2 \frac{I(Rb^-)}{I(Rb_2^+)} = k_2 R\ .$$

The ratio R between the ion currents $I(Rb^-)$ and $I(Rb_2^+)$ represents the relative production rate for the two ion species. An additional laser beam was used to check that photodissociation of the Rb^- ion does not play a significant role. At 453 K $k_2 = (1.6 \pm 4) \times 10^{-10}\ cm^3 s^{-1}$, $R = (6.7 \pm 2) \times 10^{-1}$, and k^- is $(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-12}\ cm^3 s^{-1}$.

The cell temperature was reduced from 453 to 383 K. At various temperatures k^- can be determined as previously. Rb_2^+ ion current measurements show that k_2 is consistent within 20% throughout the whole temperature range. The $k^-(T)$ values are reported in Fig. 3. The experimental points can be fitted with a cross section σ^- equal to $1.3 \times 10^{-16}\ cm^2$ above the threshold and equal to zero below this limit and with a Maxwellian velocity distribution $f(v)$ according to

$$k^- = \int_0^\infty \sigma^-(v) f(v) v\, dv\ .$$

Ion pair formation in such collisions has been calculated in the framework of the Landau-Zener theory applied at the

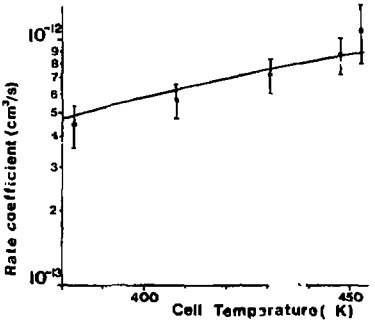


FIG. 3. Rate coefficient for negative-ion production, k^- (cm^3 s^{-1}) against cell temperature T(K): crosses, experimental points, full line, fitted curve with $\sigma^- = 1.3\times10^{-16}$ cm^2.

crossing point between the unperturbed atomic curve and the Coulombic Rb^+, Rb^- ion pair curve.[3,9] For $Rb(6d\ ^2D_{5/2})$ this crossing point occurs at 203 a.u. At this large internuclear distance it is not surprising that the scaling law of Olson[10] gives a very low value for the Landau-Zener coupling factor and consequently a negligible contribution to the rate coefficient: the crossing point is passed diabatically. H_{12} is larger for $5s$ and $7s$ levels (crossing points at 53 and 70 a.u.). These levels are weakly populated by radiative cascading mechanisms.[4] It has been checked by a direct excitation that they do not contribute to the measured Rb^- current.

In order to interpret the experimental results, crossing points at shorter distances could be considered, these points corresponding to another crossing of the covalent curve $Rb(6d)+Rb(5s)$ or to a transfer to another potential curve dissociating in a lower excited state.[6] It is also worth citing the calculation of Sidis, Kubach, and Fussen[11] on the system $H^+ + H^- \rightarrow H^+(n) + H$. They used both curve crossing (Landau-Zener) and curve noncrossing (Demkov-Nikitin[12]) models. The $n=2$ and 3 levels (crossing points with the unperturbed atomic curve, respectively, at 10.3 and 30.5 a.u.) explain the results of neutralization experiments above 200 eV and the authors suggest that below 200 eV the $n=4$ level (crossing point at 270 a.u.) could explain the discrepancy between experiment and theory.

For the first time Rb^- ions have been observed in an excited vapor. The complete set of experimental tests leads us to the conclusion that these ions originate from collisions between excited atoms and ground-state atoms. A theoretical explanation appears to require the determination of the molecular Rb_2 potential curves. The present study was performed for a level close to the ionic curve limit. Studies are presently underway on different excited levels above and below the ionic limit.

[1]M. Cheret, L. Barbier, W. Lindinger, and R. Deloche, J. Phys. B 15, 3467 (1982).
[2]L. Barbier and M. Cheret (unpublished).
[3]W. P. West, T. B. Cook, F. B. Dunning, R. D. Rundel, and R. F. Stebbings, J. Chem. Phys. 60, 5126 (1974).
[4]H. S. W. Massey, *Negative Ions*, 3rd ed. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 1976).
[5]B. M. Smirnov, *Negative Ions* (McGraw-Hill, New York, 1982).
[6]M. Klewer, M. J. M. Beerlage, J. Los, and M. J. Van der Wiel, J. Phys. B 10, 2809 (1977).
[7]A. N. Nesmeyanov, *Vapour Pressure of the Chemical Elements* (Elsevier, New York, 1963).
[8]J. Grey, F. Breyer, and H. Hotop, J. Phys. B 11, L589 (1978).
[9]B. M. Smirnov, Dok. Akad. Nauk SSSR 131, 92 (1965) [Sov. Phys. Dokl. 10, 218 (1965)]; 173, 316 (1967) [12, 242 (1967)].
[10]R. E. Olson, F. T. Smith, and E. Bauer, Appl. Opt. 10, 1848 (1971).
[11]V. Sidis, C. Kubach, and D. Fussen, Phys. Rev. A 27, 2431 (1983).
[12]Ye. N. Demkov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 45, 195 (1963) [Sov. Phys. JETP 18, 138 (1964)]; E. E. Nikitin, in *Advances in Quantum Chemistry*, edited by Per-Olov Löwdin (Academic, New York, 1970), Vol. 5, p. 135.

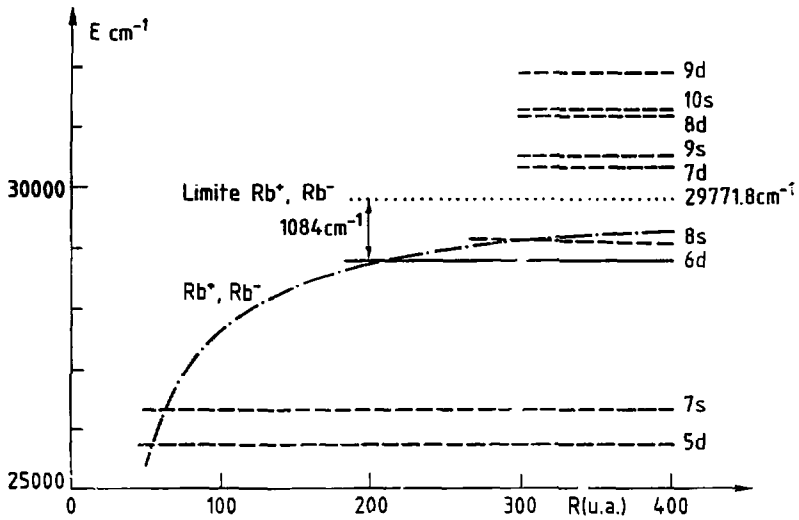


Figure 54 - Position en énergie par rapport à la courbe ionique Rb^+, Rb^- des différents niveaux étudiés.

G.III - AUTRES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'expérience précédemment décrite a été poursuivie. Les niveaux excités (s et d) compris entre les états 5d et 10s ont successivement été considérés. La position en énergie de ces niveaux est donnée avec une représentation de la voie de sortie ionique (V = AE - 1/R, AE : affinité électronique de Rb), figure 54. La réaction de formation de paires d'ions est endothermique pour les niveaux 5d, 7s, 6d et 8s. Elle est exothermique à partir du niveau 7d.

La formation d'ions Rb^- est observée à partir de l'excitation de l'ensemble de ces niveaux. Les différentes analyses caractérisant la réaction ont été reprises dans chaque cas. Les conclusions de ces observations expérimentales restent toujours favorables au processus collisionnel :

$$Rb(nl) + Rb(5s) \xrightarrow{k(nl)} Rb^+ + Rb^-$$

Comme dans le cas de l'ionisation Penning ou Hornbeck-Molnar, les cascades radiatives doivent être prises en compte. On définit alors un taux de réaction effectif $K^-(nl)$ caractéristique du milieu formé après l'excitation primaire du niveau nl :

$$K^-(nl) = \sum_{n'l' < nl} k^-(n'l') \frac{[n'l']}{[nl]} \qquad (G.1)$$

Ce taux de réaction est déduit de la mesure du rapport entre le courant d'ions négatifs (I^-) et le courant d'ions Rb_2^+ (I_2^t) :

$$K^-(nl) = K_{HM}(nl) \frac{I^-}{I_2^t} \qquad (G.2)$$

où $K_{HM}(nl)$ est le taux de réaction effectif d'ionisation Hornbeck-Molnar associative (Chapitre E).

Les niveaux 5d et 7s ne permettent pas la formation d'ions Rb_2^+ par la réaction Hornbeck-Molnar. La valeur de $K^-(nl)$ est alors déduite du taux de réaction effectif d'ionisation Penning atome $K_{IP}(nl)$:

$$K^-(nl) = K_{IP}(nl) \frac{I^-}{I_1} \frac{[5p]}{[5s]} \frac{V'}{V} \qquad (G.3)$$

où V et V' sont les volumes de réactions (Appendice I).

La concentration [5p] doit alors être connue. Cette mesure supplémentaire est effectuée par photoionisation selon la procédure indiquée au paragraphe C.IV.2. I_1 est la partie purement collisionnelle du courant Rb^+. Elle est obtenue après soustraction de la contribution de la photoionisation des états nl (Chapitre D.II) selon la formule (D.12).

Le faible courant d'ions négatifs ($\sim 10^{-13}$ A) est seulement mesurable à la sortie du spectromètre de masse qui élimine les électrons. Les différents courants I^-, I_2^t et I_1^t sont tous mesurés en sortie du multiplicateur d'électrons secondaires.

Les intensités des courants associés à chacune des deux espèces ioniques sont très différentes ($I_{1,2}/I^- \sim 10^{-3}$ à 10^{-5}). Le système de mesure doit donc être linéaire sur cinq ordres de grandeur. Pour effectuer une mesure précise, le gain du multiplicateur d'électrons secondaires est diminué, lors de la mesure du courant d'ions positifs, d'un facteur 150. Ainsi les différents amplificateurs et l'analyseur multicanal sont utilisés dans les mêmes conditions pour les mesures de $I_{1,2}^t$ et I^-.

Lors de la mesure de I^-, le rapport signal sur bruit est faible. Pour effectuer une mesure précise, il faut donc accumuler le signal sur un grand nombre de cycles de balayage en masse. 20.000 cycles au minimum sont nécessaires lors de la mesure portant sur les ions Rb^-, tandis que 500 suffisent pour Rb^+ ou Rb_2^+.

Les taux de réaction effectifs $K^-(nl)$ étant ainsi mesurés (Tableau X), les taux de réaction associés à chaque état excité $k^-(nl)$ sont déduits par inversion du système (G.1). Cependant aucune information n'est disponible sur les taux de réaction associés aux niveaux p et f. Nous avons alors tenté de résoudre le système en considérant diverses approximations.

Dans le calcul, les niveaux d'énergie inférieure à celle du 5d ne sont pas pris en compte, l'endothermicité de la réaction est alors trop forte (> 13 kT). Les taux de réaction $k^-(5d)$ et $k^-(7s)$ sont ainsi égaux aux taux de réaction effectifs.

En seconde approximation, $k^-(np)$ et $k^-(nf, g \ldots)$ sont pris égaux à la valeur de k^- du niveau s ou d le plus voisin. Le système est ainsi résolu pour les niveaux $nl < 7d$. On calcule alors une contribution de ces niveaux au courant I^- associé aux niveaux 8d et 10s, deux fois supérieur à la mesure. Ceci signifie que cette contribution est surestimée.

Les populations des niveaux 7p et 6d, où $K^-(nl)$ est maximal, influent fortement sur cette correction. Dans un second calcul, $k^-(7p)$ est considéré comme inconnu dans notre système. Si les ions négatifs observés après l'excitation des niveaux 8d et 10s sont tous formés à partir des états inférieurs, une même valeur de $k^-(7p)$ est déduite : 3×10^{-13} $cm^3.s^{-1}$. En incluant cette valeur dans le système d'équations, on obtient les taux de réaction $k^-(nl)$ reportés Tableau X et figure 55. Dans le tableau, α_{nl} représente la contribution des niveaux inférieurs aux taux de réaction effectifs

$$\alpha_{nl} = \sum_{n'l' < nl} k^-_{n'l'} [n'l']$$

Les mesures associées aux niveaux 5d, 7s, 6d et 7d restent stables quelle que soit la façon de résoudre le système. Par contre, les valeurs produites pour les niveaux 7p, 8s et 9s sont plus sensibles aux hypothèses retenues. Elles sont données à titre indicatif sans estimation de l'incertitude.

TABLEAU X - Taux de réaction effectifs $K^-(nl)$ et individuels $k^-(nl)$ de production de paire d'ions à 450°K.

$$\alpha_{nl} = \sum_{n'l' < nl} k^-(n'l')\,[n'l']$$

Niveau	$K^-(nl)$ $(cm^3.s^{-1})$	α_{nl} $(cm^3.s^{-1})$	$k^-(nl)$ $(cm^3.s^{-1})$
5d	$(1,1\pm0,6).10^{-14}$	0	$(1,1\pm0,6).10^{-14}$
7s	$(1,0\pm0,5).10^{-13}$	0	$(1,0\pm0,5).10^{-13}$
7p			3.10^{-13}
6d	$(1,1\pm0,3).10^{-12}$	$4,2.10^{-14}$	$(1,1\pm0,3).10^{-12}$
8s	$(5,4\pm1\ \ ).10^{-13}$	$1,5.10^{-13}$	$3,9.10^{-13}$
7d	$(1,1\pm0,3).10^{-13}$	$2,4.10^{-14}$	$(8\ \ \pm3\ \ ).10^{-14}$
9s	$(2\ \ \pm0,7).10^{-13}$	$1,4.10^{-13}$	$< 6.10^{-14}$
8d	$(2\ \ \pm0,8).10^{-14}$	$2\ \ .10^{-14}$	$< 10^{-14}$
10s	$(8\ \ \pm2\ \ ).10^{-14}$	$8\ \ .10^{-14}$	$< 10^{-14}$

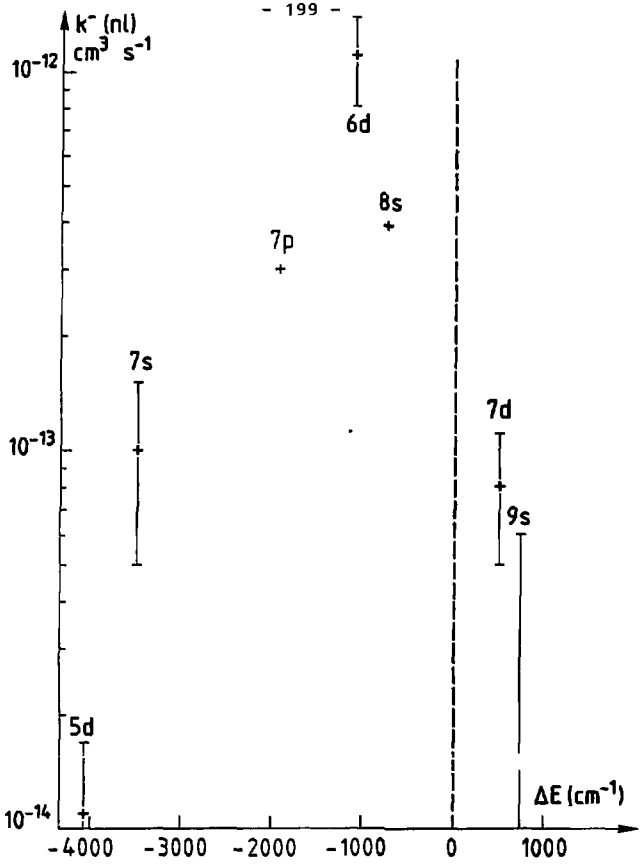


Figure 55 - Taux de réaction $k^-(nl)$ en fonction du défaut d'énergie ΔE :

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+ + Rb^- + \Delta E$$

Les incertitudes indiquées représentent la dispersion des mesures. Les courants I_2^t, I_1, I^- ne sont pas obtenus simultanément. C'est la principale source d'erreur sur les valeurs relatives de $K^-(nl)$, qui est en moyenne de l'ordre de 30 %.

L'erreur absolue sur $K^-(nl)$ résulte de l'erreur systématique possible sur la mesure du rapport des courants et de l'erreur sur $K_{HM}(nl)$ ou $(K_{IP}(nl)\,[5p])$. Si l'on suppose que la réponse du détecteur est parfaitement identique pour les ions Rb^+ et Rb^- et compte tenu des erreurs absolues sur $K_{HM}(nl)$ et $(K_{IP}(nl)\,[5p])$ (Chapitre E.II et § F.I.3), on peut estimer que les taux de réaction k^-_{nl} sont mesurés à un facteur 2 près.

G.IV - SECTIONS EFFICACES DE PRODUCTION DE PAIRE D'IONS

Les valeurs des sections efficaces moyennes $\sigma^-(nl)$ sont déduites des taux de réaction en faisant l'approximation que les sections efficaces sont constantes au-dessus du seuil de la réaction et nulles si l'énergie cinétique initiale est insuffisante (figure 56). $\sigma^-(nl)$ est alors donné par la relation :

$$k^-(nl) = \sigma^-(nl) \int_{seuil}^{\infty} M(v,T)\, v\, dv \qquad (G.4)$$

($M(v,T)$ = distribution de Maxwell des vitesses à la température T).

Ceci conduit aux sections efficaces reportées Tableau XI et figure 57. Les valeurs obtenues pour les niveaux 5d et 7s sont fortes (respectivement $0{,}75.10^{-14}$ et $1{,}1.10^{-14}$ cm^2). Pour les niveaux supérieurs, la section efficace décroît selon la position en énergie de l'état initial nl.

La dépendance des taux de réaction en fonction de la température a été mesurée pour les niveaux 7d, 7s et 5d (le niveau 6d a été considéré dans l'article précédent). $k^-(7d)$

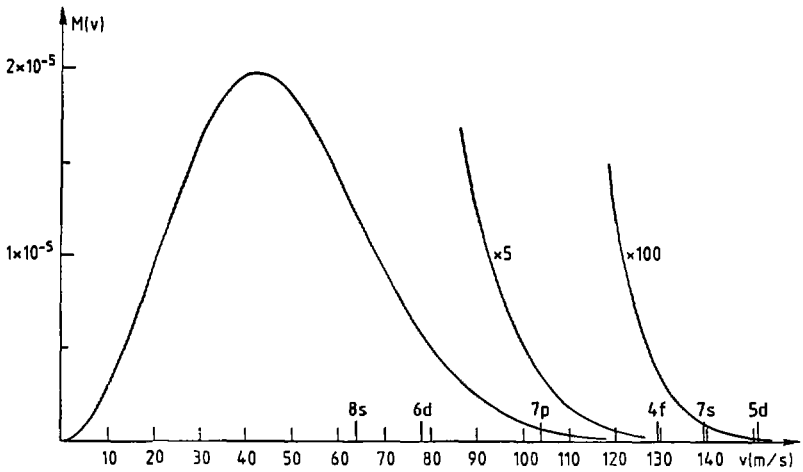


Figure 56 - Distribution de Maxwell à 450°K.

Sur le diagramme sont portées les vitesses correspondant au seuil énergétique de la réaction de formation d'une paire d'ions, pour les niveaux 5d à 8s.

TABLEAU XI - Sections efficaces de production de paires d'ions $\sigma^-(nl)$ (cm^2). Les incertitudes indiquées sont déduites de celles sur $k^-(nl)$ données Tableau X.

Niveau	$\sigma^-(nl)$ (cm^2)
5d	$(7,5 \pm 4) \cdot 10^{-15}$
7s	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$
7P	$4,1 \cdot 10^{-16}$
6d	$(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$
8s	$2,5 \cdot 10^{-17}$
7d	$(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-18}$
9s	$< 1,3 \cdot 10^{-18}$
8d	$< 2 \cdot 10^{-19}$
10s	$< 2 \cdot 10^{-19}$

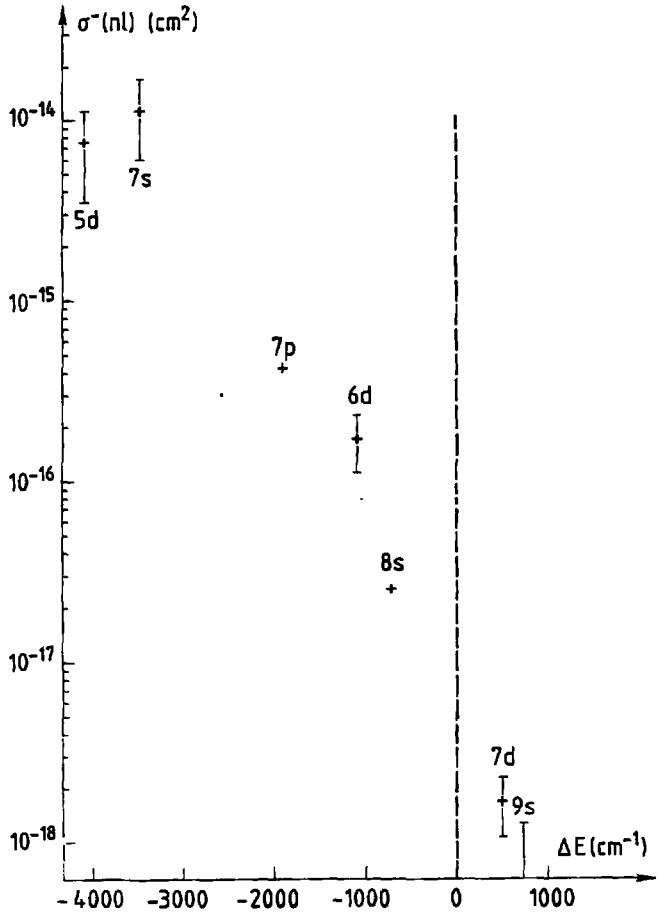


Figure 57 - Section efficace de formation de paire d'ions σ^- au seuil en fonction du défaut d'énergie (énergie au seuil).

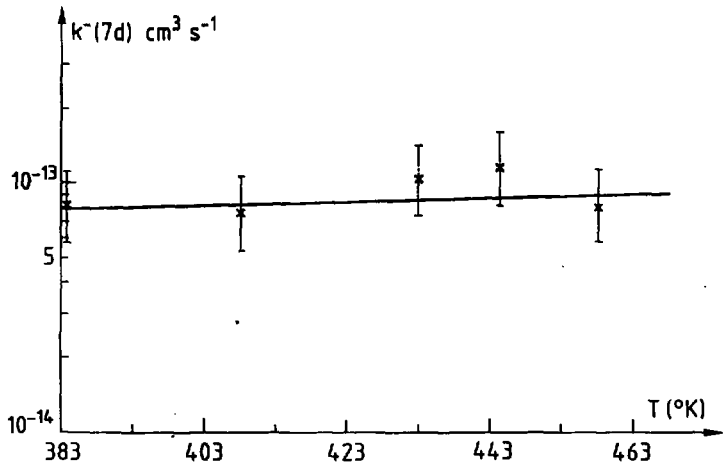


Figure 58 - Variation du taux de réaction $k^-(7d)$ en fonction de la température de la vapeur.

x points expérimentaux.

—— calculs à partir d'une section efficace constante $\sigma^- = 1,7.10^{-18}$ cm^2.

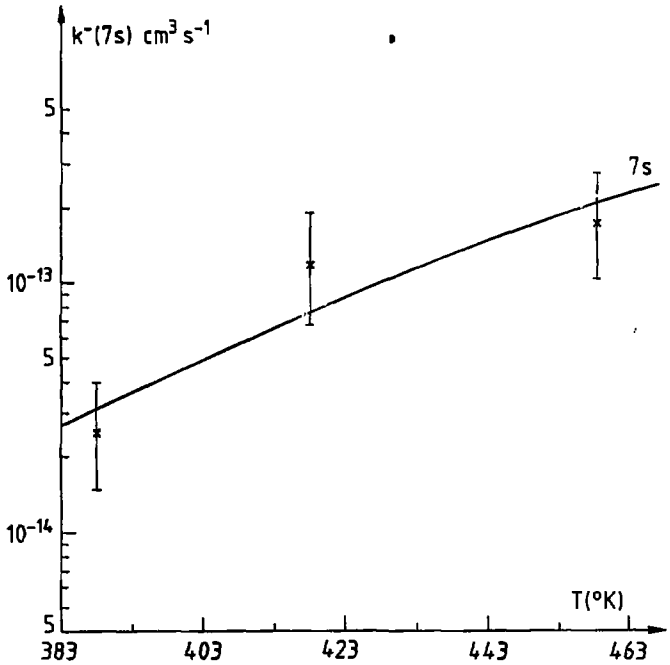


Figure 59 - Variation du taux de réaction $k^-(7s)$ en fonction de la température de la vapeur.

x points expérimentaux.

—— calculs à partir d'une section efficace constante au-dessus du seuil de réaction : $\sigma^- = 1,1.10^{-14}$ cm^2.

reste constant dans la limite de la précision expérimentale (figure 58). Ceci est en accord avec le caractère exothermique de la réaction.

La formation d'ions Rb^- à partir du niveau 7s est fortement endothermique (10,9 kT). La variation de $k^-(7s)$ en fonction de la température est correctement interprétée à l'aide de la relation (G.4) (figure 59) appliquée avec une section efficace constante de $1,1.10^{-14}$ cm^2.

Dès que la température de l'étuve est abaissée à 420°K (au lieu de 450°K) l'excitation du niveau 5d ne permet plus d'observer les ions Rb^-. L'endothermicité de la réaction est de 12,8 kT. On peut simplement constater dans ce cas la disparition du signal sans pouvoir mesurer le défaut d'énergie de la réaction.

G.V - ANALYSE THÉORIQUE

G.V.1 - Présentation des méthodes

C'est sur la réaction de formation de paires d'ions

$$Na + Cl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

que la théorie Landau-Zener Stockelberg (LZS) a été élaborée / 100 /. L'état de la quasimolécule formée au cours de la collision est représentée sous la forme ionique ($Na^+ + Cl^-$) ou covalente (Na + Cl) (figure 58). Ces deux états moléculaires présentent la même énergie à la distance internucléaire R_c. La théorie LZS montre que la transition entre les deux états se produit en R_c avec la probabilité $(1-P_{12})$, où :

$$P_{12} = e^{-2\pi H_{12}^2/v_c \Delta F} \qquad (G.5)$$

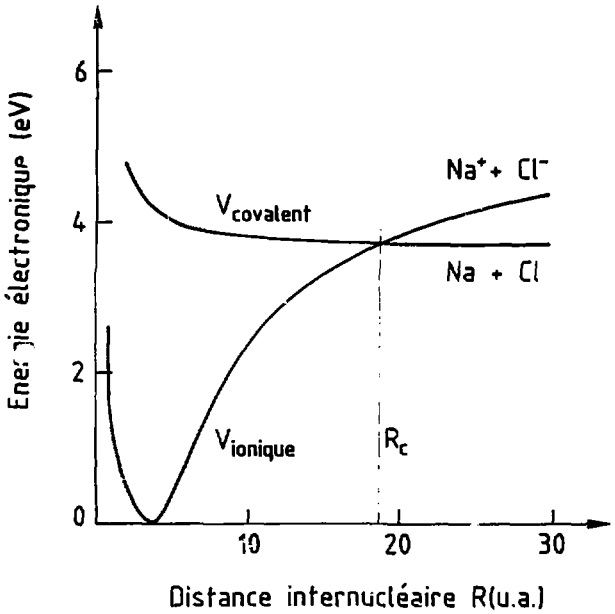


Figure 60 - Courbe ionique et courbe covalente pour le couple Na + Cl dans l'état fondamental / 116 /.

H_{12} = couplage entre la courbe ionique et la courbe covalente R_c

v_c = vitesse relative des deux noyaux au point de croisement R_c

ΔF = différence en R_c des pentes associées aux deux courbes de potentiel V_{ion} et V_{cov} (approximation du modèle linéaire).

Au cours d'une collision le point de croisement est passé deux fois. La probabilité totale de transition est :

$$P = 2P_{12}\ (1 - P_{12}) \qquad (G.6)$$

Cette théorie n'est applicable qu'à certaines conditions / 116 / :

- le couplage est localisé en R_c ; $|V_{ion} - V_{cov}| >> H_{12}$ pour toute autre valeur de R.
- la vitesse relative des particules à R_c est grande (i.e. : le point tournant est situé à des distances internucléaires plus faibles). Cette vitesse est considérée comme constante dans la zone d'interaction.

La plupart des expériences sur la formation de paires d'ions s'interprètent dans le cadre de cette théorie. Pour obtenir la section efficace du processus, il est essentiel de connaître la distance interatomique, où se produit l'intersection des courbes ioniques et covalentes (R_c), et la valeur de couplage H_{12}. Ces deux paramètres sont déterminés théoriquement / 117, 118, 119 / ou expérimentalement / 120, 98 /.

L'ensemble des couplages H_{12} pour les différents systèmes atomiques étudiés jusqu'à présent (hydrogène excité-hydrogène / 123 /, alcalin-hydrogène / 118 /, alcalin-halogène / 119 / ou alcalin-oxygène / 117 /) est donné figure 61. Les valeurs reportées sont les résultats obtenus par intégration numérique de l'intégrale d'échange et sont confirmées par plusieurs expériences / 119 /.

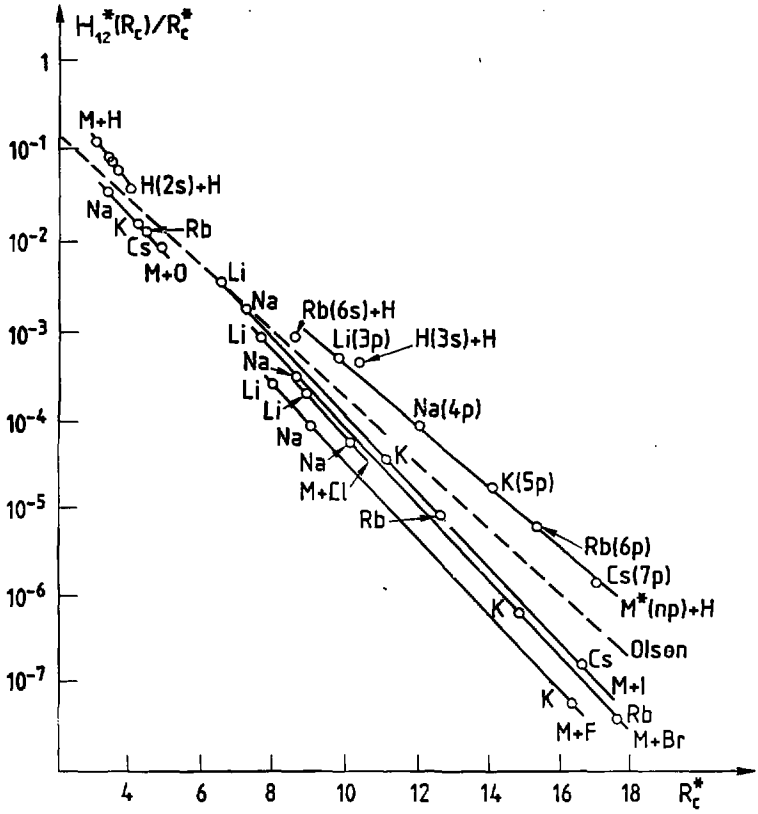


Figure 61 - Diagramme, en variables réduites, représentant le rapport entre le couplage $H_{12}^*(R_c)$ et le rayon de croisement R_c^* en fonction du rayon de croisement R_c^* (M + O / 117 / ; M^* + H / 119 / ; M + H / 118 / ; M + Halogène / 118 /).

---- Loi phénoménologique de R. Olson et al. / 98 /.

A partir d'une étude systématique du processus d'échange de charge :

$$A^{n(+)} + B^{m(+)} \rightarrow A^{(n+1)+} + B^{(m-1)+}$$

R. Olson et al. / 98 / ont proposé la loi phénoménologique suivante donnant le couplage H_{12} :

$$H_{12}^{*} = 1,09\ R_c^{*}\ e^{-0,86\ R_c^{*}} \qquad (G.7)$$

où les valeurs réduites R_c^{*} et H_{12}^{*} sont définies par :

I_A = potentiel d'ionisation de l'atome $A^{n(+)}$ $\alpha = (2I_A)^{1/2}$

I_B = potentiel d'ionisation de l'électron transféré sur l'atome B $\gamma = (2I_B)^{1/2}$

$R_c^{*} = (\frac{\alpha + \gamma}{2})\ R_c$ $H_{12}^{*} = \frac{2\ H_{12}}{\alpha\gamma}$

Cette loi est l'expression particulière, obtenue en s'appuyant sur les résultats expérimentaux existants, d'un travail théorique plus général effectué par B.M. Smirnov / 99 /. Dans cette étude, les fonctions d'ondes de l'électron transféré de l'état covalent $\chi_1(R)$ à l'état ionique $\chi_2(R)$ sont considérées sous une forme asymptotique. $\chi_1(R)$ est identique à la fonction d'onde de l'état atomique tandis que $\chi_2(R)$ est la fonction d'onde de l'électron supplémentaire de l'ion négatif perturbée par la présence de l'ion positif.

R.K. Janev et A. Salin / 101 / ont calculé, par une méthode très semblable à celle de B.M. Smirnov, le couplage H_{12} mais en incluant la perturbation de l'état covalent par la présence de l'autre atome neutre. Le couplage, à la distance interatomique R, est obtenu sous une forme analytique simple :

$$H_{12} = \frac{1}{2} \frac{\delta(m_1, m_2)\ \chi_1(R)}{(2\beta\ R)^{m_1}\ m_1\ !} \left| (2l_1+1)\ (2l_2+1)\ \frac{(l_1 + m_1)\ !}{(l_1 - m_1)\ !} \right|^{1/2}$$

$$\times \left| \frac{(l_2 + |m_2|)!}{(l_2 - |m_2|)!} \right|^{3/2} \times N_2 \left(\frac{C_{l_2}}{2\beta} (\beta - \gamma) + \frac{1}{2} (1 + \frac{\gamma}{\beta}) \right) \qquad (G.8)$$

où

$\alpha^2/2$ = potentiel d'ionisation de l'état covalent $n_1\ l_1\ m_1$

$\beta = \alpha + \frac{1}{R}$

$\chi_1(R)$ = est la forme asymptotique de la fonction d'onde de l'électron dans l'état covalent non perturbé :

$$\chi_1(R) = N_1\ R^{(1/\alpha)-1}\ e^{-\alpha R} \qquad \text{pour } \alpha R >> 1 \qquad (G.9)$$

N_1 = constante de normalisation = $\alpha(2\alpha)^{1/\alpha}(\Gamma(\frac{1}{\alpha} + l_1+1)\ \Gamma(\frac{1}{\alpha} - l_1))^{1/2}$

L'utilisation de la forme asymptotique (G.9) n'est correcte que si l'état covalent est un état très excité.

- Les indices 2 se réfèrent à l'état $n_2\ l_2\ m_2$ de l'électron supplémentaire dans l'ion négatif (dans notre cas 5s). N_2 est la constante de normalisation de la fonction d'onde de cet état $\chi_2(r)$ non perturbée par l'ion positif :

$$\chi_2(r) = N_2 \frac{e^{-\gamma r}}{r} \qquad \text{pour } \gamma r >> 1 \qquad (G.10)$$

- $\gamma^2/2$ = affinité électronique de l'atome considéré.

- C_{l_2} est un coefficient relié au paramètres de la diffusion à basse énergie d'un électron par l'atome neutre. Dans notre cas $l_2 = 0$ et

$$C_o = 2\beta \left[\frac{1}{L} + \frac{\pi\ \alpha_p^3}{3L^2} + \frac{4\ \alpha_p}{3L} \beta^2 \text{ Ln } \left(\frac{\beta\ \alpha_p^{1/2}}{4}\right) + O(\beta^2) \right]^{-1} \qquad (G.11)$$

α_p = polarisabilité de l'atome neutre

L = longueur de diffusion électronique.

$O(\beta)^2$ = terme d'ordre supérieur négligeable ici.

Le couplage donné sous cette forme analytique est donc aisément calculable. Les conditions de validité de cette formule (γR et $\alpha R >> 1$) sont tout à fait vérifiées dans notre cas et les états covalents considérés sont bien des états très excités. Dans notre étude, le couplage H_{12} est calculé selon ce modèle.

G.V.2 - Calcul des taux de réaction

Les taux de réaction $k^-(nl)$ sont calculés à partir des probabilités de transition obtenues selon le modèle LZS. Les couplages H_{12} sont déduits de la formule de R.K. Janev et al. / 101/.

Les courbes de potentiel sont choisies sous une forme très simple : La courbe covalente diabatique est représentée par sa limite à l'infini E_{nl} et la courbe ionique par la loi coulombienne $V(R) = EA - 1/R$ (figure 54). Les points d'intersection entre ces courbes de potentiel se produisent à de grandes distances interatomiques (R_c > 53 u.a.). A de telles distances les hypothèses faites sur les potentiels sont parfaitement justifiées et le calcul asymptotique du couplage H_{12} est applicable.

Le calcul effectué ne considère que le couplage au point de croisement de type radial. Seuls les états covalents de même symétrie que la courbe ionique ($^1\Sigma$) sont couplés avec celle-ci.

La vitesse au point de croisement R_c est donnée par :

$$v_b(R_c) = v_o \left(1 - \frac{b^2}{R_c^2} \right)^{1/2} \qquad (G.12)$$

et la probabilité de transition par :

$$P_{12}(b, R_c) = e^{-2\pi H_{12}^2 R_c^2 / v_b (R_c)} \qquad (G.13)$$

(la différence des pentes entre la courbe ionique et la courbe covalente $\Delta F = \left(\frac{\partial}{\partial R}\left(-\frac{1}{R}\right)_{R=R_c} = 1/R_c^2\right)$.

Le calcul du couplage H_{12} par la formule de R.K. Janev et al. / 101 / nécessite de connaître les paramètres L, α_p et N_2.

- La largeur de diffusion L est prise en accord avec la valeur obtenue par M. Hugon et al. / 121/. La section efficace de

diffusion d'un électron de basse énergie par un atome de rubidium est estimée à $2900\ \pi\ a_o^2 = 4\pi\ L^2$, soit une valeur de L de 27 u.a.

- La polarisabilité de Rb est donnée par P. Fuentealba / 122 / (α_p = 321 u.a.) en excellent accord avec la mesure de R.W. Molof et al. (α_p = 319 $\pm$ 6 u.a.) / 123 /.
- Enfin, la constante de normalisation de la fonction d'onde asymptotique de l'ion Rb^- est donnée par E. Clementi et C. Roetti / 124 /. Une valeur de 2,5 est déduite en comparant (G.10) à une fonction d'onde obtenue par la méthode Hartree-Fock.

La section efficace σ^- est calculée par intégration sur le paramètre d'impact :

$$\sigma^-(v) = P_\Sigma \int_0^{b_{max}} 2\ P_{12}\ (b,\ R_c)\ (1 - P_{12}\ (b,\ R_c))\ 2\pi\ b\ db$$

b_{max} est défini par la condition $v_b(R_c) > 0$, soit $b_{max} = R_c$.

P_Σ est la probabilité de suivre la voie covalente de symétrie .

Le taux de réaction est ensuite déduit par intégration sur la distribution de Maxwell des vitesses

$$k^- = \int_{v_{seuil}}^{\infty} \sigma^-(v)\ M(v)\ v\ dv$$

où

v_{seuil} : vitesse limite définie par le seuil énergétique de la réaction (figure 56).

G.V.3 - <u>Résultats du calcul et discussion</u>

La méthode de calcul n'est évidemment applicable que pour les niveaux présentant un croisement avec la courbe ionique. Ainsi les mesures associées aux niveaux 7d et 9s ne peuvent être interprétées par ce modèle simple.

TABLEAU XII - Valeur des couplages H_{12} au point de croisement R_c entre la courbe ionique et la courbe covalente k^-_{nl} sont les taux de réaction déduits de H_{12}.

Niveau	R_c (u.a.)	H_{12} (u.a.)	$k^-(nl)$ $cm^3.s^{-1}$
5d	53,93	$9,39 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-15}$
7s	63,43	$2,78 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-14}$
4f	73,65	$2,93 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$
7p	114,35	$2,07 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-17}$
6d	202,54	$\sim 10^{-14}$	0
8s	302,68	$\sim 10^{-22}$	0

Les valeurs des couplages pour chacun des niveaux d'énergie inférieure à la limite énergétique ($Rb^+ + Rb^-$) sont données Tableau XII. La figure 62 donne la comparaison avec les autres systèmes. Les taux de réactions obtenus (Tableau XII) dans le cas de l'excitation des niveaux 5d et 7s sont en excellent accord avec la mesure, compte tenu des barres d'erreurs expérimentales. Par contre, pour le niveau 7p, la valeur calculée est très inférieure au taux estimé à partir des mesures,et pour les niveaux 6d et 8s les taux calculés sont parfaitement négligeables. Pour ces trois niveaux, le couplage entre la courbe ionique et la courbe covalente est trop faible. Le point de croisement est passé quasi-diabatiquement.

Seuls les taux de réaction associés aux niveaux 5d et 7s sont interprétés par le modèle considéré. Le bon accord théorie-expérience pour ces niveaux montre que les valeurs de couplage déduites de la formule de R.K. Janev et A. Salin / 101 / sont correctes. La figure 62 montre que ces couplages diffèrent notablement de ceux déduits par la loi phénoménologique d'Olson (20 à 30 fois supérieurs) qui conduisent aux valeurs beaucoup trop faibles de $k^-(5d) = 1.10^{-16}\ cm^3.s^{-1}$ et $k^-(7s) = 3.10^{-16}\ cm^3.s^{-1}$. L'écart entre les valeurs du couplage provient essentiellement de la dépendance en R de la loi d'Olson qui est incorrecte lorsque l'on considère des atomes excités.

La loi d'Olson donne le couplage proportionnel à la quantité :

$$H_{12} \sim R\, e^{-0,86\,(\frac{\alpha+\gamma}{2})\,R}$$

tandis que la formule de R.K. Janev conduit à la dépendance :

$$H_{12} \sim R^{(1/\alpha)-1}\, e^{-\alpha R}$$

Ces deux formules donnent des résultats proches si :

$$\frac{1}{\alpha} - 1 = 1 \qquad \text{et} \qquad \alpha \gtrsim \gamma$$

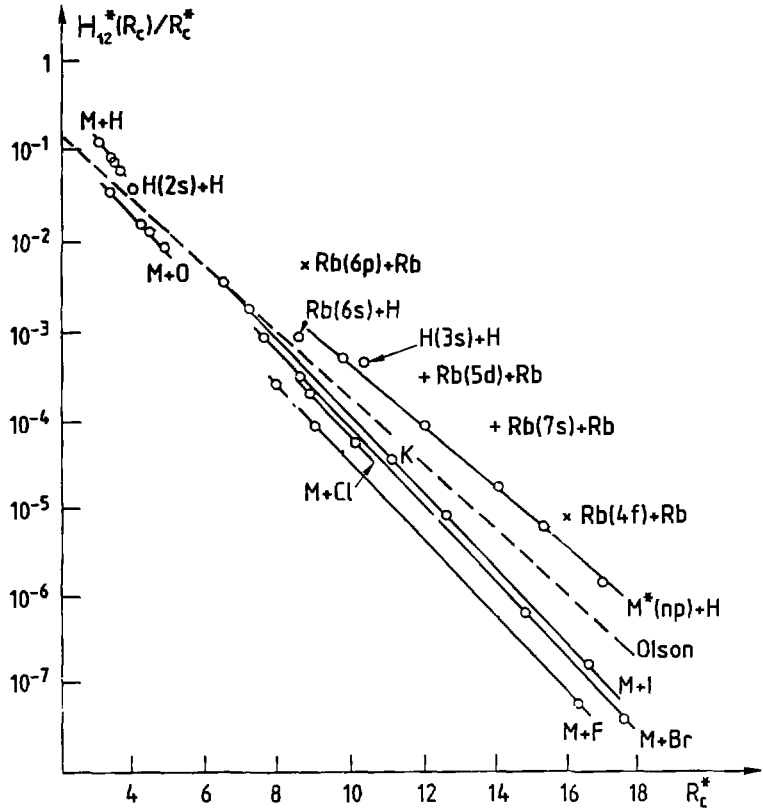


Figure 62 - H_{12}^*/R_c^* en fonction de R_c^* pour divers états excités de Rb. Comparaison avec les systèmes étudiés précédemment (figure 61).

soit $\alpha = \gamma = 0,5$ u.a. Le potentiel d'ionisation de l'état covalent et l'affinité électronique, doivent être de l'ordre de 30.000 cm^{-1} (3,5 eV). Ceci correspond typiquement aux potentiels d'ionisation des alcalins lourds et explique que cette loi donne une bonne estimation du couplage dans les réactions alcalins-halogènes (figure 62).

Pour l'ensemble des niveaux supérieurs, le modèle présenté montre que la voie de formation des ions négatifs est nécessairement plus complexe. Une possibilité d'interprétation est donnée en considérant un autre parcours (figure 63). En suivant la courbe covalente, le point de croisement R_c, s'il existe, est franchi diabatiquement. A plus courtes distances interatomiques, le système pénètre dans le réseau de courbes de potentiel liées asymptotiquement aux configurations Rb(nl) + Rb(5s) (cf. § E.IV.1). Le couplage entre les différentes voies covalentes autorise le passage vers les courbes d'énergie inférieure. Un nouveau croisement R_c' avec la courbe ionique est ainsi obtenu le long de chaque voie de sortie, à plus courtes distances interatomiques. Le couplage est alors plus fort qu'au point R_c, ce qui permet la formation de la paire d'ions.

Les probabilités de transition $(1 - P_{12}(n'l'))$ vers la courbe ionique pour chaque voie de sortie Rb(n'l') + Rb(5s) sont calculées selon le modèle LZS à partir des couplages donnés par R.K. Janev et A. Salin / 101 /. La probabilité $P_{n'l'}$ de former un ion négatif est alors donné par :

$$P_{n'l'} = (1 - P_{12}(n'l')) \prod_{n''l''>n'l'}^{8p} P_{12}(n''l'')$$

Chaque $P_{12}(nl)$ est calculée à la vitesse seuil telle que la voie de sortie $Rb^+ + Rb^-$ soit ouverte.

Les probabilité $P_{n'l'}$ sont reportées sur le diagramme de potentiels figure 64. On montre ainsi le rôle privilégié joué par les niveaux 6p et 5d. Les niveaux inférieurs et supérieurs présentent de faibles probabilités de sortie sur la voie

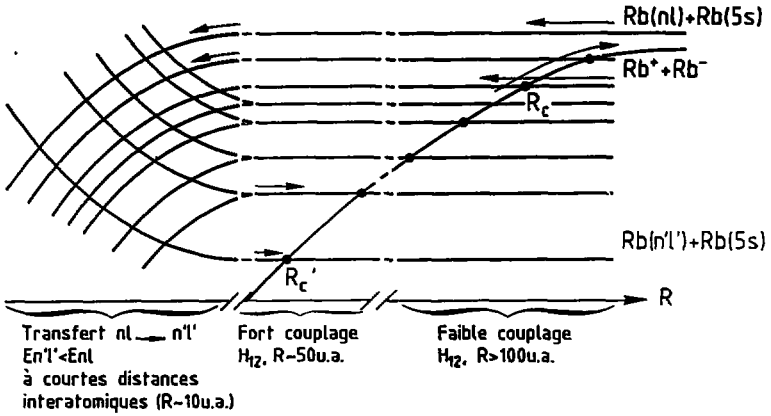


Figure 63 - Représentation schématique du mécanisme de formation de paire d'ions pour les niveaux supérieurs au 7s.

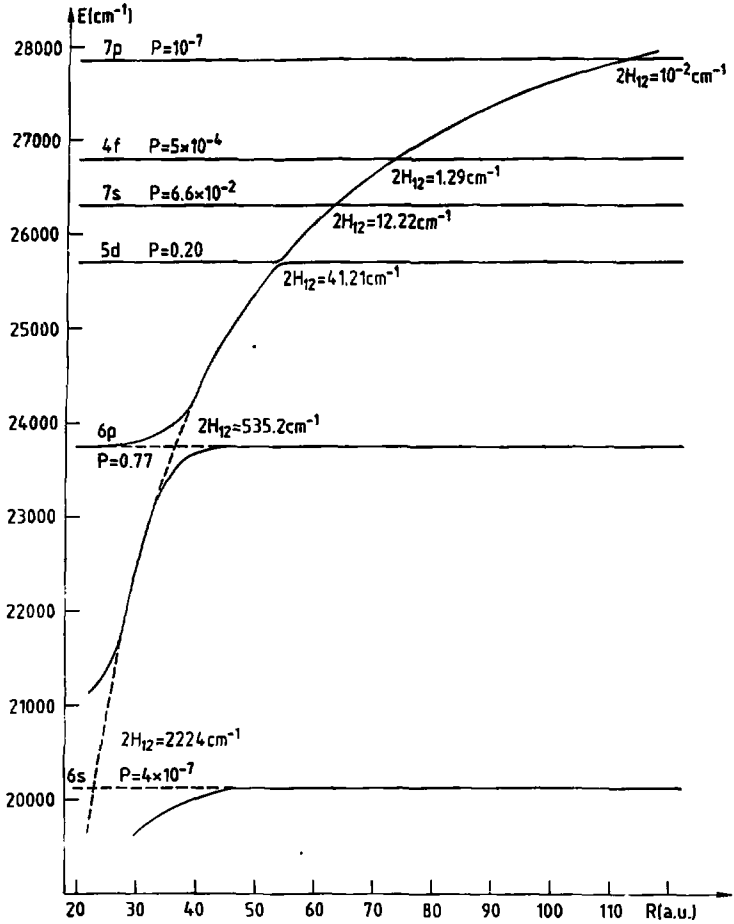


Figure 64 - Couplage H_{12} et probabilité LZS ($P_{n'l'}$) de formation de paire d'ions pour les niveaux 6s à 7p.

TABLEAU XIII - Sections efficaces de transfert collisionnel de l'état nl vers l'ensemble des états 5d et 6p.

nl	E/5d (cm^{-1})	$\sigma_{nl \rightarrow 6p\ 5d}$ (cm^2)
7p	2 148	$4 \cdot 10^{-16}$
6d	2 987	$2 \cdot 10^{-16}$
8s	3 345	$3 \cdot 10^{-17}$
7d	4 579	$2 \cdot 10^{-18}$
9s	4 797	$< 1 \cdot 10^{-18}$

ionique tandis qu'une partie importante du flux sortant le long des courbes Rb (6p ou 5d + Rb (5s) est transférée sur la courbe ionique.

Selon ce schéma, la section efficace de formation de paire d'ions à partir d'un niveau nl est égal au produit de la section efficace de transfert collisionnel vers ces états ($\sigma_{nl \to 6p,\ 5d}$) multipliée par la probabilité $P_{n'l'}$. Ceci conduit aux valeurs de $\sigma_{nl \to 6p,\ 5d}$ reportées Tableau XIII. Bien que les défauts d'énergie soient élevés (> 2 000 cm^{-1}), ces sections efficaces semblent raisonnables. Pour les états 7p et 6d, elles sont en effet deux ordres de grandeur inférieures aux sections efficaces de dépeuplement collisionnel total ($\sim 7.10^{-14}$ cm^2 Chapitre C.III, figure 9) et à la section efficace de transfert $\sigma_{8s \to 6d} = 6.10^{-14}$ cm^2, $\Delta E = 358$ cm^{-1}.

Les sections efficaces déduites pour les niveaux supérieurs sont très faibles. On peut simplement noter que l'ensemble de ces valeurs suivent approximativement une loi de la forme (figure 65) :

$$\sigma_{nl \to 6d,5p} \sim e^{-a\,\Delta E_{5d,6p}} \qquad a = \text{constante}$$

où $\Delta E_{5d,6p}$ est le défaut d'énergie de la réaction de transfert vers l'état 5d ou 6p.

Cette approche paraît tout à fait réaliste, mais demande à être vérifiée. Une méthode possible consiste à considérer un modèle du type de celui développé par S. Cohen pour traiter de l'ionisation associative Hornbeck-Molnar (cf. Chapitre E.III). Les mêmes valeurs des couplages entre les différents états liés asymptotiquement aux configurations Rb(nl) + Rb(5s) doivent interpréter les taux de réaction $k_{HM}(nl)$, pour les états de faible énergie, et les taux de réaction de production de paire d'ions.

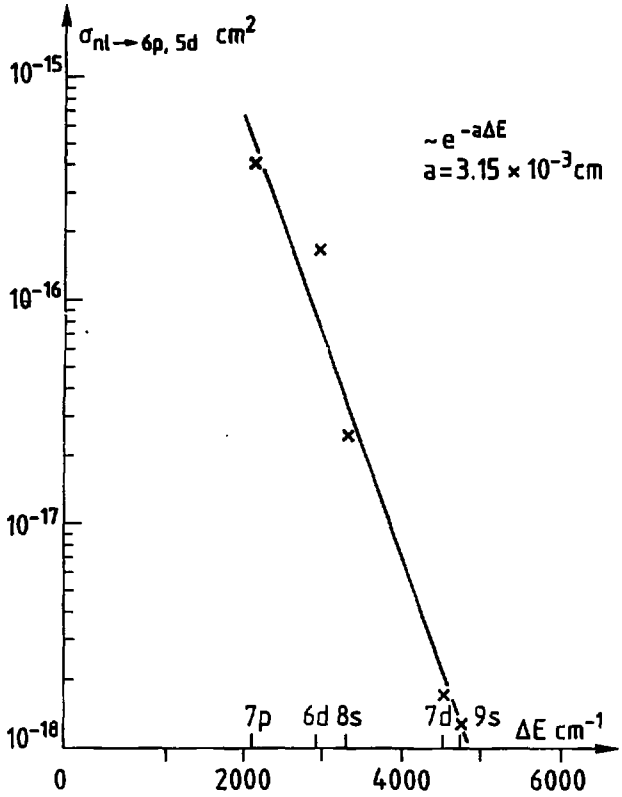


Figure 65 - Sections efficaces de transfert collisionnel à partir des niveaux 7p, 6d, 8s, 7d, 9s vers les niveaux 5d et 6p, en fonction du défaut d'énergie de la réaction ΔE :

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb(6p) + Rb(5s) + \Delta E$$

G.VI - CONCLUSION

L'expérience réalisée est la première mise en évidence de la réaction de formation de paires d'ions à énergie thermique pour un atome de faible affinité électronique.

Cette réaction n'est pas essentielle dans l'ensemble des réactions d'ionisation d'un état très excité dans nos conditions expérimentales. Les sections efficaces les plus fortes sont obtenues pour les niveaux de plus basse énergie où l'endothermicité est forte. Les taux de réaction à énergie thermique restent relativement faibles (au maximum de 10^{-12} $cm^3.s^{-1}$).

Le bon accord théorie-expérience observé pour les réactions

$$Rb(5d,7s) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+ + Rb^-$$

constitue un test important pour les valeurs des couplages déduits de la formule de R.K. Janev et A. Salin /101 / dans un domaine encore inexploré (figure 62). La vérification expérimentale obtenue apporte une information précieuse sur les processus de transfert de charge entre un atome très excité et un atome dans l'état fondamental.

L'interprétation proposée pour la formation de paires d'ions pour les niveaux supérieurs demande des vérifications expérimentales et théoriques complémentaires. Par exemple, une expérience réalisée sur un mélange d'alcalins permettrait de vérifier cette hypothèse. Si les deux espèces présentent des affinités électroniques distinctes, les points de croisement entre les courbes ioniques et la courbe covalente ont lieu à des distances internucléaires très différentes. La nature de l'ion négatif formé apporte une information sur la voie de formation de la paire d'ions. Du point de vue théorique, le modèle de J.S. Cohen peut permettre de décider si les sections efficaces de transfert vers les états d'énergie inférieure, déduites des mesures de $k^-(nl)$, sont correctes.

CHAPITRE H

COLLISION D'ASSOCIATION D'ENERGIE

H.I - INTRODUCTION

Quand le niveau 5p $^2P_{3/2}$ est seul peuplé, un faible courant d'ions Rb^+ est observé. Ce courant ($\sim 10^{-12}$ A) est nettement inférieur aux courants usuellement mesurés après l'excitation directe des niveaux excités nl par le deuxième laser ($I \sim 10^{-9}$ A).

Le mécanisme de formation de ces ions a été recherché. Une analyse spectroscopique de la fluorescence issue de la vapeur met en évidence la présence d'atomes excités dans l'état 5d. Ces atomes sont formés par la collision d'association d'énergie (ou "energy pooling")

$$Rb(5p\ ^2P_{3/2}) + Rb\ (5p\ ^2P_{3/2}) \rightarrow Rb(5d) + Rb(5s)$$

L'excitation électronique présente initialement sur chacun des atomes incidents se concentre sur un seul des partenaires, l'autre atome retombant dans l'état fondamental.

Les atomes très excités ainsi formés s'ionisent par photoionisation ou par ionisation Penning atomique. L'enchaînement des deux réactions "energy pooling" puis ionisation est la source des ions observés.

Le processus collisionnel d'association d'énergie a été proposé pour la première fois par A.N. Klucharev et A.V. Lazarenko

/ 125 / pour expliquer l'observation de fluorescence issue du niveau 6d, dans une vapeur de césium excitée à la résonance. M. Allegrini et al. / 126 / ont réalisé une analyse spectroscopique approfondie d'une vapeur de Na excitée par Laser. Leurs observations montrent que l'ensemble des niveaux d'énergie proche de deux fois celle de l'état résonnant sont peuplés par "energy pooling".

Les premières mesures de section efficace du processus sont récentes. Des valeurs contradictoires pour la formation de Na(4d) ont été obtenues par D.J. Krebs et al. / 127 / ($\sigma = 9.10^{-18}$ cm^2), V.S. Kushawaka et al. / 128 / ($\sigma = 4,5.10^{-20}$ cm^2) et J.L. Le Gouët et al. / 129 / ($\sigma \sim 10^{-14}$ cm^2). On relève aussi une valeur théorique pour la même réaction de P. Kowalczyk / 130 / ($\sigma \sim 4.10^{-16}$ cm^2) calculée selon le modèle original de V.M. Borodin et I.V. Komarov / 131 / développé sur le césium. Les désaccords observés s'expliquent essentiellement par les difficultés de mesurer précisément les concentration atomiques dans l'état résonnant (Chapitre C.I).

L'efficacité réelle de la réaction était donc inconnue et aucune analyse du phénomène n'avait été réalisée pour le rubidium. Ceci justifie l'intérêt porté à la réaction, indépendamment de son rôle intermédiaire dans les processus d'ionisation collisionnels.

H.II - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE LA COLLISION D'ASSOCIATION D'ÉNERGIE

Ce chapitre reproduit l'article publié dans Journal of Physics B. La méthode de mesure du taux de réaction est semblable à celle utilisée pour l'analyse des réactions d'ionisation collisionnelle : Elle est basée sur la mesure des concentrations atomiques par photoionisation. La valeur expérimentale est en bon accord avec la valeur théorique obtenue selon le modèle de V.M. Borodin et I.V. Komarov / 131 /.

J. Phys. B: At. Mol. Phys. 16 (1983) 3213–3228. Printed in Great Britain

Energy pooling process in rubidium vapour

L Barbier and M Chéret

Service de Physique des Atomes et des Surfaces, Centre d'études Nucléaires de Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

Received 1 February 1983, in final form 6 April 1983

Abstract. The 'quasi-resonant' energy pooling process in a rubidium vapour ($Rb(5p\,^2P_{3/2}) + Rb(5p\,^2P_{3/2}) + 68\,cm^{-1} \rightarrow Rb(5d) + Rb(5s\,^2S_{1/2})$) is experimentally investigated. An asymptotic theoretical model is applied to this reaction and gives a cross section ($1 \times 10^{-14}\,cm^2$) close to the experimental value ($3 \times 10^{-14}\,cm^2$). The results are discussed together with available data for other alkali atoms.

1. Introduction

The collisional energy pooling process between two excited alkali atoms in a resonant state $X(np\,^2P_j)$ corresponds to the following reaction:

$$X(np\,^2P_j) + X(np\,^2P_j) \rightarrow X(n''l''\,^2L_{j''}) + X(ns\,^2S_{1/2}) \pm |\Delta E|$$

where $X(n''l''\,^2L_{j''})$ is a highly excited state with an energy almost twice that of the np state and where ΔE is the energy defect of the reaction. If one considers successively the cases of Na, Rb and Cs, the process is exoergic or endoergic with various energy defects depending on the position in energy of the different configurations and on the fine-structure constant of each alkali atom.

A theoretical approach to the problem has been developed by Borodin and Komarov (1974) and applied to the case of caesium by these authors and then to the case of sodium by Kowalczyk (1979). The large range of the various experimental data (see table 2) cannot lead to any conclusion with respect to the validity of the theoretical approach. The great discrepancies between all these values are due to the difficulties in performing accurate measurements of the cross section, large errors being introduced by the critical measurements of densities of resonantly excited atoms.

In the present work an experimental study of the energy pooling process has been performed for Rb vapour. The most resonant energy pooling reaction (that is to say the one for which the energy defect is the smallest, see figure 1) is:

$$Rb(5p\,^2P_{3/2}) + Rb(5p\,^2P_{3/2}) + 68\,cm^{-1} \rightarrow Rb(5d) + Rb(5s). \qquad (a)$$

This reaction is endoergic as is the case for Na, but ΔE is less than the thermal energy and less than the fine-structure interval of the 5p state.

The most efficient reactions for the case of Cs, Na and Rb are very different with respect to relative positions in energy of the initial and final atomic levels. (The energy defects are respectively +300, −600 and −68 cm^{-1} for Cs, Na and Rb.) Nevertheless,

© 1983 The Institute of Physics

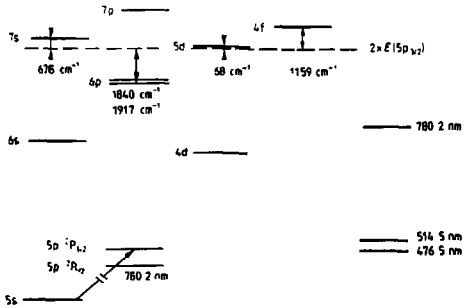


Figure 1. Energy levels of rubidium atoms. The broken curve corresponds to twice the $5p_{3/2}$ energy value. The various energy defects for the energy pooling reactions are indicated. The full curves on the right-hand side represent the lowest photoionisation energy limit at the corresponding wavelengths.

it is possible to find great similarities between these different cases. This is revealed by the theoretical model of Borodin and Komarov (1974). A new theory–experiment comparison can be established by applying the same treatment to process (*a*).

2. Experimental set-up

The experimental device is the same as that used to study the collisional ionisation of highly excited rubidium atoms where the main diagnostics are mass analysis and measurements of the ion currents and where the concentrations of the excited atoms are determined by photoionisation (Chéret *et al* 1982).

A schematic diagram of the apparatus is given in figure 2. The cell contains Rb vapour at a temperature of 450 K, with a density of atoms between 5×10^{11} and 10^{13} cm^{-3}. A mass spectrometer, positioned along the axis of the cell, enables ions extracted from the interaction volume by an ionic optical system to be analysed. The total ion current is measured between two polarised plates. The fluorescent light can also be analysed by a monochromator working in the 400–900 nm range. A multimode cw dye laser operating at 780.2 nm is used to excite atoms in the $5p\,^2P_{3/2}$ resonant state. The linewidth of the laser light is 25 GHz with a maximum output power of 250 mW measured at the centre of the cell.

3. Formation of the 5d state

When laser light excites the atoms of the cell in the resonant level, the first manifestation of the energy pooling process is the observation of fluorescent light emitted by the highly excited levels. Under our experimental conditions, two lines have been observed corresponding to the transitions $5d\,^2D_{3/2} \rightarrow 5p\,^2P_{1/2}$ (761.81 nm) and $5d\,^2D_{5/2} \rightarrow$

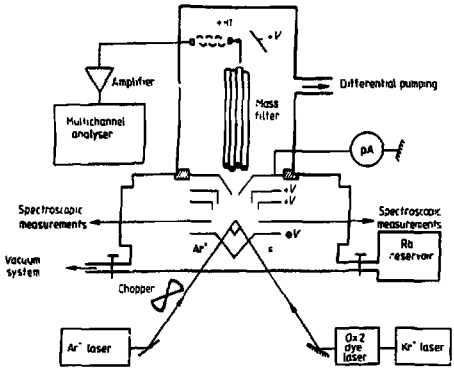


Figure 2. Schematic diagram of the apparatus.

$5p\,^2P_{3/2}$ (775.7 nm) with approximately the same intensity and another line with a lower intensity corresponding to the transition $5d\,^2D_{3/2} \rightarrow 5p\,^2P_{3/2}$ (776 nm).

After the 5d levels, the nearest state to twice the energy of the 5p state is the 7s (figure 1). No fluorescence has been detected from this level nor from the higher levels. This indicates that the population of the 7s level is at least one order of magnitude less than the 5d level concentration. This is not surprising as the energy defect for the reaction producing the 7s level is 677 cm^{-1}; for all the other energy pooling reactions the energy defect is even more important.

For levels lower than 5d, the energy defects are higher than 1840 cm^{-1} but the reaction is exoergic. We were not able to directly measure, using fluorescence detection, the concentrations of atoms in levels below 5d, the corresponding wavelengths being in the infrared region or the emitted light from p levels being strongly reabsorbed. Allegrini *et al* (1976) have measured the intensities of such lines in Na vapour. From these results it can be shown that these levels are populated by the radiative cascading de-excitation issued essentially from the most resonant levels for the energy pooling process (4d, 5s and 4f in Na). From these considerations it is reasonable to assume that only the 5d states are efficiently populated by the energy pooling process.

4. Experimental procedure

To determine the rate coefficient (k_{ep}) of process (*a*), the concentration of atoms in each of the excited levels (5p and 5d) must be measured. (They will be denoted by square brackets [ ]). The same methods are used to measure concentrations as in the previous study of collisional ionisation (Chéret *et al* 1982).

This method uses the photoionisation process:

$$Rb^* + h\nu \rightarrow Rb^+ + e^-.$$

The beam of a cw argon-ion (Ar^+) laser crosses the infrared beam at right angles in the middle of the cell (figure 2). It produces a Rb^+ ion current by photoionisation of the excited states. Relative values of the Rb^+ currents are obtained on the mass spectrometer output. An absolute calibration of these signals can be obtained by measuring the current between two polarised plates.

The density of atoms in the $5p\ ^2P_{3/2}$ level is first measured, the Ar^+ laser (power 40 mW) is tuned to the $\lambda = 476.5$ nm wavelength, i.e. just above the photoionisation threshold (figure 1). The corresponding cross section is $\sigma_{5P_{3/2}} = 13 \times 10^{-18}\ cm^2$ as calculated by Aymar *et al* (1976) confirming the experimental result of Moskvin (1963). The total ion current I_{5p} can be related to the required density by the following formula:

$$I_{5p} = eV\sigma_{5P_{3/2}}[5P_{3/2}]\frac{P_{Ar^+}}{S_{Ar^+}}\frac{\lambda}{hc} \tag{1}$$

where V is the effective photoionisation volume and where P_{Ar^+} and S_{Ar^+} are respectively the power and the cross section of the Ar^+ laser beam. These different parameters will be discussed further on. At this point, it should be noted that this method avoids the difficult treatment of excitation by a strongly absorbed and trapped line and gives a reliable experimental determination of the $[5P_{3/2}]$ concentration.

The density of atoms in the 5d state is measured by the same method. Nevertheless, the photoionisation threshold for this level corresponds to radiation with a wavelength of 1.25 μm which is difficult to obtain at higher power. The same Ar^+ laser is then used at a wavelengh $\lambda' = 514.5$ nm ($P_{Ar^+} = 300$ mW). At this stage all the levels above and including the 4d level are photoionised and de-excitation by cascading radiative processes to the levels 6p, 6s and 4d (see figure 1) must be taken into account. The populating channel for levels with energies between the 4d and the 6p configurations is essentially radiative: energy pooling processes can be neglected for these levels; collisional excitation transfers are negligible under our experimental conditions. This last point has been discussed in the previous paper (Chéret *et al* 1982) in terms of measurements of the relative fluorescence intensities. The relative populations of the configurations 5d, 6p, 6s and 4d can be deduced from:

$$[nl] = \frac{\Sigma_p A_{p\to nl}[p]}{\Sigma_q A_{nl\to q}} \tag{2}$$

where the various $A_{i\to j}$ values are the Einstein coefficients of spontaneous emission for the transition from level i to level j. The results of this calculation are given in table 1. The Einstein coefficients have been calculated by Gounand (1979) using the Bates and Damgaard method.

Table 1. Population densities due to radiative de-excitation (column 1). Photoionisation cross sections in units of $10^{-18}\ cm^2$ (columns 2 and 3).

Level	$[nl]/[5d] \times 10^2$	σ_{nl}(780.2 nm)	σ_{nl}(514.5 nm)
5d	100	17	7
6p	16	15	7
6s	3.5	0	0.08
4d	2.8	0	17

The partial photoionisation current (I_{nl}) for the atoms in the nl level is:

$$I_{nl} = eV'\sigma_{nl}[nl]\frac{P'_{Ar}}{S'_{Ar}}\frac{\lambda'}{hc} \tag{3}$$

where σ_{nl} is the photoionisation cross section of the nl level at 514.5 nm and V', P'_{Ar} and S'_{Ar} are different parameters defined as in relation (1). The various photoionisation cross sections for the different levels are given in table 1. These values can now be accurately determined by different theoretical calculations which are in good mutual agreement (Aymar *et al* 1976, Aymar 1983, Lahiri and Manson 1981). The values calculated by Aymar *et al* (1976) and Aymar (1983) are used. The total photoionisation current ΔI is the sum of the I_{nl}:

$$\Delta I = \sum_{nl} I_{nl} = eV'[5d]\frac{P'_{Ar}}{S'_{Ar}}\frac{\lambda'}{hc}\left(\sum_{nl}\sigma_{nl}\frac{[nl]}{[5d]}\right). \tag{4}$$

This relation shows that the required concentration can be deduced directly from measurement of the ionic current ΔI.

Experimentally, this current is too low to be directly measured between the polarised plates. A chopping technique is therefore used and the Rb^+ current at the output of the mass spectrometer is analysed on 1000 cycles with a synchronous sampling multichannel analyser. The time diagram for the measurements is given in figure 3. The two laser beams are chopped at the same frequency but with a difference in phase (3(*a*), 3(*b*)). When only the IR light is switched on an ion current I_{IR} appears (3(c)). The origin of this current will be analysed later on. When the Ar^+ laser beam is added to the infrared one the current increase gives the ΔI measurement (3(c)).

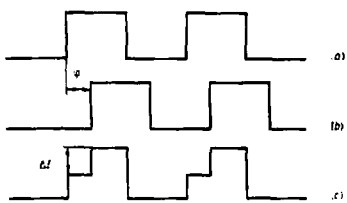


Figure 3. Time diagram for the measurements: (*a*) IR laser, (*b*) Ar^+ laser (φ is the phase difference between the two beams); (*c*) ion current. ΔI is a measurement of the photoionisation current due to the Ar^+ laser.

5. Geometrical parameters

A knowledge of the volumes V and V' is essential to determine the rate coefficient of the reaction. An experimental determination has been performed in the following way: a rotatable thick glass is placed in the Ar^+ laser beam tuned at 476.5 nm such that the beam can be shifted parallel to itself in a vertical plane. When the beam is displaced, measurements of the ionic current give the spatial distribution of the atomic concentration in the $5p\,^2P_{3/2}$ level. The width of the observed distribution is close to

the diameter of the IR laser beam showing that the spatial effects of radiation trapping can be neglected under these experimental conditions.

From this test on the concentration $[5P_{3/2}]$, it is possible to express the effective photoionisation volume in terms of the Gaussian approximation of the laser beam. The power distribution $P(x, y, z)$ of the Ar^+ beam (directed along the x axis (figure 4) and having a beam section S_{Ar} and an average power P_{Ar}) can be represented by:

$$P(x, y, z) = \frac{2P_{Ar}}{S_{Ar}} \exp[-2\pi(y^2+z^2)/S_{Ar}]. \tag{5}$$

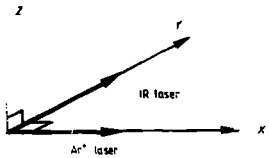


Figure 4. Axis convention.

The spatial distribution of the $5P_{3/2}$ density $[5P_{3/2}](x, y, z)$ has the same width as the IR beam (directed along the y axis and having a beam cross section S_{IR}) its average value being proportional to the IR power, one can write:

$$[5P_{3/2}](x, y, z) = [5P_{3/2}] \exp[-2\pi(x^2+z^2)/S_{IR}]. \tag{6}$$

From these last formulae, the photoionisation current becomes:

$$I_{5p} = \sigma_{5P_{3/2}}[5P_{3/2}] \frac{2P_{Ar}}{S_{Ar}} \frac{\lambda}{hc} \times \iiint_{-\infty}^{+\infty} \exp[-2\pi(x^2+z^2)/S_{IR}] \exp[-2\pi(y^2+z^2)/S_{Ar}]\, dx\, dy\, dz \tag{7}$$

and an easy comparison between (1) and (7) allows the effective volume V to be deduced:

$$V = 2\iiint_{-\infty}^{+\infty} \exp[-2\pi(x^2+z^2)/S_{IR}] \exp[-2\pi(y^2+z^2)/S_{Ar}]\, dx\, dy\, dz. \tag{8}$$

V' is calculated in the same way. The spatial distribution of the 5d atoms is the square of $[5P_{3/2}](x, y, z)$ and V' is:

$$V' = 2\iiint_{-\infty}^{+\infty} \exp[-4\pi(x^2+z^2)/S_{IR}] \exp[-2\pi(y^2+z^2)/S'_{Ar}]\, dx\, dy\, dz. \tag{9}$$

(NB the cross sections S_{IR}, S_{Ar} and S'_{Ar} are calculated from manufacturer's data on the radius and divergence of the beams at the laser exits.)

6. Results

From a knowledge of the concentrations of atoms in the $5p\,^2P_{3/2}$ and 5d levels, it is easy to deduce the rate coefficients of the process (a) from the equilibrium equation:

$$[5d] = \tau k_{ep}[5P_{3/2}]^2 \tag{10}$$

where τ is the radiative lifetime of the 5d levels (Gounand 1979). Figure 5 gives the variation of the concentrations $[5P_{3/2}]$ and [5d] versus rubidium pressure. The density [5d] is shown to vary as $[5P_{3/2}]$ squared as expected from reaction (a). The same dependence can be deduced when the IR power is varied at a given pressure. The rate coefficient for the energy pooling process is deduced from the ratio $[5d]/[5P_{3/2}]^2$ and is: $k_{ep} = (1.5 \pm 0.3) \times 10^{-9}\ \mathrm{cm^3\,s^{-1}}$. The uncertainty results in the dispersion of the measurements made at various pressures and laser powers. A comparison between the different available data on the photoionisation cross sections together with an estimated error for the different reaction volumes leads to a relative error less than 35% of the given value. Including all uncertainties, we estimate:

$$k_{ep} = (1.5 \pm 0.6) \times 10^{-9}\ \mathrm{cm^3\,s^{-1}}.$$

An ion current is observed when the cell is illuminated with the IR laser only. This current is shown to vary as the cube of the IR power. At first, ions are obtained by the photoionisation of the excited states formed by energy pooling:

$$\mathrm{Rb}(5p\,^2P_{3/2}) + \mathrm{Rb}(5p\,^2P_{3/2}) \rightarrow \mathrm{Rb}(5d) + \mathrm{Rb}(5s) \tag{a}$$

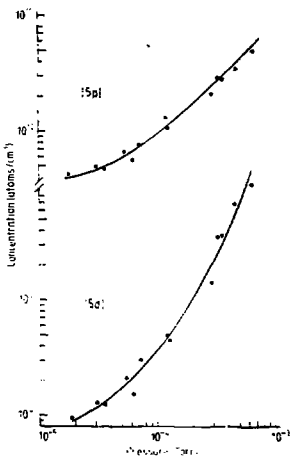


Figure 5. Average 5d and $5p_{3/2}$ densities plotted against pressure at a given IR laser power (220 mW).

then:

$$Rb(5d) + h\nu_{IR}(780\ nm) \rightarrow Rb^{+} + e^{-}.$$

However, the ratio between the photoionisation current due to the Ar^{+} laser, during the [5d] measurement, and the current induced by the IR laser varies with pressure (figure 6). If one assumes that photoionisation alone explains the IR current, this ratio corresponds to the product of ratios of the photoionisation cross sections, of the laser powers and of the geometrical parameters. It should be independent of the pressure. As this ratio decreases when the pressure increases, this indicates that collisional ionisation processes occur. The method exposed in the previous paper (Chéret *et al* 1982) has been extended to other levels (Barbier and Chéret 1983) and a rate coefficient (k_{Pi}) of $3.5 \times 10^{-8}\ cm^3\ s^{-1}$ has been measured for the Penning ionisation process of 5d atoms:

$$Rb(5d) + Rb(5p\ ^2P_{1/2}) \xrightarrow{k_{Pi}} Rb^{+} + Rb(5s) + e\ . \qquad (e)$$

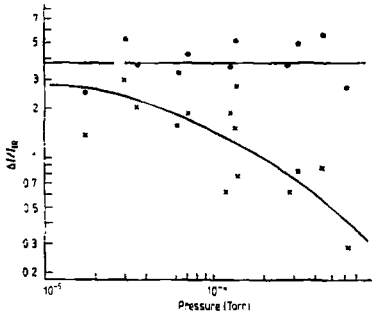


Figure 6. Crosses represent the ratio of the photoionisation current (ΔI) produced by the Ar^{+} laser beam, to the ionic current (I_{IR}) induced by the IR light; full circles represent the same ratio after subtraction from I_{IR} of the contribution due to Penning ionisation.

The contribution of this collisional ionisation (I_{coll}) can be evaluated from this result and subtracted from the total ionic current obtained with the IR laser alone.

$$I_{coll} = eV_R k_{iP}[5d][5P_{3/2}]$$

The volume V_R is the effective reaction volume equal to the intersection of the aperture of the mass spectrometer and the IR beam. This volume has been experimentally appreciated by displacing the photoionising Ar^{+} beam in a horizontal plane and is shown to be of the same order as the volume V. The observed variations with pressure are correctly interpreted from this last calculation (see figure 6) by the Penning ionisation process.

7. Theoretical determination of the cross section

Borodin and Komarov (1974) were the first to present an asymptotic model to treat the energy pooling process and applied it to the case of caesium. Kowalczyk (1979) used this model for sodium. As the fine structure of the resonant state and the energy defect of the energy pooling reaction are very different in the Rb case and as the same reaction scheme described by the model can be employed, it is interesting to apply this theory to the reaction $Rb(5p\,^2P_{3/2})+Rb(5p\,^2P_{3/2})$.

This model only takes into account the long-range interactions treated in an asymptotic form. Its field of validity is defined for interatomic distances larger than 20 au. At such large distances, the main interactions are the exchange and dipole–dipole ones (Borodin and Komarov 1974). In accordance with the method of Borodin and Komarov, the interaction matrix is written in the adiabatic basis in terms of the atomic wavefunctions of rubidium. Umanski and Voronin (1968) have calculated the asymptotic values of the exchange integrals ($R>20$ au) it is shown that only one integral ($Y_{\Sigma,5D}$) must be considered in the configuration 5s5d. This term which removes the degeneracy of the molecular states is equal to:

$$Y_{\Sigma,5D}=\langle 5d_A^{(1)}ml=0,\ 5s_B^{(2)}ml=0|H|5d_A^{(2)}ml=0,\ 5s_B^{(1)}ml=0\rangle$$

where (1) and (2) identify the electrons and A and B denote the two atomic cores.

In the 5p configuration, all the exchange integrals are more than one order of magnitude less than $Y_{\Sigma,5D}$, and can be neglected. In this way the molecular terms remain degenerate in this configuration. In figures 7 and 8, the usual notation $\Omega^{\pm}_{g,u}$ (Herzberg 1950) is used where Ω is the projection of the total angular momentum on the molecular axis and where $\pm$ and g, u denote the usual symmetry properties.

The effect of the exchange interaction is represented in figure 8. Two states ($0^-_{g,u}$) intersect the pp configuration at 31 au. When the dipole–dipole interaction is added, an avoided crossing is obtained between the 0^+_g states as shown in figure 8(*a*). No 0^-_u term exists in the pp configuration and the corresponding diagram is identical to the one in figure 7. The dipole–dipole interaction also induces two other avoided crossings in the molecular states 1_g and 1_u as shown in figures 8(*b*) and (*c*). All the

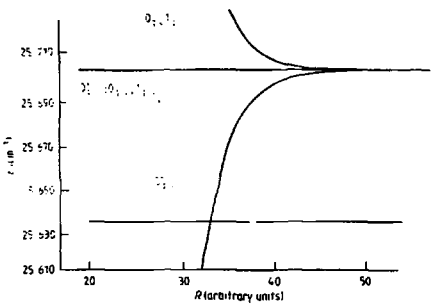


Figure 7. Asymptotic potential curves obtained with the exchange interaction only

transition probabilities at the pseudo-crossing points are calculated by the Landau-Zener method; the effective ($T = 450$ K) cross section (σ_{ep}) is then deduced:

$$\sigma_{ep} = 1 \times 10^{-14}\ \mathrm{cm}^2.$$

Another possible contribution to the cross section must be discussed: the ionic curve ($Rb^+ + Rb^-$) intersects the two potential curves $5p\,^2P_{3/2}$ $5p\,^2P_{3/2}$ and 5d5s at a distance of respectively 53 (point A) and 54 au (point B) (figure 8(*a*)). The intersection between the 5d5s and $Rb^+ + Rb^-$ configurations (i.e. the usual H_{12} parameter for

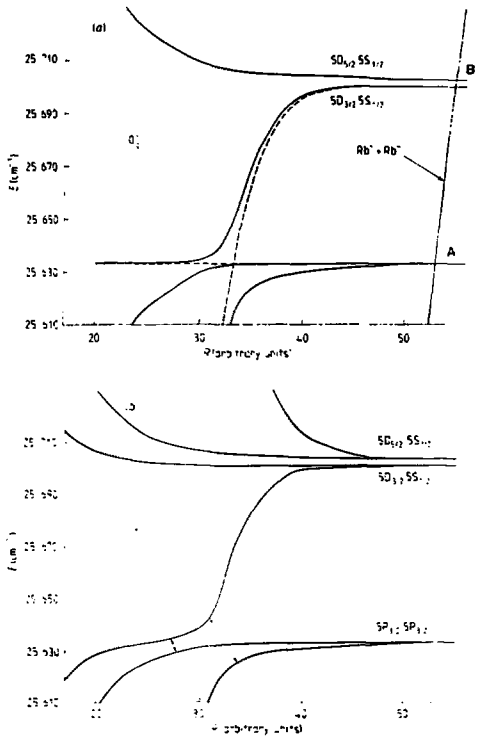


Figure 8.

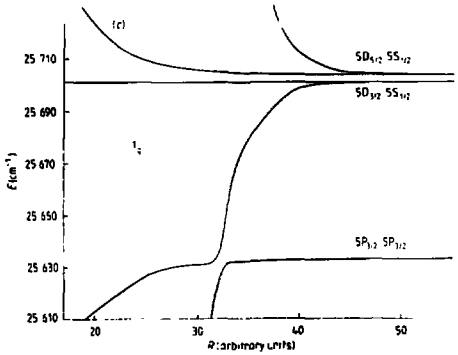


Figure 8. Adiabatic molecular levels. (*a*) 0_g^+ terms. The broken curve indicates the diabatic potential curves. A and B designate the crossing points with the ionic curve. (*b*) 1_u terms The arrows indicate the pseudocrossing points. (*c*) 1_g terms.

calculating the Landau–Zener probability) can be evaluated by two methods: a review of all the experimental data on the charge exchange process allowed a phenomenological law to be introduced for this interaction by Olson *et al* (1971). The value calculated from this expression is in good agreement with a purely theoretical calculation based on the asymptotic method of Smirnov (1965). As far as coupling between the double excited (pp) and the ionic configurations is concerned the Smirnov method is still available and leads to a negligible value. On the other hand, the interaction between 5d5s and $Rb^+ - Rb^-$ produces a mixing of the wavefunctions on the two potential curves and at the crossing point A, the wavefunction keeps its 5d5s character. A transition probability can subsequently be calculated from the coupling by the dipole–dipole interaction. The cross section calculated from the Landau–Zener probabilities gives a result two orders of magnitude lower than the previously presented value. This arises from the low wavefunctions mixing at the point A, the energy defect of the reaction being large with respect to the low interactions between 5d5s and $Rb^+ - Rb^-$ at the point B.

The interaction calculated using this method gives a larger probability when the energy defect is lower. For example the reaction:

$$Rb(5p\ ^2P_{1/2}) + Cs(6p\ ^2P_{3/2}) \rightarrow Cs(8s\ ^2S_{1/2}) + Rb(5s\ ^2S_{1/2})$$

exhibits an energy defect of only 6 cm^{-1}. For this resonant reaction, the process via the ionic curve will play a leading part and this type of excitation of Cs atoms by energy pooling is different from that occurring in reactions with other couples of alkali atoms.

However, as it has been shown this channel via the ionic curve does not play any role in the case of the Rb(5p) + Rb(5p) reaction.

8. Comparison between the experimental data and the theoretical results

To compare the experimental and theoretical values, the velocity distribution of the excited species must be determined. Indeed, it must be pointed out that the velocity distribution of the excited atoms is not Maxwellian. This is due to the excitation after absorption on the first centimetres of the cell: the laser beam has a large spectral width and is strongly absorbed at the resonant frequencies when it penetrates into the alkaline vapour. At the centre of the cell the excitation is mainly due to radiation in the wings of the absorption line profile with a large detuning from the central frequency ν_0. A preferential excitation of the high-speed classes then occurs. Taking into account a Doppler width of 0.6 GHz and a natural width of 6 MHz for the resonant line, it is possible to calculate at different pressures the absorption on the 10 cm optical path in the Rb vapour and to obtain the excitation profile at the centre of the cell (figure 9(*a*)). From these results, one considers to simplify the calculations that the energy spectral density at the centre of the cell has the profile represented in figure 9(*b*). With this approximation the velocity distribution is deduced (figure 9(*c*)). This result shows that collisions occur with higher relative velocities than the thermal ones.

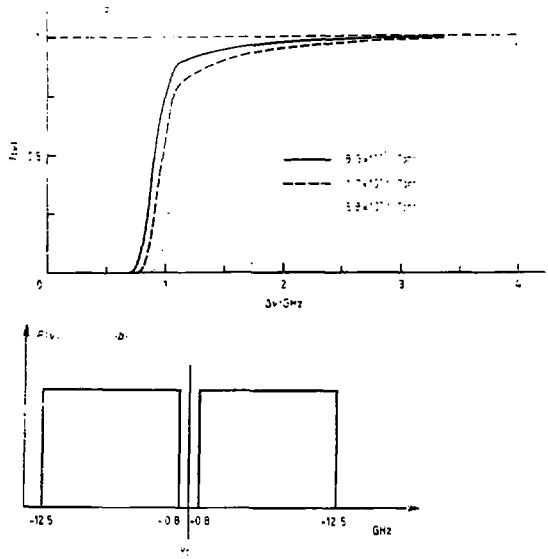


Figure 9.

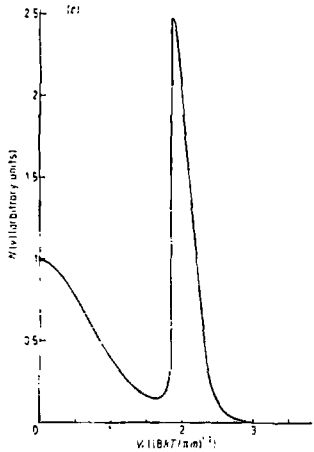


Figure 9. (*a*) Transmission coefficient $T(\nu)$ against detuning for a 10 cm path in Rb vapour at different pressures. (*b*) Energy spectral density $P(\nu)$ considered at the centre of the cell for $N(v)$ calculations. (*c*) Calculated velocity distribution $N(v)$ of excited atoms without reabsorption. The unit of velocity is $(8kT/\pi m)^{1/2} = 33\,400$ cm s^{-1}

Elastic collisions cannot thermalise the excited atoms as the time between two collisions in the considered pressure conditions is several orders of magnitude higher than the lifetime of the excited particles.

However, reabsorption changes this velocity distribution. The light which is re-emitted by the fast atoms in an isotropic way exhibits a detuning due to the Doppler effect calculated at the velocity of the atoms along the emission axis. If one considers that these excited atoms have only high speeds along the laser axis (corresponding to a possibility of absorption with a detuning of 0.85 GHz), then a minimum angle for the direction of the re-emitted photon of 70° is necessary to obtain a frequency in the Doppler width. Thus the light re-emitted in a double cone with a top angle of 70° exhibits a great deal of detuning and undergoes practically no reabsorption. This represents 70% of the spontaneous emitted light.

On the other hand the light which is re-emitted by atoms in the centre of the velocity profile is reabsorbed and this effect increases the relative number of atoms having thermal velocity along the laser light axis. However the problem is more complex. Complete calculations need to take into account the mode structure of the laser light and its unknown relative position with respect to the hyperfine structure of the resonant line.

Nevertheless, to show the influence of the velocity distribution, it is possible to estimate two limits for the rate coefficient $k_{ep} = \langle \sigma v \rangle$ using the theoretical value of the

cross section (1×10^{-14} cm^2), for which the calculation gives a slight velocity dependence. The velocity profile of figure 9(*c*) gives a rate coefficient of 0.75×10^{-9} cm^3 s^{-1} and the usual Maxwellian speed distribution a value of 0.5×10^{-9} cm^3 s^{-1}.

The calculated values of k_{ep} have to be compared with the experimental determination ($0.9\times10^{-9}<k_{ep}<2.1\times10^{-9}$ cm^3 s^{-1}). An inverse calculation gives a cross section between 1.5×10^{-14} cm^2 and 4.5×10^{-14} cm^2 from this experimental rate coefficient. Taking into account the experimental difficulties and the simple feature of the theoretical model the disagreement is not too high and a good value of the efficiency of the energy pooling process is correctly obtained.

9. Comparison with data for other alkali atoms

It is interesting to compare the theoretical and experimental results available for the energy pooling process in various alkali vapours. These results are summarised in table 2.

For Cs atoms the reaction studied is:

$$\mathrm{Cs}(6p\,^2P_{1/2})+\mathrm{Cs}(6p\,^2P_{3/2})\rightarrow\mathrm{Cs}(6d)+\mathrm{Cs}(6s)+300\ \mathrm{cm}^{-1}. \qquad (b)$$

The reaction is exoergic with ΔE of the order of the thermal energy and is the most

Table 2. Energy pooling cross sections for different alkalis (the theoretical values are underlined)

Reaction	Energy defect (cm^{-1})	T (K)	σ (cm^2)	References
Cs(6p $^2P_{3/2}$) + Cs(6p $^2P_{1/2}$) → Cs(6d) + Cs(6s)	300	1000	$\underline{2\times10^{-15}<\sigma<2\times10^{-14}}$	Borodin and Komarov (1974)
		528	$<10^{-13}$	Klyucharev and Lazarenko (1972)
		220	2.8×10^{-14}	from Yabuzaki *et al* (1978)
Na(3p) + Na(3p) → Na(4d) + Na(3s)	−600	600	$\underline{3.9\times10^{-16}}$	Kowalczyk (1979)
		483	$(3.2\pm1.1)\times10^{-15}$	Allegrini *et al* (1982, 1983)
		597	$2.3\times10^{-15}\pm35\%$	Huennekens and Gallagher (1983)
		670	9×10^{-16}	Krebs and Schearer (1981)
		437	4.5×10^{-20}	Kushawaha and Leventhal (1981, 1982)
		560	$\sim10^{-14}$	Le Gouët *et al* (1982)
Rb(5p $^2P_{3/2}$) + Rb(5p $^2P_{3/2}$) → Rb(5d) + Rb(5s)	−68	450	$\underline{1\times10^{-14}}$	This work
		450	$(3\pm1.5)\times10^{-14}$	Deduced from the experimental rate coefficient $(1.5\pm0.6)\times10^{-9}$ cm^3 s^{-1}

efficient reaction for this alkali. The calculation of Borodin and Komarov (1974) yields a maximum cross section of 2×10^{-14} cm^2. An upper limit for the process is given by Klyucharev and Lazarenko (1973) and an experimental value can be deduced from the result of Yabuzaki *et al* (1978) who have measured the cross section of the inverse process:

$$\mathrm{Cs}(6p\ ^2D_{3/2})+\mathrm{Cs}(6s\ ^2S_{1/2})\rightarrow\mathrm{Cs}(6p\ ^2P_J)+\mathrm{Cs}(6p\ ^2P_{J'}). \qquad (c)$$

A cross section of 2.8×10^{-14} cm^2 is obtained for the process (*b*) by application of the detailed balancing principle. All these results together lead to give a value of this cross section in the 10^{-14} cm^2 range.

The calculation of Kowalcyzk (1979) gives a cross section of 3.9×10^{-16} cm^2 at a temperature of 600 K for the most resonant process for Na atoms:

$$\mathrm{Na}(3p)+\mathrm{Na}(3p)+600\ \mathrm{cm}^{-1}\rightarrow\mathrm{Na}(4d)+\mathrm{Na}(3s). \qquad (d)$$

The energy defect of this reaction is greater than the thermal energy and greater than the fine structure of the resonant state. The recent experimental results (see table 2) of Allegrini *et al* (1982, 1983) and Huennekens and Gallagher (1983) compare more favourably with the theoretical value than the previous measurements of Krebs and Schearer (1981) or Kushawaha and Leventhal (1980, 1982). Nevertheless, a greater discrepancy (a factor 6 to 10) than in our case subsists. It should be pointed out that Kowalczyk (1979) considered only two crossing points between the molecular levels arising from the 3s4d and 3p3p configurations (0_g^+ and 0_u^+ molecular states). As a matter of fact, the crossing points for the levels 1_g and 1_u occur at intermolecular distances less than 20 au where the asymptotic calculation of the exchange integrals is no longer valid. However, these crossing points exist and the additional transition possibilities would probably increase the theoretical value of the rate coefficient and would improve the agreement with the experimental results of Allegrini *et al* (1982, 1983) and Huennekens and Gallagher (1983).

The best agreement obtained in the case of Rb is due to the small energy defect of the reaction which allows us to obtain the main contributions to the cross section in the validity range of the model.

10. Conclusion

The present experimental study of the most resonant energy pooling process with rubidium atoms gives a cross section of the order of 3×10^{-14} cm^2. The cross section calculated by the asymptotic theoretical model of Borodin and Komarov (1974) provides a value which does not differ by more than a factor of four from the measured value. This is the best agreement which has ever been obtained for such a comparison. It can be considered as good with respect to the indicated uncertainties of the cross section determination as expected in a rather delicate experiment and to the approximations of the model.

This work shows more clearly that the theoretical model gives the right order of magnitude of the energy pooling cross section if the energy defect of the reaction is not too high (if it is not the case, it provides a lower value of the cross section). It could be considered as a starting point for a more extended theoretical treatment where the intermediate range interactions ($10<R<25$ au) should be taken into account to improve the theoretical values for reactions with large energy defects.

This model can also be extended to the study of other energy pooling reactions towards states corresponding to greater energy defects (7s level of Rb or 6s, 5p, 5d, 5s, 4f and 4p of Na) where a larger atomic basis would have to be considered.

References

Allegrini M, Alzetta G, Kapystynska A, Moi L and Orriols G 1976 *Opt. Commun.* **19** 96

Allegrini M, Bicchi P and Moi L 1982 *Proc. 8th Int. Conf. on Atomic Physics, Göteborg, Sweden* ed I Lindgren *et al*

—— 1983 to be published

Aymar M 1983 to be published

Aymar M, Luc-Koenig E and Combet-Farnoux F 1976 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **9** 1279

Barbier L and Chéret M 1983 to be published

Borodin V M and Komarov I V 1974 *Opt. Spektrosk.* **36** 250 (*Opt. Spectrosc.* **36** 145)

Chéret M, Barbier L, Lindinger W and Deloche R 1982 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15** 3463

Gounand F 1979 *J. Physique* **40** 457 (data available on request)

Herzberg G 1950 *Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Rostrand-Reinhold)

Huennekens J and Gallagher A 1983 *Phys. Rev.* A **27** 771

Klyucharev A N and Lazarenko A V 1972 *Opt. Spektrosk.* **32** 1063 (*Opt. Spectrosc.* **32** 576)

Kowalczyk P 1979 *Chem. Phys. Lett.* **68** 203

Krebs D J and Schearer L D 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 3340

Kushawaha V S and Leventhal J J 1980 *Phys. Rev.* A **22** 2468

—— 1982 *Phys. Rev.* A **25** 570

Lahiri J and Manson S T 1981 *Proc. 12th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions, Gatlinburg* ed S Datz

Le Gouët J L, Picque J L, Wuilleumier F, Bizau J M, Dhez P, Koch P and Ederer D L 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 600

Moskvin Yu V 1963 *Opt. Spectrosc.* **15** 316

Olson R E, Smith F T and Bauer E 1971 *Appl. Opt.* **10** 1848

Smirnov B M 1965 *Sov. Phys.–Dokl.* **10** 218

Umanski S Y and Voronin A I 1968 *Theor. Chim. Acta* **12** 166

Yabuzaki T, Tam A C, Hou M, Happer W and Curry S M 1978 *Opt. Commun.* **24** 305

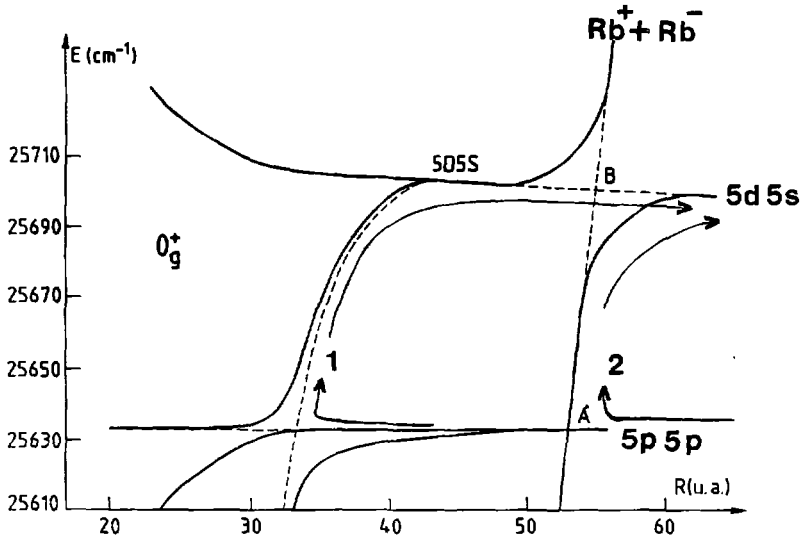


Figure 66 - Schéma moléculaire adiabatique indiquant le pseudo-croisement de la courbe 5d 5s avec la courbe ionique Rb^+, Rb^-.

H.III - COMPLÉMENT À L'ARTICLE PRÉCÉDENT

Dans l'article précédent, la possibilité de transfert de l'état initial Rb(5p $^2P_{3/2}$) + Rb(5p $^2P_{3/2}$) à l'état final Rb(5d) + Rb(5s) par l'intermédiaire de la courbe ionique est écartée à partir des couplages calculés selon la loi d'Olson / 98 /.

L'observation et l'analyse de la formation des ions négatifs montre que le couplage avec la courbe ionique est plus intense. Un nouveau calcul est alors réalisé à partir du couplage obtenu par le modèle de R.K. Janev et A. Salin / 101 /. Ceci ne concerne que les états de symétrie O_g^+.

Le fort couplage au point B de la figure 66 ferme en partie la voie de sortie 5d 5s. La probabilité Landau-Zener de franchir le croisement avec la courbe ionique est comprise entre 0,4 et 0,5. Le taux de réaction associé au chemin 1 défini figure 66 est $2,1.10^{-11}$ $cm^3.s^{-1}$.

Au point A, la fonction d'onde associée à la courbe ionique garde le caractère 5d 5s par l'intermédiaire du couplage au point B :

$$|\psi> = 0,964\ |Rb^+ + Rb^-> + 0,265\ |Rb(5d)\ Rb(5s)>$$

Cet état est couplé avec la voie d'entrée 5p 5p par l'interaction dipôle-dipôle. Cette voie de réaction 2 donne une contribution au taux de réaction total de $3,3.10^{-12}$ $cm^3.s^{-1}$. Elle reste peu probable.

Pour les états de symétrie 1g et 1u le calcul est inchangé. Le taux de réaction total $k_{ep} = 0,45.10^{-9}$ $cm^3.s^{-1}$ est proche de la valeur initialement obtenue. Les conclusions de l'article restent inchangées.

H.IV - CONCLUSION

Parallèlement à notre étude sur le rubidium M. Allegrini et al. / 132 / et J. Huennekens et A. Gallagher / 133 / ont effectué des mesures de l'efficacité de la réaction sur le sodium. L'ensemble de ces trois expériences a permis de fixer le bon ordre de grandeur de la section efficace du processus.

Dans un article récent, P. Kowalczyk /134 / a repris son calcul sur le sodium. Le domaine de validité du modèle est étendu en incluant l'interaction de type Van der Waals dans le calcul des potentiels. Les courbes de potentiel sont alors considérées comme correctes pour les distances interatomiques supérieures à 15 u.a., au lieu de 25 u.a. précédemment. De nouveaux croisements entre la voie d'entrée Na(3p) + Na(3p) et la voie de sortie Na(4d) + Na(3s) apparaissent alors. Le calcul de la section efficace, incluant ces possibilités de transition, améliore notablement la comparaison théorie-expérience :

$$\sigma_{th} = 1,36 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ à } T = 600°K \text{ /134 /}$$

(à comparer avec les valeurs obtenues par M. Allegrini et coll. ($3,2 \pm 1,1 \times 10^{-15}$ cm^2 à T = 483°K) et J. Huennekens et A. Gallagher ($2,3 \times 10^{-15}$ cm^2 $\pm$ 35 % à T = 597°K).

La réaction semble donc aujourd'hui mieux comprise.

Dans nos conditions expérimentales, l'ionisation via la collision d'association d'énergie n'est pas prépondérante. Cependant les études sur l'ionisation totale des vapeurs alcalines denses, après excitation résonnante par laser intense, montrent toute l'importance de cette réaction / 135 /.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude de l'ionisation collisionnelle des atomes très excités de rubidium s'est révélée très riche par le nombre de réactions observées et l'importance des résultats obtenus.

L'analyse quantitative des réactions nécessite de mesurer les concentrations atomiques dans les différents états excités peuplés par l'excitation laser. Une méthode originale basée sur la photoionisation est utilisée. Cette méthode est devenue applicable grâce aux calculs précis, actuellement disponibles, des sections efficaces de photoionisation, pour l'ensemble des niveaux excités considérés. La procédure choisie permet non seulement de mesurer les diverses concentrations atomiques, mais aussi donne directement l'importance de la photoionisation des états excités dans nos conditions expérimentales :

$$Rb(nl) + h\nu \rightarrow Rb^{+} + e^{-}$$

Les courants d'ions Rb^{+} collisionnels et de photoionisation sont ainsi séparés avec précision.

Le premier résultat marquant est l'importance de la réaction d'ionisation Penning entre deux atomes excités radiatifs :

$$Rb(5p\ ^{2}P_{3/2}) + Rb(nl) \rightarrow Rb^{+} + Rb + e^{-}$$

C'est une voie majeure d'ionisation de l'atome Rb(nl). L'excitation électronique présente chez les deux partenaires et le faible potentiel d'ionisation de l'état très excité conduisent

à des sections efficaces élevées ($\bar{\sigma} \approx 6\ 000\ \mathring{A}^2$ à T = 450°K). L'application du modèle de W.H. Miller confirme la grande efficacité de cette réaction. Ces résultats constituent la première mesure de section efficace pour une réaction d'ionisation Penning entre deux atomes excités dans des états radiatifs.

L'ionisation associative de type Hornbeck-Molnar est la seconde voie ionique importante :

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb_2^+ + e^-$$

Le taux de réaction croît régulièrement avec l'énergie du niveau excité initial ($k_{HM}(6d) = 1,6 \times 10^{-10}\ cm^3.s^{-1}$, $k_{HM}(11s) = 1 \times 10^{-9}\ cm^3.s^{-1}$). Les résultats sont en excellent accord avec les mesures de A.N. Klucharev / 63 / concernant les niveaux p.

La mesure des taux de réaction $k_{HM}(nl)$ pour un grand nombre de niveaux a permis une discussion théorique montrant la validité du modèle de J.S. Cohen. L'importance des couplages entre les différentes courbes de potentiel moléculaire avant l'ionisation est prouvée. Cependant quand la voie diabatique est ouverte, elle devient prépondérante. Le taux d'ionisation, même pour les états les plus élevés considérés, est très fort : la probabilité de former un ion moléculaire est proche de l'unité dès que le continuum est atteint. Ces conclusions sur le mécanisme de la réaction sont identiques à celles obtenues par S. Runge dans son étude du système $He^*(5p\ ^3P_2) + He$.

L'observation expérimentale de la formation de paires d'ions est un résultat important. Cette voie ne joue pas un grand rôle dans l'ionisation d'un état très excité Rb(nl). La réaction peut être exothermique mais la section efficace est alors faible ($\sigma^-(7d) = 1,8 \times 10^{-18}\ cm^2$). A l'opposé les plus fortes sections efficaces ($\sigma^-(5d) = 1,3 \times 10^{-14}\ cm^2$) correspondent aux processus fortement endothermiques. Les taux de réaction associés sont tous inférieurs à $10^{-12}\ cm^3.s^{-1}$.

Cet ensemble de résultats et leurs interprétations ont permis une analyse complète de l'ionisation des étomes de rubidium très excités. Les processus essentiels sont identifiés et analysés.

Les perspectives sur ce sujet restent encore vastes. L'ionisation Penning, telle que nous l'avons analysée, incite à poursuivre l'étude des collisions entre atomes excités et même très excités. Une réaction du type :

$$A^* + A^* \rightarrow A^* + A^+ + e^-$$

où l'atome A est dans un état de Rydberg, doit présenter de très fortes sections efficaces et est d'un intérêt théorique certain.

Une étude similaire à la nôtre, mais sur un mélange d'alcalins par exemple : K Rb apporterait des informations complémentaires. La formation d'ions K^+ dans la collision :

$$Rb(nl) + K(4p) \rightarrow Rb + K^+ + e^-$$

ne peut résulter que du processus d'échange. La mesure des courants ioniques K^+ et Rb^+ permettrait alors de fixer précisément l'importance du terme d'échange par rapport au terme direct même pour les états les plus excités.

L'étude de la formation des ions négatifs doit aussi être poursuivie pour confirmer le schéma de réaction proposé pour les états d'énergie élevée.

APPENDICE I

DETERMINATION DES VOLUMES DE REACTION

Les volumes de réaction dans l'étude des phénomènes collisionnels sont toujours difficiles à connaître avec précision. Leur détermination est souvent une cause d'incertitude majeure sur la mesure des taux de réaction. Il est donc important d'avoir une méthode précise pour obtenir la valeur de ces paramètres.

Les volumes apparaissant dans le calcul des taux de réaction d'ionisation Penning (k_{IP}) et associative (k_{HM}) sont :

- Le volume V_1 où se produit la photoionisation des atomes dans l'état 5p ^2p_j par le laser Ar^+. Ce volume intervient dans le calcul de la concentration [5p].
- Le volume V_2 où se produit la photoionisation des atomes dans l'état nl ^2L_J par le laser Ar^+ (détermination de la concentration [nl]).
- Le volume V' de réaction collisionnelle pour l'ionisation Penning.
- Les volumes de photoionisation des atomes très excités (nl) par les lasers excitateurs : V_{λ_i} (i = 1, 2).
- Le volume V de réaction pour l'ionisation associative Hornbeck-Molnar.

Ces différents volumes sont reliés à la géométrie des faisceaux lasers d'excitation ou de photoionisation. Ils sont calculés en supposant que la répartition de puissance dans chaque faisceau laser est gaussienne.

Le rayon r de chaque faisceau est défini pour une atténuation de la puissance au centre de 1/e. Il est calculé à partir des données du constructeur sur le rayon r_o à la sortie du laser et sur la divergence θ des faisceaux. Ces données sont disponibles pour les lasers de pompes Ar^+ et Kr^+ et les lasers à colorants. Pour une zone d'interaction située à la distance D de la sortie du laser, le rayon du faisceau est donné par :

$$r + r_o + D\,\theta \qquad (I.1)$$

Un système d'axe, au centre de la cellule est défini par les faisceaux Ar^+ et infrarouge (figure I.1). Les distributions de puissance dans chacun des faisceaux laser sont modélisées par les gaussiennes suivantes :

- pour le faisceau infrarouge :

$$P_1\ (x,z) = \frac{P_1}{\pi\, r_1^2}\ e^{-\left(\frac{x^2 + z^2}{r_1^2}\right)} \qquad (I.2)$$

- pour le faisceau visible :

$$P_2\ (x,y,z) = \frac{P_2}{\pi\, r_2^2}\ e^{-\left(\frac{(x^2 + y^2)}{2} + z^2\right)/r_2^2} \qquad (I.3)$$

- et le faisceau Ar^+:

$$P_{Ar}\ (y,z) = \frac{P_{Ar}}{\pi\, r_3^2}\ e^{-\left(\frac{y^2 + z^2}{r_3^2}\right)} \qquad (I.4)$$

Dans ces formules P_1, P_2 et P_{Ar} sont les puissances totales mesurées. r_1, r_2 et r_3 sont les rayons associés à chaque faisceau :

r_1 = 1,1 mm (780 nm)

r_2 = 0,69 mm à λ = 616,1 nm

r_3 = 0,88 mm (laser Ar^+ 514 nm)
= 1,25 mm (laser Kr^+ 647 nm)

Les effets induits par les faisceaux laser Ar^+ et visible suivent une distribution spatiale proportionnelle à celle de la puissance dans le faisceau lumineux. L'intensité du laser visible est en effet relativement faible et la transition (5p → nl) n'est pas saturée. La concentration [nl] (x,y,z) est simplement proportionnelle à la puissance lumineuse en chaque point.

L'excitation de la raie de résonance par le laser infrarouge ne suit pas une loi aussi simple. La réabsorption modifie la distribution spatiale des atomes dans l'état résonnant 5p. Cette distribution est plus large que la distribution de puissance dans le faisceau infrarouge (cf. § C.IV.2.b). La largeur de la distribution [5p] (x,z), au centre de la cellule est mesurée par photoionisation : r_{5p} = 3,8 mm

$$5p \quad (x,z) = \frac{[5p]}{\pi \, r_{5p}^{2}} \, e^{-(x^2 + z^2)/r_{5p}^2} \qquad (I.5)$$

r_{5p} est obtenu en modélisant les variations du courant, observées en déplaçant le faisceau sonde de photoionisation Ar^+.

Le volume de photoionisation V_1 des atomes dans l'état 5p est donné par :

$$V_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{y^2 + z^2}{r_3^2}\right)} \, e^{-\left(\frac{x^2 + z^2}{r_{5p}^2}\right)} \, dx \, dy \, dz \qquad (I.6)$$

Si on déplace verticalement d'une distance z_o le faisceau Ar^+, ce volume devient :

$$V_1(z_o) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{y^2+(z-z_o)^2}{r_3^2}\right)} \; e^{-\left(\frac{x^2+z^2}{r_{5p}^2}\right)} \; dx\, dy\, dz \qquad (I.7)$$

Le calcul de cette intégrale est analytique (Gradshteyn, p. 307, formule 3.323-2 / /) :

$$V_1(z_o) \sim \exp\left[\frac{-z_o^2}{(r_{5p}^2 + r_3^2)} \right] \qquad (I.8)$$

la fonction $V_1(z_o)$ présente une largeur Δ de

$$\Delta = (r_{5p}^2 + r_3^2)^{1/2} \qquad (I.9)$$

pour une atténuation de 1/e.

La mesure de Δ détermine r_{5p} (§ C.IV.2.b) (N.B. : A très basse pression on obtient $r_{5p} = r_1$; ceci confirme la validité de la méthode).

Le volume V_1 ($z_o = 0$), nécessaire à la mesure de [5p], est donné par l'intégrale (I.6) :

$$V_1 = \frac{(\pi)^{3/2}\, r_{5p}\, r_3}{\left[\frac{1}{r_{5p}^2} + \frac{1}{r_3^2} \right]^{1/2}} \qquad (I.10)$$

La largeur apparente déduite du courant mesuré en sortie du spectromètre de masse reste égale à r_1. Deux largeurs sont considérées suivant que le courant est mesuré entre les plaques (r_{5p}) ou mesuré en sortie de l'analyseur ionique (r_1).

Le volume de photoionisation V_2, est défini par l'excitation des atomes dans l'état 5p par le laser visible, et par la photoionisation par le laser Ar^+ : (le courant associé est toujours mesuré en sortie d'analyseur $r_{5p} = r_1$:

$$V_2 \sim [5p](x,z) \quad P_2\ (x,y,z)\ P_{Ar}\ (y,z) \tag{I.11}$$

$$V_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp - \left| \frac{x^2}{r_1^2} + \frac{y^2}{r_3^2} + z^2 \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2}{}^1 + \frac{1}{r_3^2}\right) + \left(\frac{x^2 + y^2}{2\ r_2^2}\right) \right| dx\ dy\ dz \tag{I.12}$$

Après intégration, on obtient :

$$V_2 = \frac{(\pi)^{3/2}}{\left|\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2}\right|^{1/2}} \quad \frac{1}{\left|\left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{2r_2^2}\right)\left(\frac{1}{r_3^2} + \frac{1}{2r_2^2}\right) - \frac{1}{4e_2^4}\right|^{1/2}} \tag{I.13}$$

L'ionisation Hornbeck-Molnar résulte de la collision entre un atome très excité et un atome dans l'état fondamental. Le volume de réaction est défini par :

$$V \sim P_2(x,y,z)\ [5p](x,z) \tag{I.14}$$

En suivant une procédure identique au calcul précédent, il vient :

$$V = \frac{(\sqrt{\pi})^3\ \sqrt{2}\ r_1 r_2}{\left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2}\right)^{1/2}} \tag{I.15}$$

De même le volume V' associé à la réaction d'ionisation Penning est donné par :

$$V' \sim P_2(x,y,z)\ ([5p](x,z))^2 \tag{I.16}$$

$$V' = \frac{(-)^{3/2}\ \sqrt{2}\ r_2}{\left(\frac{2}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2}\right)\left(\frac{2}{r_1^2}\right)}^{1/2} \tag{I.17}$$

Enfin, les volumes de photoionisation par les deux lasers excitateurs (λ_1 et λ_2) sont respectivement donnés par :

$$V_{\lambda_1} \sim [5p](x,z) \quad P_1(x,z) \; P_2(x,y,z) \tag{I.18}$$

$$V_{\lambda_2} \sim [5p](x,z) \quad P_2(x,y,z)^2 \tag{I.19}$$

d'où

$$V_{\lambda_1} = V' \quad \text{(avec } r_{5p}' = r_1 \text{ pour une mesure en sortie de l'analyseur en masse)} \tag{I.20}$$

$$V_{\lambda_2} = \frac{(\sqrt{\pi})^3 \; r_1 r_2}{\left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{2}{r_2^2}\right)^{1/2}} \tag{I.21}$$

L'ensemble des volumes nécessaires à la détermination des concentrations et des taux de réaction sont ainsi estimés. Différents calculs réalisés avec des valeurs différentes de r_{5p} conduisent à des résultats très voisins : Modifier ce paramètre entraîne une variation du volume de collision et des différents volumes de photoionisation. La méthode expérimentale basée sur l'analyse des courants d'ions collisionnels en fonction des courants de photoionisation limite l'influence des paramètres géométriques.

Le seul volume intervenant en valeur absolue dans le calcul des taux de réaction est V_1. Ce volume est déterminé expérimentalement avec une bonne précision (cf. § F.I.2).

BIBLIOGRAPHIE

/ 1 / L. KRAUSE
The excited state in chemical physics, édité par J.W. Gowan, Wiley, New York, 1975.

/ 2 / J.M. MESTDAGH
Thèse d'Etat, Paris Nord, Novembre 1982.

/ 3 / J. WILEY
Advances in Chemical Physics (1981), p. 399.

F.W. LAMPE
In molecules reactions, vol. 2, Franklin (1972), 601.

/ 4 / A. PESNELLE
Thèse d'Etat, Paris IV. Avril 1975

/ 5 / S. RUNGE
Thèse d'Etat, Paris Sud, Orsay.

/ 6 / F. GOUNAND and J. BERLANDE
in Rydberg states of atoms and molecules,
R.F. Stebbings and F.B. Dunning (1983), 229.

/ 7 / S. KUBOTA, C. DAVIES and T.A. KING
Phys. Rev. A 11 (1975), 1200.

/ 8 / A. PESNELLE, S. RUNGE, D. SEVIN, N. WOLFFER and G. WATEL
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 14 (1981), 1827.

/ 9 / B.M. SMIRNOV and O.B. FIRSOV
JETP Lett. 2 (1965), 297.

/ 10 / K. KATSURAA
J. Chem. Phys. 42 (1965), 3771.

T. WATANABE and K. KATSURAA
J. Chem. Phys. 47 (1967), 800.

/ 11 / W.H. MILLER
J. Chem. Phys. 52 (1970), 3563.

/ 12 / H. NAKAMURA
J. Phys. Soc. Japan 26 (1969), 1473.

/ 13 / A.V. PHELPS and J.P. MOLNAR
Phys. Rev. 89 (1953), 1202.

/ 14 / A. NIEHAUS
Ber. Bunsen Gres. 77 (1973), 632.

/ 15 / A.F. WELLENSTEIN, W.W. ROBERTSON
J. Chem. Phys. 56 (1972), 1077.

/ 16 / C.B. COLLINS, B.W. JOHNSON and M.J. SHAW
J. Chem. Phys. 57 (1972), 5310.

/ 17 / E.F. WORDEN and J.A. PAISNER
Optics Letters 3 (1978), 156.

/ 18 / A.Z. DEVDARIANI, A.N. KLUCHAREV, A.V. LAZARENKO and A.V. SHEVEREV
Pis. Zh. Tekh. Fiz. 4 (1978), 1013.

/ 19 / Y. KORCHEVOI
Zh. Eksp. Teor. Fiz. 75 (1978), 1231.

/ 20 / J.S. COHEN
Phys. Rev. A 13 (1976), 86.

J.S. COHEN
Phys. Rev. A 13 (1976), 99.

/ 21 / R.S. MULLINKEN
Phys. Rev. 136 (1964), A962.

/ 22 / A.A. MIHAJLOV and R.K. JANEV
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 14 (1981), 1639.

/ 23 / J. HUENNEKENS and A. GALLAGHER
Phys. Rev. A 28 (1983), 1276.

/ 24 / Y.T. LEE and B.H. MAHAN
J. Chem. Phys. 42 (1965), 2893.

/ 25 / M. HUGON, F. GOUNAND, P.R. FOURNIER and J. BERLANDE
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 12 (1979), 2707.

/ 26 / M. HUGON, B. SAYER, P.R. FOURNIER and F. GOUNAND
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 15 (1982), 2391.

/ 27 / A.N. NESMEYANOV
Vapour pressure of the chemical elements,
Elsevier, New York (1963).

/ 28 / D. HEROLD
Zeit f. Angew Physik 20 (1965), 113.

/ 29 / W.P. WEST, T.B. COOK, F.B. DUNNING, R.D. RUNDEL
and R.F. STEBBINGS
J. Chem. Phys. 60 (1974), 5126.

/ 30 / F. GOUNAND
J. Physique 40 (1979), 457.

/ 31 / J. MAREK and P. MUNSTER
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 13 (1980), 1731.

/ 32 / A. LINDGARD and S.E. NIELSEN
At. and Nucl. Data Tables 19 (1977), 533.

/ 33 / K.B. MACADAM, R. ROLFES and D.A. CROSBY
Phys. Rev. A 24 (1981), 1286.

/ 34 / I.C. PERCIVAL and D. RICHARDS
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 10 (1977), 1497.

/ 35 / H.E. SARAPH
Proc. Phys. Soc. 83 (1964), 763.

/ 36 / I.C. PERCIVAL
Nucl. Fusion 6 (1966), 182.

/ 37 / J.F. DELPECH
Rydberg states of atoms and molecules,
R.F. Stebbings and F.B. Dunning, Cambridge University Press (1983), 455.

/ 38 / F. DEVOS, J. BOULMER and J.F. DELPECH
Le Journal de Physique 40 (1979), 215.

/ 39 / J. SUPRONOWICZ, J.B. ATKINSON and L. KRAUSE
Phys. Rev. A 30 (1984), 112.

/ 40 / J. WOLNIKOWSKI, J.B. ATKINSON, J. SUPRONOWICZ and L. KRAUSE
Phys. Rev. A 25 (1982), 2622.

/ 41 / F. GOUNAND, P.R. FOURNIER and M. HUGON
Abstracts of 11th ICPEAC, Kyoto, 1979.

/ 42 / F. GOUNAND, P.R. FOURNIER and J. BERLANDE
Phys. Rev. A 15 (1[illegible]), 2212.

/ 43 / M. HUGON, F. GOUNAND and P.R. FOURNIER
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 13 (1980), L109.

/ 44 / M. HUGON
Thèse d'Etat, Université Paris-Sud, Orsay, Janvier 1983.

/ 45 / A. GALLAGHER and E.L. LEWIS
J. of Opt. Soc. Of America 63 (1973), 864.

/ 46 / M. AYMAR, O. ROBAUX and S. WANE
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 16 (1983), 3213.

/ 47 / J. LAHIRI and S.T. MANSON
XII International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions.

/ 48 / Yu.V. MOSKVIN
Opt. Spectrosc. 15 (1963), 316.

/ 49 / M. AYMAR
Communication privée.

/ 50 / G.H. BEARMAN and J.J. LEVENTHAL
Phys. Rev. Lett. 41 (1978), 1227.

/ 51 / P.G. CARDINAL and R.M. MEASURES
Phys. Rev. A 23 (1981), 804.

/ 52 / A. VALANCE
J. Chem. Phys. 69 (1978), 355.

/ 53 / A.N. KLUCHAREV, A.V. LAZARENKO and V. VUJNOVIC
J. Phys B, At. Mol. Phys. 13 (1980), 1143.

/ 54 / W. SANDNER, T.F. GALLAGHER, K.A. SAFINYA and F. GOUNAND
Phys. Rev. A 23 (1981), 2732.

/ 55 / S.E. NIELSEN and R.S. BERRY
Phys. Rev. A 4 (1971), 865.

/ 56 / H. NAKAMURA
J. of the Phys. Soc of Japan 33 (1972), 1426.

/ 57 / S. RUNGE
Thèse d'Etat, Université Paris-Sud, Mars 1984.

/ 58 / S. RUNGE
Soumis à Phys. Rev. A (1984).

/ 59 / R.K. JANEV and A.A. MIHAJLOV
Phys. Rev. A 20 (1979), 1890.

/ 60 / R.K. JANEV and A.A. MIHAJLOV
Phys. Rev. A 21 (1980), 819.

/ 61 / S.E. NIELSEN and J.S. DAHLER
J. Chem. Phys. 71 (1979), 1910.

/ 62 / G. RINGER and M.R. GENTRY
J. Chem. Phys. 71 (1979), 1902.

/ 63 / J. BOULMER, R. BONNANO and J. WEINER
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 16 (1983), 3015.

/ 64 / E.E. NIKITIN and B.M. SMIRNOV
Sov. Phys. Usp. 21 (1978), 95.

/ 65 / J. BOULMER
A paraître (1985).

/ 66 / J. MAREK and P. MUNSTER
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 13 (1980), 1731.

/ 67 / O.S. HEAVANS
J. Opt. Soc. Am. 51 (1981), 1058.

/ 68 / H. LUNDBERG and S. SVANBERG
Phys. Lett. 56 (1976), 31.

/ 69 / B.R. BULOS, R. GUPTA and W. HAPPER
J. Opt. Soc. Am. 66 (1976), 426.

/ 70 / M. HUGON, F. GOUNAND and P.R. FOURNIER
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 11, L605.

/ 71 / C. TAI, W. HAPPER and R. GUPTA
Phys. Rev. A 12 (1975), 736.

/ 72 / A. PESNELLE, G. WATEL and C. MANUS
J. Chem. Phys. 62 (1974), 3590.

/ 73 / M. KOHMOTO and T. WATANABE
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 10 (1977), 1875.

/ 74 / S. KUBOTA, C. DAVIES and T.A. KING
Phys. Rev. A 11 (1975), 1200.

/ 75 / S. RUNGE
Thèse 3ème Cycle, Université Paris-Sud, Orsay,
Décembre 1980.

/ 76 / H. NAKAMURA
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 8 (1975), L489.

/ 77 / H. NAKAMURA
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 9 (1976), L59.

/ 78 / R. OLSON
Phys. Rev. A 6 (1972), 1031.

/ 79 / A.P. HICKMAN and H. MORGNER
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 9 (1976), 1765.

/ 80 / Z.F. WANG, A.P. HICKMAN, K. SHOBATAKE and Y.T. LETE
J. Chem. Phys. 65 (1976), 1250.

/ 81 / W.H. MILLER and H.F. SCHAEFFER
J. Chem. Phys. 53 (1970), 1421.

/ 82 / B.K. BELL
J. Phys. B 3 (1970), 1308.

/ 83 / A.P. HICKMAN, A.D. ISAACSON and W.H. MILLER
J. Chem. Phys. 66 (1977), 1483.

/ 84 / A.P. HICKMAN and H. MORGNER
J. Chem. Phys. 67 (1977), 5484.

/ 85 / A.D. ISAACSON
J. Chem. Phys. 71 (1979), 180.

/ 86 / J. FORT, J.J. LAUCAGNE, A. PESNELLE and G. WATEL
Phys. Rev. A 18 (1978), 2063.

/ 87 / H. MORGNER and A. NIEHAUS
J. Phys. B 12 (1979), 1805.

/ 88 / J.S. COHEN and R.L. MARTIN
XIII ICPEAC, Berlin (1983). Abstracts of contributed paper, p. 332.

/ 89 / W.H. MILLER and C.A. SLOCOMBS and H.F. SCHAEFFER
J. Chem. Phys 56 (1972), 1347.

/ 90 / H. NAKAMURA
J. Phys. Soc. Japan 31 (1971), 574.

/ 91 / H. HOTOP and A. NIEHAUS
Z. Phys. 228 (1969), 68.

/ 92 / A.PESNELLE and S. RUNGE
A paraître (1984) dans J. Phys. B.

/ 93 / Q. NGUYEN TUAN
Thèse 3ème Cycle, Orsay, Avril 1980.

/ 94 / A. VALANCE and Q. NGUYEN TUAN
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 15 (1982), 17.

/ 95 / I.I. SOBELMAN
Atomic Spectra and Radiative Transitions,
Springer Verlag (1979).

/ 96 / V.P. ZHDANOV and M.I. CHIBISOV
Sov. Phys. JETP 43 (1976), 1089.

/ 97 / W.H. MILLER and H. MORGNER
J. Chem. Phys. 67 (1977), 4923.

/ 98 / R.E. OLSON, F.T. SMITH and E. BAUER
Appl. Opt. 10 (1971), 1848.

/ 99 / B.M. SMIRNOV
Sov. Phys. Dokl. 10 (1965), 218.

/ 100 / L. LANDAU
Phys. Z. Sowjetunion 2 (1932), 46.
C. ZENER
Proc. Roy. Soc. Ser. A 137 (1932), 696.
E.C.G. STUCKELBERG
Helv. Phys. Acta 5 (1932), 369.

/ 101 / R.K. JANEV et A. SALIN
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 5 (1972), 177.

/ 102 / H.A. BETHE and E.E. SALPETER
Quantum Mechanics one and two Electron Atoms,
Springer Verlag, Berlin (1957).

/ 103 / J.L. LE GOUET, J.L. PIQUE, F. WUILLEMIER, J.M. BIZAU, P. DHEZ, P. KOCH and D.L. EDERER
Phys. Rev. Lett. 48 (1982), 600.

/ 104 / B. CARRE
Thèse 3ème Cycle, Orsay, Mars 1982.

/ 105 / G. VI' ANT, J.M. RAIMOND, M. GROSS and S. HAROCHE
J. Phys. B, At. Mol. Phys. 15 (1982), L49.

/ 106 / Y.T. LEE and B.H. MAHAN
J. Chem. Phys. 42 (1965), 2893.

/ 107 / G.V. MARR and S.R. WHERRET
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 5 (1972), 1735.

/ 108 / M. KLEWER, M.J.M. BEERLAGE, J. LOS and M.J. VAN DER WIEL
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 10 (1977), 2809.

/ 109 / S.H. MASSEY
Negative ions.
Cambridge University Press (1976).

/ 110 / B.M. SMIRNOV
Negative ions.
HSW Massey (1982).

/ 111 / A.C. MOUTINHO, J.A. ATEN and J. LOS
Physica 53 (1971), 471.

/ 112 / R.H. NEYNABER and S.Y. TANG
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 17 (1984), 3565.

/ 113 / A.P.M. BAEDE
Advances Chem. Phys. 30 (1975), 463.

/ 114 / B.W. WOODWARD
dans / 113 / p. 190.

/ 115 / T.F.O. MALLEY
Advances in Atomic and Molecular Physics n° 6, p. 223.

/ 116 / E.E. NIKITIN
Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases.
Clarendon Press, Oxford, 1974.

/ 117 / J. VAN DEN BOS
J. Chem. Phys. 52 (1970), 3254.

/ 118 / R. GRICE and D.R. HERSCHBACH
Molecular Physics 27 (1974), 159.

/ 119 / S.A. ADELMAN and D.R. HERSCHBACH
Mol. Phys. 33 (1977), 793.

/ 120 / M.B. FAIST and R.D. LEVINE
J. Chem. Phys. 64 (1976), 2953.

/ 121 / M. HUGON, F. GOUNAND, P.R. FOURNIER and J. BERLANDE
J. Phys. B, At. Mol. Phys 16 (1983) 2531

/ 122 / P. FOENTEALBA
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 15 (1982), L555.

/ 123 / R.W. MOLOF, H.L. SCHWARTZ, T.H. MILLER and B. BEDERSON
Phys. Rev. A 10 (1974), 1131.

/ 124 / E. CLEMENTI and C. ROETTI
Atomic Data and Nuclear Tables 14 (1974), 177.

/ 125 / A.N. KLUCHAREV and A.V. LAZARENKO
Opt. Spektrosh. 32 (1972), 1063
(Opt. Spectrosc. 32, 576).

/ 126 / M. ALLEGRINI, G. ALZETTA, A. KAPYSTYNSKA, L. MOI and G. ORRIOLS
Opt. Commun. 19 (1976), 96.

/ 127 / D.J. KREBS and L.D. SCHEARER
J. Chem. Phys. 75 (1981), 3340.

/ 128 / V.S. KUSHAWAHA and J.J. LEVENTHAL
Phys. Rev. A 32 (1980), 2468.

/ 129 / J.L. LE GOUET, J.L. PICQUE, F. WUILLEMIER, J.R. BIZAU, P. DHEZ, P. KOCH and D.L. EDERER
Phys. Rev. Lett. 48 (1982), 600.

/ 130 / P. KOWALCZYK
Chem. Phys. Lett. 68 (1979), 203.

/ 131 / V.M. BORODIN and I.V. KOMAROV
Opt. Spectro. 36 (1974), 250.

/ 132 / M. ALLEGRINI, P. BICHI and L. MOI
Phys. Rev. A 28 (1983), 1338.

/ 133 / J. HUENNEKENS and A. GALLAGHER
Phys. Rev. A 27 (1983), 771.

/ 134 / P. KOWALCZYK
J. Phys. B Atom. Mol. Phys. 17 (1984), 817.

/ 135 / B. CARRE, F. ROUSSEL, P. BREGER and G. SPIESS
J. Phys. B, Atom. Mol. Phys. 14 (1981), 4289.

/ 136 / I.S. GRADSHTEYN and I.M. RYZHIK
Table of Integrals, Series and Products Academic Press (1965).

RESUME

Cette thèse est une étude des divers processus d'ionisation collisionnelle d'atomes de rubidium très excités, à énergie thermique (450° K).

Dans une cellule, les atomes alcalins excités par laser sont ionisés par collision avec un partenaire excité ou dans l'état fondamental. L'analyse des courants ioniques atomiques et moléculaires met en évidence les réactions principales d'ionisation Penning atomique et Hornbeck Molnar associative :

$$Rb(nl) + Rb(5p) \rightarrow Rb^+ + Rb + e^-$$

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+_2 + e^-$$

L'étude théorique de ces réactions confirme les taux de réaction mesurés.

La formation d'ions négatifs est aussi observée. Ces ions sont issus de la réaction :

$$Rb(nl) + Rb(5s) \rightarrow Rb^+ + Rb^-$$

Les mécanismes de formation de la paire d'ions dépendent de la position en énergie du niveau excité initial.

Enfin la section efficace du processus inélastique d'association d'énergie a été mesurée et interprétée.

$$Rb(5p) + Rb(5p) \rightarrow Rb(5d) + Rb(5s)$$

MOTS CLEFS

- Atomes alcalins excités
- Ionisation Penning
- Ionisation Hornbeck Molnar
- Ions négatifs
- Collision d'association d'énergie
- Photoionisation