

-L'approche du couplage fermé (Close Coupling CC)

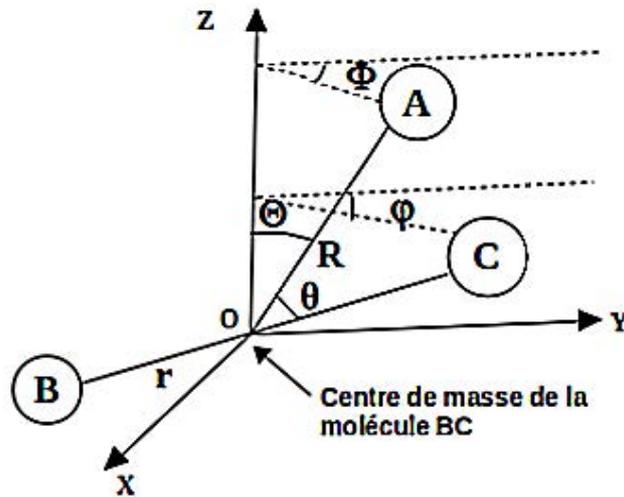


Fig. 2.1 : Coordonnées du système dans le repère fixe SF(x,y,z)

On désigne par $r \equiv (r, \theta, \varphi)$ le vecteur position de la molécule A-B telle que

r est la distance interatomique de la diatomique B-C, θ et φ sont les angles polaires du rotateur, et $R \equiv (R, \Theta, \Phi)$ est le vecteur position de l'atome perturbateur A relatif au centre de masse de la diatomique B-C.

La description des équations ayant un degré de liberté interne fait toujours appel à l'approche du couplage fermé (Close Coupling CC). Cette approche a été appliquée pour la première fois à la théorie des collisions en 1960 par Arthur et Dalgarno (*Arthurs, A. M., & Dalgarno, A. (1960)*) entre une molécule BC qui sera considérée comme un rotateur rigide sans vibration en collision inélastique avec un atome A sans structure c'est à dire pas de niveau d'énergie, ce qui fait que son énergie interne est constante.

II-1-1-1-La fonction d'onde

La fonction d'onde du diatomique $Y_{jmj}(\theta, \varphi)$ est sous la forme suivante:

$$Y_{jmj}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{(2j+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_j^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad m \geq 0 \quad (2.1)$$

Avec $P_j^m(\cos\theta)$ est un polynôme de Legendre.

Lors de la collision, le potentiel d'interaction reste constant et le moment angulaire total J est aussi conservé avant et après la collision. M est la projection de J suivant l'axe z' telle que $-J \leq M \leq J$ et dans ce cas:

$$J = j + l = j' + l'$$

l étant le moment angulaire orbital total du système

les fonctions d'onde angulaire de J^2 et J_z sont:

$$Y_{jJM}(\theta, \varphi, \Theta, \Phi) = \sum_{mm_l} \langle jlm m_l | JM \rangle Y_{jm_j}(\theta, \varphi) Y_{lm_l}(\Theta, \Phi) \quad (2.2)$$

Avec $Y_{lm_l}(\Theta, \Phi)$ la fonction d'onde du moment angulaire de l'atome qui est aussi une harmonique sphérique.

La fonction d'onde totale est donnée sous cette forme:

$$\Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \varphi, \Theta, \Phi) = \sum_{jl} \frac{F_{jl}^J(R)}{R} Y_{jJM}(\theta, \varphi, \Theta, \Phi) \quad (2.3)$$

$F_{jl}^J(R)$ est la fonction d'onde radiale qui dépend de R et qui a la forme suivante:

$$F_{jl}^J(R) = \sum_{j_l, m_j, m_l} \langle j l m_j m_l | JM \rangle Y_{j, m_j}(\theta, \varphi) Y_{l, m_l}(\Theta, \Phi) \quad (2.4)$$

Avec $\langle j l m_j m_l | JM \rangle$ le coefficient de Clebsch Gordon qui décrit le couplage entre j et l .

$Y_{j, m_j}(\theta, \varphi)$ est la fonction rotationnelle du rotateur rigide

$Y_{l, m_l}(\Theta, \Phi)$ est la fonction rotationnelle des ondes partielles qui décrivent le mouvement relatif de l'atome par rapport au centre de masse de la molécule.

II-1-1-2-Équations couplées

L'équation couplée du système total en collision a la forme suivante:

$$H \Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = E \Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) \quad (2.5)$$

avec $H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + H_{BC} + V(R, \beta)$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \frac{j^2}{2I} + V(R, \beta)$$

où:

$$\mu = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_{BC}} \text{ est la masse réduite du système molécule et atome}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} :$$

avec ∇_R^2 est l'opérateur laplacien qui est exprimé en une partie radiale qui n'agit pas sur les fonctions angulaires et une partie angulaire.

$$V(R, \beta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda} P_{\lambda} \cos(R, \beta) \quad (2.6)$$

$V(R, \beta)$ est le potentiel d'interaction entre la molécule et l'atome et $P_{\lambda} \cos(R, \beta)$ est le polynôme de Legendre avec $\beta = \theta - \Theta$.

En remplaçant ces opérateurs dans l'hamiltonien on a:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} + \frac{j^2}{2I} + V(R, \beta) \quad (2.7)$$

Et l'équation devient:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} + \frac{j^2}{2I} + V(R, \beta) \right] \Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = E \Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) \quad (2.8)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} + V(R, \beta) \right] \Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = E \Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) \quad (2.9)$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + K_j^2 - 2\mu V(R, \beta) \right] \Psi_{jl}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = 0 \quad (2.10)$$

Avec $K_j^2 = 2\mu [E - B j(j+1)]$ et $B = \frac{1}{2I}$

K_j^2 est le nombre d'onde et B est la constante rotationnelle de la molécule.

En remplaçant la fonction d'onde totale par son expression dans l'équation on a:

$$\sum_{jl} \left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + K_j^2 - 2\mu V(R, \beta) \right] \frac{F_{jl}^J(R)}{R} Y_{jl, JM}(\theta, \varphi, \Theta, \Phi) = 0 \quad (2.11)$$

L'équation ci-dessus se réduit à une équation au seconde ordre tout en respectant les propriétés de l'orthogonalité des fonctions $Y_{jl, JM}(\theta, \varphi, \Theta, \Phi)$ en multipliant à gauche par

$$\sum_{j'l'} R Y_{j'l', JM}^*(\Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \text{ avec } \Omega_1 = (\theta, \varphi) \text{ et } \Omega_2 = (\Theta, \Phi)$$

On a dans ce cas:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + K_j^2 \right] F_{jl}^J(R) = 2\mu \sum_{j'l'} F_{j'l'}^J(R) Y_{j'l', JM}^*(\Omega_1, \Omega_2) V(R, \beta) Y_{jl, JM}(\Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (2.12)$$

Cette équation peut aussi être sous la forme suivante:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + K_j^2 \right] F_{jl}^J(R) = 2\mu \sum_{j'l'} F_{j'l'}^J(R) Y_{j'l', JM}^*(\Omega_1, \Omega_2) V(R, \beta) Y_{jl, JM}(\Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (2.13)$$

II-1-1-3-Sections efficaces de transition rotationnelle

Les éléments de la matrice de couplage sont sous cette forme:

$$\langle j l J M | V(R, \beta) | j' l' J M \rangle = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) n_{\lambda}(j l, j' l', J) \quad (2.14)$$

$$\langle j l J M | V(R, \beta) | j' l' J M \rangle = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) [(-1)^{j+j'+J} ((2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2l'+1))^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & j' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}]^*$$

$$\begin{pmatrix} l & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & l & J \\ j' & l' & \lambda \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Avec $n_\lambda(jl, j'l', J)$ est le coefficient de Percival & Seaton (1957) qui est écrit comme suit:

$$n_\lambda(jl, j'l', J) = (-1)^{j+j'+J} ((2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2l'+1))^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & j' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} j & l & J \\ j' & l' & \lambda \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Les coefficients entre parenthèses sont appelés coefficients 3-j et ceux entre crochets sont appelés coefficient 6-j.

Le calcul de la limite à l'infini de la fonction radiale $F_{jl}^J(R)$ nous donne tous les renseignements nécessaires sur la collision.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_{jl}^J = \delta_{jj'} \delta_{ll'} e^{iK_j R - l \frac{\Pi}{2}} - \frac{K_j}{K_{j'}} S(jl, j'l') e^{i(K_{j'} R - l' \frac{\Pi}{2})} \quad (2.17)$$

$e^{iK_j R - l \frac{\Pi}{2}}$ est l'onde sphérique entrante

$e^{iK_{j'} R - l' \frac{\Pi}{2}}$ est l'onde sphérique sortante diffusée

$S(jl, j'l')$ est la matrice de diffusion à partir de laquelle on peut déterminer les sections efficaces et qui est diagonale à J et ne dépend pas de M. Elle renseigne sur le comportement de la molécule en collision avec l'atome par l'intermédiaire du potentiel et est liée à la matrice de transition $T(jl, j'l')$ par la relation suivante:

$$S(jl, j'l') = \delta_{jj'} \delta_{ll'} - T(jl, j'l') \quad (2.18)$$

Finalement la section efficace totale des niveaux d'énergie de transition $j \rightarrow j'$ est sous la forme suivante:

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{\Pi}{K_j^2 (2j+1)} \sum_J (2J+1) \sum_{l=|J-j|}^{J+j} \sum_{l'=|J-j'|}^{J+j'} |T(jl, j'l')|^2 \quad (2.19)$$

À partir de la matrice de transition $T(jl, j'l')$ on peut déterminer la section efficace totale des sous niveaux de transition $j, m \rightarrow j', m'$ en considérant les éléments de matrice de transition comme une somme d'éléments de matrice réduite (Alexander & Davis (1983)).

$$T(jl, j'l') = \sum_K (-1)^{j+l'+J} \begin{bmatrix} J & l' & j' \\ K & j & l \end{bmatrix} T^K(jl, j'l') \quad (2.20)$$

Avec $|j - j'| \leq k \leq |j + j'|$

K est le moment angulaire transféré lors de la collision. On peut aussi définir le tenseur

d'opacité:
$$p^K(j \rightarrow j') = \frac{1}{2k+1} \sum_{ll'} |T^K(jl, j'l')|^2 \quad (2.21)$$

Ainsi les sections efficaces entre sous niveau Zeeman s'écrivent:

$$\sigma(jm \rightarrow j'm') = \frac{\Pi}{K_j^2} \sum_{KW} \begin{pmatrix} j & j' & K \\ -m & m' & -W \end{pmatrix} P^K(j \rightarrow j') \quad (2.22)$$

et les sections efficaces des niveaux de transition $j \rightarrow j'$ sont:

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{\Pi}{K_j^2 (2j+1)} \sum_K P^K(j \rightarrow j') \quad (2.23)$$

II-1-2) Les méthodes d'approximations

II-1-2-1-L'approximation des états couplés (Coupled States CS)

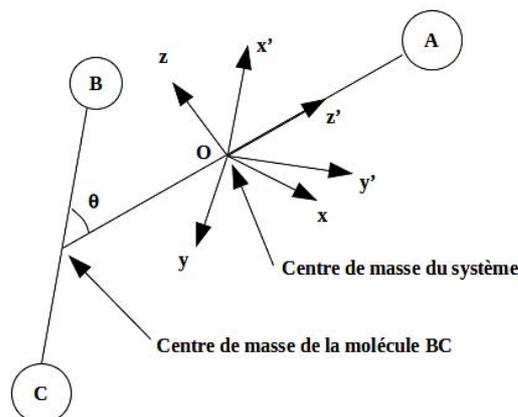


Fig. 2.2: Coordonnées du système dans le repère mobile BF(x',y',z') et le repère fixe(x,y,z)

Cette approximation a été introduite en 1974 par McGuire et Kouri (*Paul McGuire and Donald J. Kouri (1974)*) pour l'étude dynamique des molécules. Elle a comme avantage d'augmenter la vitesse de calcul de 10 à 20 % fois plus que celle de CC pour les grandes énergies et avec une très bonne précision.

Dans cette étude, au lieu du repère fixe SF on choisit plutôt le référentiel mobile BF(x',y',z') où z' est confondu avec la distance R de telle sorte que la projection de l sur l'axe z' est nulle et celle de j sur l'axe z' est notée α . Ainsi on note la fonction du rotateur rigide $Y_{j\alpha j}(\theta, \phi)$ qui est aussi notée $|j\alpha JM\rangle$ et la fonction d'onde du système dans le repère mobile développée par Launay dans les années 1976 et 1977 s'écrit:

$$|j\alpha JM\rangle = \left(\frac{(2J+1)}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} D_{M\alpha}^J(\Phi, \Theta, O) Y_{j\alpha}(\theta, \phi) \quad (2.24)$$

$D_{M\alpha}^J(\Phi, \Theta, O)$ représente les éléments de matrice de rotation (Brink & Satchler (1968)).

Et la fonction d'onde totale s'écrit:

$$\Psi_{j\alpha}^{JM}(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = \sum_{j\alpha} \frac{F_{j\alpha}^J(R)}{R} |j\alpha JM\rangle \quad (2.25)$$

$F_{j\alpha}^J(R)$ est la partie radiale de la fonction totale et dépend de R.

En remplaçant la fonction d'onde du système dans l'équation de Schrödinger qu'on avait dans l'approche de CC on aura l'équation couplée en $F_{j\alpha}^J(R)$ suivante:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + K_j^2\right] F_{j\alpha}^J(R) = 2\mu \sum_{j'\alpha'} F_{j'\alpha'}^J(R) \langle j'\alpha' JM | V(R, \beta) + \frac{l^2}{R^2} | j\alpha JM \rangle \quad (2.26)$$

Cette approximation est bénéfique car elle permet de réduire un certain nombre de couplages comme le couplage du moment angulaire total j et le moment angulaire orbital l appelé le couplage de Coriolis dans lequel l'opérateur l^2 est remplacé par ces valeurs propres $l(l+1)$ dans l'équation suivante:

$$\langle j \alpha JM | \frac{l^2}{2\mu R^2} | j \alpha' JM \rangle \simeq \delta_{\alpha} \delta_{\alpha'} \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} \quad (2.27)$$

Avec l découplé avec J par $l(l+1) = J(J+1)$.

L'obtention de la matrice S et les sections efficaces des niveaux et des sous niveaux rotationnels de transition de j vers j' se fait par la même démarche développée avec CC. La réduction du nombre d'équations de couplage entre j et l a permis de réduire le temps de calcul.

II-1-2-2-L'approximation soudaine d'ordre infinie (Infinite Order Sudden IOS)

Cette approximation a été introduite par Park en 1974 et consiste à négliger la rotation des molécules lourdes (les énergies des niveaux rotationnels) à cause de leur masse ayant des constantes rotationnelles faibles avec des énergies très grandes pour pouvoir maintenir le système fixe lors de l'interaction. Cela entraîne une approximation du nombre d'onde

égale à: $K^2 = 2\mu(E - Bj(j+1)) \simeq 2\mu E$. Ainsi la résolution des équations non-couplées qui dépendent des variables l et β pour le système est développée par Secrest (1975) et Goldflam et al. (1977) sous la forme suivante:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + K^2 - 2\mu V(R, \beta) \right] F_l(R, \beta) = 0 \quad (2.28)$$

Cette équation ne dépend plus de j et en suivant la même démarche développée dans les méthodes précédentes pour l'obtention de la matrice de transition et les sections efficaces, les conditions aux limites de la fonction radiale $F_l(R, \beta)$ de cette équation nous permettent de définir la matrice de transition $S_l(\beta)$. Les sections efficaces de transition de j vers j' sont obtenues par le biais de la matrice $T_l(\beta)$ qui est donnée par la relation suivante:

$$T_l(\beta) = 1 - S_l(\beta) \quad (2.29) \text{ avec } T_l(\beta) = \sum_L P_L \cos(\beta) T_l^L(\beta) .$$

Elles s'écrivent alors:

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{K_0^2}{K_j^2} (2j'+1) \sum_L \begin{pmatrix} j & j' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma(0 \rightarrow L) \quad (2.30)$$

Avec

$$\sigma(0 \rightarrow L) = \frac{\prod_L}{K_0^2} \sum_L \frac{2l+1}{2L+1} |T_l^L|^2 \quad \text{selon Goldflam et al. 1977.}$$

En tenant compte des éléments de la matrice réduite, Khare (1978) a introduit la matrice T sous forme d'éléments de telle sorte que $j=0 \rightarrow j'$. Ainsi selon Alexander et Davis 1983 on a la forme suivante:

$$T^J(jl, j'l') = (-1)^{-J+l} [(2j+1)(2j'+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \sum_L (-1)^L (2L+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & j' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & j & J \\ j' & l' & L \end{pmatrix} T^l(0l, Kl') \quad (2.31)$$

À partir de cette expression on peut déduire les éléments de la matrice réduite suivante:

$$T^J(jl, j'l') = (-1)^{-j-l'+K+l} [(2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2K+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} T^l(0l, Kl') \quad (2.32)$$

Et le tenseur d'opacité s'écrit:

$$P^K = (2j+1)(2j'+1) \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{l'l'} (2l+1) T^l(0l, Kl') \quad (2.33)$$

avec $\sum_{l'l'} (2l+1) |T^l(0l, Kl')|^2 = \frac{K_0^2}{\prod} \sigma(0 \rightarrow K)$

finalemt les sections efficaces dans IOS s'écrivent:

$$\sigma(j \rightarrow j') = (2j'+1) \sum_K \begin{pmatrix} j & j' & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma(0 \rightarrow K) \quad (2.34)$$

Malgré l'utilité de ces approximations présentées pour compléter la méthode de CC, elles ne présentent pas de moyen théorique pour les erreurs commises.

II-1-3-Taux de collisions

Les taux de collisions sont définis comme étant la moyenne thermique des sections efficaces. Ils sont aussi appelés les constantes de vitesse et sont obtenus par le produit de la densité de l'atome perturbateur avec la distribution de Maxwell moyennée des sections efficaces pour une température donnée. Les coefficients de vitesse de couplage étroit à spin libre pour la transition de u vers v sont sous cette forme:

$$k_{j \rightarrow j'}^{CC}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\Pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{k_B T} \right) \int_0^\infty E_c \sigma_{j \rightarrow j'}(E_c) e^{\left(\frac{-E_c}{k_B T} \right)} dE_c \quad (2.35)$$

k_B est la constante de Boltzmann, μ la masse réduite, T la température, E_c est l'énergie cinétique et $\sigma_{j \rightarrow j'}(E_c)$ est la section efficace de transition de j vers j' .

Par micro-réversibilité de j' vers j on a:

$$k_{j' \rightarrow j}(T) = k_{j \rightarrow j'} \frac{g_j(T)}{g_{j'}} e^{\left(\frac{-h\nu}{k_B T} \right)} \quad (2.36)$$

où g_j et $g_{j'}$ sont respectivement les poids statistiques des niveaux j et j' et $h\nu$ est l'énergie entre les niveaux j et j' .

II-2-Calculs dynamiques

La résolution des équations couplées du second ordre nous a permis le calcul des sections efficaces par la méthode du couplage fermé et les taux de collision par la distribution de Maxwell. Le calcul des sections efficaces et les taux de collision se fait grâce à un calcul numérique qui demande l'utilisation d'un logiciel appelé Code de MOLSCATS qui est écrit en Fortran et pratiqué pour les systèmes de collision comme les systèmes bâton-atome, toupie asymétrique-bâton, atome-diatome, atome-rotateur rigide, rotateur rigide-rotateur rigide, atome-toupie (...). Ainsi nous avons choisi pour le cas de notre travail le système CNCN-He qui est de type rotateur rigide-atome. La structure électronique de la molécule CNCN est de symétrie $^1\Sigma^+$ et l'atome He est de symétrie 1S .

II-2-1-Paramètres de calcul

Dans cette partie nous allons détailler les paramètres utilisés dans le code de MOLSCATS pour l'obtention des sections efficaces. La résolution des équations couplées du second ordre se fait dans ce code grâce à l'implémentation de SEP. Pour introduire la surface d'énergie potentielle (SEP) dans ce Code, deux méthodes sont possibles: le VSTAR et VRTP.

Le VSTAR est une méthode de l'utilisation de la SEP pour les calculs dynamiques qui demandent d'introduire les coefficients $V_\lambda(R)$ de la partie radiale du potentiel.

Pour le VRTP, qui est aussi une méthode de l'utilisation de la SEP, il faut introduire les valeurs de R , r et β de $V(R,r, \beta)$ dans le calcul et le code fait le développement des coefficients.

Dans ce travail nous avons choisi la méthode VSTAR pour l'implémentation de la SEP. Cependant pour la résolution des équations couplées du second ordre nous avons utilisé dans le Code de MOLSCATS le programme log derivative. Le programme log derivative qui sert à propager la fonction d'onde de R_{min} à R_{max} dans le calcul des sections efficaces tout en considérant l'équation couplée sous la forme matricielle suivante:

$$G''(R) = W(R) G(R) \quad (2.37)$$

$$W(R) = 2\mu V(R) - H^2 \quad (2.38)$$

$G''(R)$ est une matrice carrée dont chaque colonne est une solution de l'équation de Schrödinger.

$V(R)$ est le potentiel d'interaction incluant le potentiel centrifuge.

μ est la masse réduite du système.

$W(R)$ est la matrice de couplage.

H est la matrice diagonale comportant les vecteurs d'onde asymptotiques des différentes voies de collision.

Notons Y la dérivée logarithmique de G déterminée par:

$$Y(R) = G'(R) G^{-1}(R) \quad (2.39)$$

Dans le log derivative c'est la dérivée logarithmique Y qui est variée pour éviter les problèmes éventuels de stabilité dus à l'intégration qui commence dans la région interdite. L'équation de Ricatti, qui est la suivante, est obtenue à partir de l'équation couplée en notation matricielle:

$$Y'(R) = W(R) - Y^2(R) \quad (2.40)$$

On peut définir le propagateur Ω dans l'intervalle $[R', R'']$ qui est obtenu en résolvant l'équation suivante:

$$\begin{pmatrix} G'(R') \\ G'(R'') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_1(R', R'') & \Omega_2(R', R'') \\ \Omega_3(R', R'') & \Omega_4(R', R'') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -G'(R') \\ G'(R'') \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

La matrice Y vérifie la relation de récurrence suivante:

$$Y(R'') = \frac{\Omega_4(R', R'') - \Omega_3(R', R'')}{Y(R') + \Omega_1(R', R'')} \Omega_2(R', R'') \quad (2.42)$$

Le choix du propagateur est nécessaire pour la résolution des équations couplées.

Après avoir montré ci-dessus comment le Code de MOLSCATS va résoudre ces équations couplées par le choix du propagateur, il est nécessaire maintenant de fixer quelques paramètres à ajuster pour le calcul des sections efficaces dans un test de convergence. Le premier paramètre à ajuster est le jmax qui représente le nombre de niveaux rotationnels qu'il faut introduire dans les équations couplées. Les niveaux ayant un $j < j_{\max}$ sont inclus dans les calculs des sections efficaces. Le second paramètre est le STEPS qui détermine le pas d'intégration des fonctions radiales, ce paramètre a été testé pour chaque valeur de l'énergie choisie pour le choix des bornes d'intégration de Rmin et de Rmax en assurant la convergence du potentiel. Le pas p est donné par la formule suivante:

$$p = \frac{\Pi}{\text{STEPS} \times 2 \sqrt{\frac{2\mu E_c}{\hbar}}} \quad \text{avec} \quad \sqrt{\frac{2\mu E_c}{\hbar}} \quad \text{est le nombre d'onde. À partir de cette formule, on voit bien}$$

que le pas p augmente quand le paramètre STEPS diminue. Et plus l'énergie est petite et plus ce paramètre sera élargi et vice versa. Les critères de convergence ont été définis en définissant les tolérances diagonales et hors diagonale à $\text{DTOL} = 1\text{\AA}^2$ et $\text{ODTOL} = 0,001\text{\AA}^2$.

CHAPITRE III: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III-1-Surface d'énergie potentiel (SEP)

Le contour de SEP a été représenté dans la figure 3.1 en coordonnées de Jacobi (R, θ) ou R représente la distance radiale qui relie le centre de masse de CNCN et l'atome d'hélium He, l'angle θ est l'angle formé entre l'axe de la molécule CNCN avec l'axe contenant l'atome He et r ($r_1=C1N1=1.175, r_2=N1C2=1.314, r_3=C2N2=1.160$) est la longueur de la liaison d'équilibre de CNCN qui reste fixe durant toute l'étude .

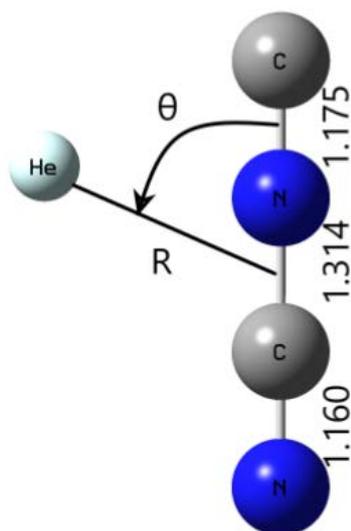


Fig. 3.1: Coordonnées de Jacobi (R, θ)

La figure ci-dessous montre le contour de la surface d'énergie potentielle du système CNCN-He représentée en coordonnée de Jacobi (R, θ) et déterminée à partir des valeurs de l'énergie potentielle obtenue par la méthode de CCSD(T) qui a été introduite dans le paquet de MOLPRO version 2010 (Werner et al). Ainsi nous avons fait varier les valeurs de R de 4 à 12 par pas de 0.25, puis de 13 à 15, ensuite de 16 à 100. Pour l'angle θ la variation est comprise entre 0° et 180° par pas de 10° .

A chaque valeur de θ fixée R varie de 0 jusqu'à 100. Par la suite, le potentiel a été construit avec ces valeurs qui ont été traités dans la symétrie Cs. La courbe de SEP enfin obtenue sur la base de la distance interatomique R (bohr) en fonction de θ (en degré) est la suivante:

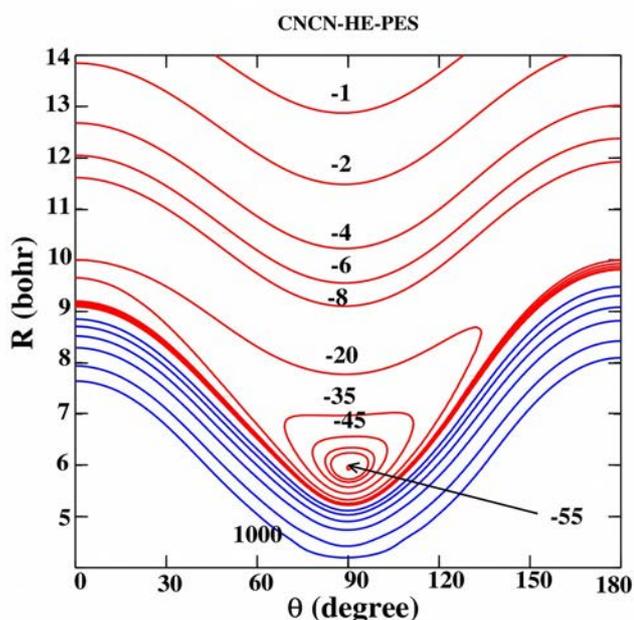


Fig. 3.2: Coupe transversale de la surface d'énergie potentielle 2D-SEP du système CNCN-He

Cette figure nous montre la présence d'un puits de potentiel obtenue à une distance de R égale à 5,93bohr avec un angle θ égale à 90° pour une énergie cinétique d'attraction de -55 cm^{-1} . À cet angle, l'axe de la molécule CNCN est perpendiculaire avec la droite qui relie le centre de masse de CNCN avec l'atome d'hélium He, dû à une stabilité de charge électrique entre CN^- et CN^- . Cela montre que la SEP a une forme géométrique qui est presque symétrique de part et d'autre du centre de masse de la molécule. Ce comportement est dû à la quasi symétrique de la molécule CNCN de chaque coté. On a presque les mêmes poids atomiques et approximativement les mêmes longueurs de liaison. L'axe où $\theta=0$ est considéré comme l'axe de la molécule CNCN colinéaire à l'axe contenant He. Au niveau du contour de la SEP, les lignes de potentiels en couleur bleue représentent les potentielles répulsives et celles en couleur rouge représentent les potentielles attractives. L'anisotropie de cette SEP s'approche de l'équilibre à des distance faibles. Un tel comportement est aussi observé pour d'autres molécules comportant le groupement cyano CN. En prenant en considération la molécule Le potentiel est alors utilisé pour les calculs dynamique.

III-2-Sections efficaces

Pour le système CNCN-He, le calcul des sections efficaces totales rotationnelles a été fait à l'aide du Code de MOLSCATS par l'approche du couplage fermé de Arthur & Dalgarno avec une gamme d'énergie totale du système E égale à 300 cm⁻¹. Dans cette gamme d'énergie notre système est purement rotationnel donc on peut déterminer les transitions rotationnelles entre les niveaux d'énergie.

III-2-1- Paramètres utilisés dans les sections efficaces

Pour le calcul des niveaux d'énergies de transition rotationnelle, nous utilisons les constantes rotationnelles $B_e = 0.1726 \text{ cm}^{-1}$ et de distorsion $D_0 = 7.7710^{-4}$ qui ont été données par M. C. L. GERRY et al (JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY 140, 147-161 (1990)). L'énergie est choisie de telle sorte que: pour E comprise entre 0.4 et 50 cm⁻¹, le pas est fixé à 0.1cm⁻¹, pour E= 50 à 75cm⁻¹ le pas est égal à 0.5cm⁻¹, ensuite 75 < E < 100cm⁻¹ le pas est égal à 1cm⁻¹. Pour cette gamme de variation de E allant jusqu'à 100cm⁻¹, le jmax est fixé à 12. Cette valeur de jmax sera égale à 14, pour une énergie E comprise entre 100cm⁻¹ et 200cm⁻¹ avec un pas fixé à 5cm⁻¹, et pour E comprise entre 200cm⁻¹ et 300cm⁻¹ avec un pas fixé à 10. Les paramètres d'intégration ont été fixés à l'aide d'un test de convergence pour le calcul des sections efficaces. On a aussi obtenu grâce à ce test pour chaque valeur de l'énergie les bornes d'intégration Rmin et Rmax et le paramètre STEPS qui ont été fixés comme suit: Rmin à 3.5 et Rmax à 40, pour E < 25cm⁻¹ le STEPS a été fixé à une valeur de 30 et pour E > 25cm⁻¹ le STEPS est égal à 10.

Tous ces paramètres et les résultats obtenus durant ce test de convergence sont représentés dans un tableau en annexe.

Les courbes des sections efficaces d'excitation et de désexcitation rotationnelles de CNCN en collision avec He en fonction de l'énergie cinétique représentées dans la figure 3.3 présentent des oscillations de résonance de forme et de Feshbach qui sont observées pour les différentes transitions rotationnelles à basse énergie comprise entre 10⁻¹ et 10¹ cm⁻¹.

Une résonance est dite de forme que si l'atome projectile (l'atome d'hélium) est piégé dans le puits ce qui conduit à la formation des états quasi-liés du complexe CNCN-He dues à l'effet tunnel. Elle est dite aussi de Feshbach si un état lié entre CNCN et He se situe au dessous d'un seuil de dissociation et est couplé au continuum. L'apparition de ces dernières montre que l'atome d'hélium va former des états quasiment liés avec la molécule CNCN du fait que l'hélium est piégé dans le puits de potentiel du système CNCN-He en raison de la barrière centrifuge. La cause de ces résonances est due à la profondeur du puits obtenu à la valeur de R égale à 5,93 Bohr avec un angle θ égale à 90 degré pour une énergie cinétique d'attraction de -55 cm^{-1} .

III-2-2-Sections efficaces d'excitation et désexcitations rotationnelles

La figure ci-dessous (fig. 3.3) présente les courbes des sections efficaces rotationnelles induite par collision de CNCN avec He. Les courbes des sections efficaces rotationnelles de CNCN-He de la transition de 5 vers j' (panneau 3) montre que la transition de 5 vers 4 prédomine à partir de $0,12 \text{ cm}^{-1}$ jusqu'à 10^2 cm^{-1} d'énergie sur les autres transitions de 5 vers $(3-0)$. De même pour les courbes des sections efficaces rotationnelles du système CNCN-He la transition du niveau fondamental 0 vers j (panneau 1), la transition de 0 vers 1 l'emporte sur les autres transitions des sous-niveaux rotationnelles jusqu'à l'énergie égale à 10^{-1} cm^{-1} . Pour les courbes des sections efficaces d'excitation des transitions rotationnelles des sous-niveaux de $\Delta j=1$ (panneau 2), la transition de 0 vers 1 domine sur les autres transitions de 1 vers 2 , de $2-3$, de $3-4$ et de $4-5$, avec une énergie allant jusqu'à 10^2 cm^{-1} . On obtient l'inverse pour les courbes des sections efficaces de désexcitations rotationnelles avec les mêmes transitions. Ces différences observées montrent bien que les transitions des niveaux d'excitation $1-2$ et $1-0$ sont dominantes sur toutes les autres transitions rotationnelles avec une énergie cinétique supérieure ou égale à 100 cm^{-1} . On peut dire que les transitions sont toutes décroissantes et présentent des résonances quand l'énergie est inférieure ou égale à 10^{-1} cm^{-1} . Ces résonances sont la conséquence du puits de potentiel attractif (Fig. 2.3). À faible énergie il n'y a pas de dominance absolue mais à grande énergie la dominance est en faveur des transitions de $\Delta j=1$ ($0-j$) et que toutes les désexcitations convergent vers une valeur limite.