

Table des matières

Remerciements.....	
Résumé:.....	
Introduction Générale:.....	1
Chapitre I:Outils ab initio de la chimie quantique.....	3
I-Outils ab initio de la chimie quantique.....	4
I.1- Introduction.....	4
I.2-Équation de Schrödinger du système polyélectronique.....	4
I.3-Hamiltonien du système polyélectronique.....	5
I.4-L'approximation du Born-Oppenheimer.....	7
I.5-La méthode de Hartree-Fock (HF).....	9
I.5.1-L'approximation des électrons indépendants.....	9
I.5.2-Le principe variationnel.....	9
I.5.3-Déterminant de Stater.....	10
I.5.4-La méthode de Hartree-Fock.....	12
I.6-La méthode de Clusters couplés(CC).....	14
I.7-Conclusion.....	18
Chapitre II:THÉORIE DE COLLISION.....	19
II- THÉORIE DE COLLISION.....	20
II.1-Excitation rotationnelle de molécules linéaires par collision avec les atomes ..	20
II.1.1-L'approche du couplage fermé (Close Coupling CC).....	21
II.1.1.1-La fonction d'onde.....	21
II.1.1.2-Équations couplées.....	23
II.1.1.3-Sections efficaces de transition rotationnelle.....	25
II.1.2-Les méthodes d'approximations.....	27
II.1.2.1-L'approximation des états couplés (Coupled States CS).....	27
II.1.2.2-L'approximation soudaine d'ordre infini (Infinite Order Sudden IOS).....	29
II.1.3-Taux de collisions.....	31
II.2-Calculs dynamiques.....	31
II.2.1-Paramètres de calcul.....	32
Chapitre III:RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	35
III- RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	36
III.1-Surface d'énergie potentiel (SEP).....	36
III.2-Section efficace.....	38
III.2.1-Section efficace.....	38
III.2.2-Section efficace.....	38
III.3-Taux de collision.....	41
CONCLUSION ET PERSPECTIVE.....	43
ANNEXE.....	44

Introduction Générale:

L'apparition de la vie sur la Terre et celle de nouveaux éléments chimiques dans l'univers ont fait l'objet de plusieurs études portant sur les différentes réactions et interactions survenant au sein des galaxies et des étoiles. Parmi ces études on peut citer celle sur la dynamique stellaire, la formation des galaxies, les structures matérielles à grande échelle de l'univers, l'origine des rayons cosmiques, la relativité générale et la physique des particules. Dans ce travail nous sommes intéressés à l'étude de la dynamique moléculaire de systèmes à N corps par des méthodes analytiques qui nécessite l'utilisation de calculs numériques pour l'obtention de données qui étaient auparavant difficile à calculer pour certains de ces systèmes. Les éléments chimiques auxquels nous nous intéressons se trouvent dans le milieu interstellaire(MIS) où l'observation par télescopie dans le domaine de l'infrarouge a permis la découverte de plusieurs nouvelles molécules. Le milieu interstellaire est la matière qui, dans une galaxie, remplit l'espace entre les étoiles renfermant une grande quantité de gaz(Hydrogène surtout et Hélium), de la poussière interstellaire et de rayons cosmiques. En effet le MIS est composé de rayons cosmiques, de grains de poussière, d'atomes comme ^{1}H , ^{12}C , ^{16}O et ^{14}N et de molécules telles que CN, CN-, HCN, CO, OH, CS, H_2CO , ... et du fait des réactions thermonucléaires, il s'enrichit de plus en plus. Ainsi on assiste dans ce MIS à une forte abondance de molécules comportant le groupement -CN (cyano). De nos jours, plusieurs observations(Petrie, Millar & Markwick (2003) et Kołos & Grabowski (2000)) ont montré l'abondance des dicyanopolynnes($\text{N}\equiv\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{C}\equiv\text{N}$). La molécule isocyanogénée CNCN qui fait l'objet de notre étude a été trouvée dans le milieu interstellaire plus précisément dans les nuages denses L483 dans le TMC-1 en observant diverses transitions de rotation dans la bande de 3mm avec le télescope IRAM (l'Institut de Radioastronomie Millimétrique) de 30m. Des études expérimentales (Vastel et al. (2019)) ont montré les raies d'émission de CNCN détectées avec les transitions (10-9, 9-8, 8-7 et 7-6). Sa forme protonée NCCNH^+ a également été observé vers les nuages sombres et froids TMC-1 et L483 à 44 GHZ par le téléobjectif Yebes 40 m et à 88,8 GHz par le télescope IRAM de 30 m, respectivement (Agúndez et al. (2015)).

Bien que le cyanogène NCCN est la forme la plus simple des dicyanopolynnes, il n'est pas observable en radioastronomie du fait de son manque de moment dipolaire électrique permanent. Cet espèce non polaire NCCN a été détecté dans l'atmosphère de Titan (Teanby et

al. (2006)). L'existence de NCCN dans les comètes est une preuve pour expliquer l'origine de CN. La détection de l'isocyanogéne (CNCN) qui est métastable mais polaire et le cyanogène protoné (NCCNH⁺) est la preuve évidente de l'existence de NCCN dans le MIS (Wu & Hall (1994); North & Hall (1997)). Elle est aussi une bonne sonde pour retracer l'existence de NCCN. Cette molécule CNCN fait partir des molécules prébiotiques à partir desquelles se forment les protéines et l'ADN, pour lesquelles pendant des années les chercheurs croyaient que seule la surface planétaire pouvait en générer. D'où l'importance des nitriles en chimie prébiotique dans le domaine de l'astrobiologie. Plusieurs travaux ont été faits sur le spectre des molécules azotés qui ne peut-être interprété que par la connaissance des taux de collisions et des effets radiatifs. Comme les observations faites sur les molécules NCCNH⁺ (Cheikh T. Bop, 1-N. A. B. Faye 1 and K. Hammami 2), HCN(Faure et Lique (2012)), CN (Lique & Kłos; Kalugina, Lique & Kłos), induites par collision avec les partenaires de collision He, H₂. Ces coefficients de vitesse ou taux de collision permettent de modéliser leurs abondances dans le MIS qui seront utiles dans le domaine de l'astrophysique. Dans notre cas nous allons déterminer les taux de collision d'excitation et de désexcitation rotationnelle qui sont la moyenne thermique des sections efficaces avec les 11 première niveaux d'énergie en fonction de la température cinétique prise à 100K. Les sections efficaces rotationnelles seront aussi calculées sur une gamme d'énergie totale allant jusqu'à 300 cm⁻¹.

Dans ce travail l'étude de l'excitation et la désexcitation rotationnelle de la molécule isocyanogéne CNCN en collision avec l'atome d'hélium He en basse température sera faite. Le travail comprend deux parties.

La première partie traite la résolution de l'équation de Schrödinger du système moléculaire considérée par des outils ab initio de la chimie quantique appliquée à un système ayant plus de deux atomes pour une meilleure connaissance de l'énergie globale de la molécule. Le but principal de ces outils mathématiques de la chimique quantique est de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger électronique, ce qui revient à chercher les énergies potentielles relatives aux électrons. Ces derniers sont représentées sous forme de courbes ou de surfaces dans l'espace des coordonnées nucléaires. La séparation de la partie électronique et de la partie nucléaire pour la détermination de l'énergie potentielle, repose sur l'approximation de Born-Oppenheimer.

Dans notre cas, pour résoudre la partie électronique nous allons utiliser la méthode de Hartree-Fock comme point de départ et le reste est complété par la méthode de CCSD(T) pour une représentation de la surface d'énergie potentielle (SEP). Pour cette partie le code de MOLPRO version 2010 sera utilisée pour la détermination de l'énergie potentielle d'interaction. La partie nucléaire de l'équation de Schrödinger décrit la théorie de collision ainsi que la détermination des sections efficaces et les taux de collision pour les transitions rotationnelles de j vers j' . Ces sections efficaces sont déterminées par la méthode exacte de couplage fermé de Arthur & Dalgarno (1960) par l'ajout des approximations des états couplés (Coupled States CS) et de soudaine d'ordre infinie (Infinite Order Sudden IOS). Les taux de collision sont obtenus par la distribution de Maxwell-Boltzmann moyennée par les sections efficaces. Le code de MOLSCATS sera utilisé pour ses calculs dynamiques.

La dernière partie est consacrée aux résultats et discussions ainsi qu'à la conclusion. Une étude comparative de nos résultats sera faite avec ceux obtenus par Ben Abdallah et al (2018). Quelques détails de calculs obtenus à partir des paramètres fixés durant le test de convergence pour les sections efficaces seront montrés dans l'annexe.

CHAPITRE I:

Outils ab initio de la chimie quantique

I-Outils ab initio de la chimie quantique

I-1-Introduction

Ce chapitre décrit des outils de base de la chimie quantique tout en considérant un système à couches fermées. La chimie quantique permet l'étude des propriétés électroniques, spectroscopiques et de la modélisation de la molécule avec de très bonnes précisions. Dans ce travail nous intéressons à un système polyélectronique à plus de deux atomes en collision avec un atome sans structure interne dont la résolution analytique exacte est impossible. Pour remédier à cette difficulté, des méthodes d'approximations seront utilisées pour résoudre ce système à K noyaux (repérés par l'indice α , α varie de 1 à K) et N électrons (repérés par l'indice i , i varie de 1 à N) respectivement disposés dans l'espace en R_j et r_i .

I-2-Équation de Schrödinger du système polyélectronique

L'équation différentielle de Schrödinger étant linéaire dans le cas de l'atome d'hydrogène ou l'ion hydrogénoides ne l'est plus dans le cas de l'atome polyélectronique (en raison des répulsions électroniques). Le comportement de ce système moléculaire peut être décrit par l'équation de Schrödinger indépendant du temps suivante:

$$H \Psi(R_\alpha, r_i) = E \Psi(R_\alpha, r_i) \quad (1.1)$$

où $\Psi(R_\alpha, r_i)$ est la fonction d'onde du système avec R_α la coordonnée radiale des noyaux et r_i est celle des électrons.

\hat{H} est l'hamiltonien du système.

Les indices α et i représentent respectivement le noyau et l'électron .

E est l'énergie du système .

I-3-Hamiltonien du système polyélectronique

L'hamiltonien non relativiste du système polyélectronique isolé, en l'absence de champ externe, s'écrit comme la somme de plusieurs opérateurs ci-dessous:

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (1.2)$$

Avec:

- $T_n = -\sum_{\alpha}^K \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$: terme cinétique nucléaire
- $T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$: terme cinétique électronique
- $V_{nn} = \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4 \pi \epsilon_0 |R_{\alpha\beta}|}$: terme d'interaction coulombienne entre nucléons
- $V_{ee} = \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 |R_{ij}|}$: terme d'interaction coulombienne entre électrons
- $V_{en} = -\sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4 \pi \epsilon_0 |R_{\alpha i}|}$: terme d'*interaction coulombienne entre électrons-nucléons*

Pour avoir une résolution simplifiée il est nécessaire d'utiliser le système atomique:

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \simeq 1 \quad : \text{est l'unité atomique de charge}$$

$$m = 9,109 \cdot 10^{-31} g \simeq 1 \quad : \text{est l'unité atomique de masse}$$

$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} J \cdot S \simeq 1$: est l'unité atomique d'action quantique appelée constante de Planck réduite.

$$\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \simeq 1$$

Et les termes se simplifient comme suit:

$$T_n = -\sum_{\alpha}^K \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$$

$$T_e = -\sum_i^K \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$$V_{nn} = \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{2|R_{\alpha\beta}|}$$

$$V_{ee} = \sum_{i \neq j}^K \frac{1}{2|R_{ij}|}$$

$$V_{en} = - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^K \frac{Z_\alpha}{|R_{\alpha i}|}$$

La recherche des états stationnaires conduit alors à l'équation aux valeurs propres. La forme simplifiée de l'équation de Schrödinger est la suivante:

$$H\Psi = \left\{ -\sum_{\alpha}^K \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{2|R_{\alpha\beta}|} + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{2|R_{ij}|} - \sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|R_{\alpha i}|} \right\} \Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

Avec H est l'hamiltonien du système total, ψ est la fonction d'onde décrivant le système, E est l'énergie totale du système à l'état stationnaire, M_α est la masse du noyau α , Z_α et Z_β représentent le nombre de charge respectives des noyaux α et β , $R_{\alpha\beta}$ est la distance entre les noyaux α et β , R_{ij} est la distance entre les électrons i et j et $R_{\alpha i}$ est la distance entre le noyau α et l'électron i .

I-4-L'approximation du Born-Oppenheimer

L'utilisation de cette approximation consiste en la séparation de la partie électronique et la partie nucléaire de l'hamiltonien du système considéré. Sachant que la masse des électrons est 2000 fois plus faible que celle des protons, la vitesse des électrons est plus grande que celle des noyaux, c'est la raison pour laquelle on néglige l'opérateur cinétique des noyaux et par conséquent l'opérateur de répulsion entre noyau-noyau devient constante du fait que le noyau est immobile par rapport aux électrons. Ainsi l'hamiltonien électronique He s'écrit:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

et l'hamiltonien nucléaire est $H_n = T_n$

La fonction d'onde totale du système est le produit de fonctions d'onde électronique et nucléaire:

$$\Psi(R_\alpha, r_i) = \Psi(r_i, R_\alpha) \Psi(R_\alpha) \quad (1.4)$$

$\Psi(r_i, R_\alpha)$ est la fonction d'onde électronique qui dépend des coordonnées des électrons et paramétriquement celles des noyaux.

$\Psi(R_\alpha)$ est la fonction d'onde des noyaux qui dépend des coordonnées des noyaux.

La condition de normalisation qui caractérise la fonction d'onde est la:

$$\int_{R_j} \int_{r_i} \Psi^*(R_j, r_i) \Psi(R_j, r_i) dR dr = 1 = \langle \Psi(R_j, r_i) | \Psi(R_j, r_i) \rangle$$

$$\int_{r_i} \Psi^*(r_i) \Psi(r_i) dr = 1 = \langle \Psi(r_i) | \Psi(r_i) \rangle = 1$$

$$\int_{R_j} \Psi^*(R_j) \Psi(R_j) dR = 1 = \langle \Psi(R_j) | \Psi(R_j) \rangle = 1$$

L'équation d'onde électronique est la forme suivante:

$$H_e \Psi(r_i, R_\alpha) = E_e \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (1.4)$$

Avec E_e est l'énergie électronique pour chaque état des électrons et aussi pour chaque configuration des noyaux. Ce dernier permet l'obtention de la surface d'énergie potentielle pour l'ensemble des configurations des noyaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire par ajout de l'énergie électronique dans l'hamiltonien nucléaire donne l'énergie du système suivant:

$$(T_n + E_e) \Psi(R_\alpha) = E \Psi(R_\alpha) \quad (1.6)$$

La partie nucléaire permet une caractérisation des mouvements vibrationnels et rotationnels de la molécule où une stimulation des mouvements nucléaires lors d'une interaction.

L'application d'une telle approximation reste valable tant que la molécule n'est pas dans les états électroniques, vibrationnels et rotationnels très grands ou la vitesse des noyaux n'est pas négligée et qu'il n'y a pas de dégénérescence entre les solutions de l'équation électronique.

I-5-La méthode de Hartree-Fock (HF)

I-5-1-L'approximation des électrons indépendants

En considérant la partie électronique, l'opérateur de répulsion électron-électron rend difficile la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Pour surmonter cette difficulté on fait appel à l'approximation des électrons indépendants qui vise à négliger cette partie. Dans cette approximation le principe de l'indiscernabilité dit qu'on ne peut pas identifier le cas où le système est décrit par la fonction $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N)$ ou par $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)$ en permutant les deux indices i et j . Ces deux fonctions décrivent le même état physique. L'opérateur de permutation P_{ij} agissant sur la fonction d'onde donne:

$$P_{ij} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) \quad (1.7)$$

$$P_{ij}^2 \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = a^2 \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) \quad (1.8)$$

Avec $P_{ij}^2 = 1$, d'où $a = \pm 1$

Dans cette approximation, chaque électron se trouvant dans un état stationnaire, est affecté par le champ des autres électrons et des noyaux.

I-5-2-Le principe variationnel

Dans la méthode ab initio, l'application du principe variationnel sur les fonctions d'ondes d'essai, donne des énergies qui ne peuvent jamais être inférieures à l'énergie exacte. Dans ce cas, on peut toujours améliorer la convergence de l'énergie en améliorant simultanément les fonctions d'ondes. La base principale de la méthode de Hartree-Fock est le principe variationnel. Il permet de déterminer l'orbitale et l'énergie d'un atome ou d'une molécule. Dans ce principe pour une fonction approchée du système, l'hamiltonien de l'état fondamental dépend d'un paramètre ajustable μ et l'énergie moyenne $E(\mu) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ est toujours supérieure à l'énergie fondamentale E_0 . Ce principe appliqué donc à la fonction d'onde d'essai donne toujours des énergies qui sont supérieures ou égales à l'énergie exacte.

Ainsi $\forall \Psi$, on a:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0 \quad (1.9)$$

$$E - E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (1.10)$$

$$E - E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | E_0 | \Psi \rangle \quad (1.11)$$

$$E - E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - E_0 = \langle \Psi | H - E_0 | \Psi \rangle \quad (1.12)$$

Les fonctions propres de H forment une base orthonormée dans laquelle on peut exprimer Ψ :

$$|\Psi\rangle = \sum C_\alpha |\Psi_\alpha\rangle \quad (1.13)$$

$$\langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\beta \rangle = \langle \Psi_\alpha | \Psi_\beta \rangle E_\beta = 0 \quad \text{si } \alpha \neq \beta \quad (1.14)$$

$$(\sum_\alpha C_\alpha^* \langle \Psi_\alpha |) H - E_0 |(\sum_\alpha C_\alpha | \Psi_\alpha \rangle) = \sum_\alpha C_\alpha^* C_\alpha (\langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\alpha \rangle - \langle \Psi_\alpha | E_0 | \Psi_\alpha \rangle)$$

$$(\sum_\alpha C_\alpha^* \langle \Psi_\alpha |) H - E_0 |(\sum_\alpha C_\alpha | \Psi_\alpha \rangle) = \sum_\alpha C_\alpha^* C_\alpha (\langle \Psi_\alpha | H - E_0 | \Psi_\alpha \rangle) \quad (1.15)$$

$$(\sum_\alpha C_\alpha^* \langle \Psi_\alpha |) H - E_0 |(\sum_\alpha C_\alpha | \Psi_\alpha \rangle) = \sum_\alpha C_\alpha^* C_\alpha (E_\alpha - E_0) \quad (1.16)$$

d'où $E_\alpha - E_0 \geq 0$

Avec $E_0, E_1, \dots, E_\alpha, \dots$ les valeurs propres liées aux vecteurs propres Ψ_α dans l'ordre croissant qui forment une base propres dans l'espace d'Hilbert. E_0 et Ψ_0 sont les valeurs et vecteurs propres de l'état fondamental.

I- 5-3-Déterminant de Slater

La fonction d'onde électronique de HF est une fonction d'onde mono-configurationnelle qui est écrite sous forme d'un déterminant de Slater pour assurer l'antisymétrie de la fonction d'onde totale du système et pour respecter l'indiscernabilité des électrons. Le déterminant de Slater s'écrit sous cette forme:

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (1.17)$$

$N = 2m$, avec N est le nombre d'électrons et m est le nombre des orbitales.

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\varphi_i| \quad (1.18)$$

Avec $\varphi_i = \varphi_i(r)\chi_i(s)$, φ_i est l'orbitale spatiale qui décrit l'espace accessible à un électron et $\chi_i(s)$ est la fonction de spin. Sous l'approximation de la combinaison linéaire des orbitales atomique (LCAO), on a l'ensemble des orbitales atomique qui s'écrit $\varphi_i(r) = \sum_l a_{il} \eta_l(r)$ avec $\eta_l(r)$ constituant la base atomique du système.

Dans ce déterminant le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation et la matrice est construite de telle sorte que chaque colonne représente le même électron et chaque ligne correspond aux mêmes spin-orbitales. La permutation des coordonnées de deux électrons (r_1 et r_2) correspondant à deux lignes du déterminant aboutit à un changement de signe du déterminant ce qui répond au principe d'anti-symétrie. Par contre le déterminant s'annule lorsque le même spin-orbitale occupe deux colonnes du déterminant ce qui correspond au principe de Pauli. Ce déterminant peut-être simplifié sous la forme suivante:

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p^{N!} \sigma(P) \hat{P} \{ \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N) \} \quad (1.19)$$

où $\sigma(P) = (-1)^p$ est la signature de la permutation, p représente la parité de la permutation.

On peut réécrire alors le déterminant à l'aide d'un opérateur antisymétrique noté \hat{A} ,

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p^{N!} \sigma(P) \hat{P} \text{ et finalement}$$

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \hat{A} \{ \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N) \} \quad (1.20)$$

I-5-4-La méthode de Hartree-Fock

Elle minimise l'énergie électronique pour donner la meilleure fonction d'onde. Cette méthode permet de résoudre l'équation électronique de Schrödinger $H_e\Psi_e=E_e\Psi_e$ tout en considérant l'hamiltonien électronique comme une somme d'hamiltoniens mono-électronique et bielectronique.

$$H_e = \sum_i^N h_i + \sum_{i \neq j}^N h_{ij} + V_{nn} \quad (1.21)$$

avec $\sum_i^K h_i = T_e + V_{en}$ et $\sum_{i \neq j}^K h_{ij} = V_{ee}$

où $T_e = \frac{1}{2} \nabla_i^2$ et $V_{en} = \frac{Z_\alpha}{2|R_{\alpha i}|}$ est la somme de l'énergie cinétique de l'électron et de l'attraction électrostatique électron-noyau.

$$V_{ee} = \frac{1}{2|R_{ij}|} : \text{est l'énergie de répulsion électron-électron}$$

V_{nn} est l'opérateur de répulsion entre noyau-noyau et présent dans l'hamiltonien électronique comme paramètre.

$$H_e = \sum_{i=1}^N F_i + V_{nn} \quad (1.22)$$

$$F_i = h_i + \sum_{i=1}^N (J_j(i) - K_j(i)) , F_i \text{ est l'opérateur de Fock.}$$

Si on considère le cas particulier de deux électrons 1 et 2. On peut définir l'opérateur de coulomb et d'échange.

Avec $J_j(1) = \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(2) \rangle$

J_j est l'opérateur de Coulomb et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons c'est à dire il correspond à la répulsion entre la distribution de charge des deux électrons 1 et 2.

$$K_j |\varphi_i(1)\rangle = \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(2)\rangle | \varphi_i(1)\rangle \quad (1.23)$$

K_j est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spin-orbitale φ_j .

On définit les intégrales Coulombienne et d'échange par:

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) | J_j(1) | \varphi_i(1)\rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2)\rangle \quad (1.24)$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1) | K_j(1) | \varphi_i(1)\rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_i(2)\rangle \quad (1.25)$$

Pour trouver l'énergie de Hartree-Fock il faut résoudre l'équation de HF suivante:

$$F_i |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (1.26)$$

$|\varphi_i\rangle$ sont les fonctions propres de F_i et ε_i est l'énergie de l'électron décrit par la spin-orbitale φ_i au sein du système poly-électronique.

$$\text{Et } \varepsilon_i = \langle \varphi_i | F_i | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | h_i + \sum_{i=1}^N (J_{ij}(i) - K_{ij}(i)) | \varphi_i \rangle \quad (1.27)$$

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | h_i | \varphi_i \rangle + \sum_{i \neq j}^N \langle \varphi_i | (J_{ij}(i) - K_{ij}(i)) | \varphi_i \rangle \quad (1.28)$$

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N \langle \varphi_i | h_i | \varphi_i \rangle + \sum_{i \neq j}^N \langle \varphi_i | (J_{ij}(i) - K_{ij}(i)) | \varphi_i \rangle \quad (1.29)$$

$$E_e = \sum_i^N \varepsilon_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (J_{ij}(i) - K_{ij}(i)) + V_{nn} \quad (1.30)$$

Le signe (-) devant l'opérateur d'échange vient de l'antisymétrique de la fonction d'onde d'essai Ψ_e par permutation de deux électrons pour satisfaire au principe de Pauli .

Grâce à la méthode variationnelle cette énergie de HF est toujours supérieure à l'énergie électronique exacte. La limite de cette méthode c'est qu'elle ne tient pas compte de la corrélation électronique.

I-6-La méthode de Clusters couplés(CC)

L'approche de Clusters couplés repose sur l'écriture suivante de la fonction d'onde exacte à partir de la fonction d'onde de HF:

$$|\Phi\rangle = e^T |\Psi^{HF}\rangle \quad (1.31)$$

où T est un opérateur d'excitation et Ψ^{HF} un déterminant de Slater construit habituellement à partir des orbitales moléculaires de Hartree-Fock. Alors l'opérateur d'excitation s'exprime comme une combinaison linéaire d'excitation simple, double, triple, ..., jusqu'à N excitations pour un système contenant N électrons.

L'opérateur exponentiel e^T peut être développé en série de Taylor:

$$e^T = \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{1}{m!} T^m$$

L'opérateur cluster T est défini comme une somme d'opérateurs où m est le nombre total d'électrons et les différents opérateurs T_i génèrent tous les déterminants possibles présentant i excitations par rapport à la fonction de référence de Hartree Fock.

$$\begin{aligned} T &= \sum T_i = T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_m \\ e^T &= \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{1}{m!} T^m = 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \dots \\ e^T &= \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{1}{m!} T^m = 1 + T + \frac{T^2}{2} + \frac{T^3}{6} + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 1 + (T_1 + T_2) + \frac{(T_1 + T_2)^2}{2} + \frac{(T_1 + T_2)^3}{6} + \dots \\
&= 1 + (T_1 + T_2) + \frac{(T_1^2 + 2T_1T_2 + T_2^2)}{2} + \frac{(T_1^3 + 3T_1^2T_2 + 3T_2^2T_1 + T_2^3)}{6} + \dots \\
&= 1 + (T_1 + T_2) + \frac{T_1^2}{2} + T_1T_2 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_1^3}{6} + \frac{T_1^2T_2}{2} + \frac{T_2^2T_1}{2} + \frac{T_2^3}{6} + \dots \\
&= (1 + T_1) + (T_2 + \frac{T_1^2}{2}) + (T_1T_2 + \frac{T_1^3}{6}) + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_1^2T_2}{2} + \frac{T_2^2T_1}{2} + \frac{T_2^3}{6} + \dots
\end{aligned}$$

Il n'y a qu'une seule façon d'obtenir une excitation simple, T_1 , mais deux façons de générer des excitations doubles: soit avec une double excitation pure, T_2 , soit comme le produit de deux excitations simples $T_1T_1 = T_2$. On peut définir un opérateur pour chaque ordre d'excitation:

$$C_1 = T_1 : \text{excitations simples}, \quad T_1 \Psi^{HF} = \sum_i \sum_a t_i^a \phi_i^a$$

$$C_2 = T_2 + \frac{T_1^2}{2} : \text{excitations doubles}, \quad T_2 \Psi^{HF} = \sum_{i < j} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab}$$

$$C_3 = T_1 T_2 + \frac{T_1^3}{6} : \text{excitations triples},$$

etc.

Où les opérateurs T_1 et T_2 appliqués à la fonction d'onde de HF génèrent les excitations simples (S) et doubles (D) avec les opérateurs d'excitation t_i^a et t_{ij}^{ab} qui favorisent respectivement d'un et deux électrons des spin-orbitales i et ij occupées vers des spin-orbitales virtuelles a et ab.

L'opérateur d'excitation s'écrit: $e^T = 1 + C_1 + C_2 + C_3 + \dots$ et le 1 est l'opérateur identité.

En utilisant la fonction d'onde CC, l'équation de Schrödinger devient:

$$H_e |\Phi\rangle = E e^T |\Psi^{HF}\rangle \quad (1.32)$$

Et l'énergie peut s'exprimer sous la forme:

$$\begin{aligned} E^{CC} &= \frac{\langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle}{\langle \Psi^{HF} | e^T \Psi^{HF} \rangle} \\ E^{CC} &= \frac{\langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle}{\langle \Psi^{HF} | 1 + T_1 + T_2 + T_3 + \dots | \Psi^{HF} \rangle} \\ E^{CC} &= \langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle \end{aligned} \quad (1.33)$$

En remplaçant $e^T = 1 + C_1 + C_2 + C_3 + \dots$ dans E^{CC}
on obtient:

$$E^{CC} = \langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle = \langle \Psi^{HF} | H_e (1 + C_1 + C_2 + C_3 + \dots) | \Psi^{HF} \rangle \quad (1.34)$$

$$E^{CC} = \langle \Psi^{HF} | H_e | \Psi^{HF} \rangle + \langle \Psi^{HF} | H_e (C_1 + C_2 + C_3 + \dots) | \Psi^{HF} \rangle \quad (1.35)$$

$$E^{CC} = E^{HF} + \langle \Psi^{HF} | H_e (C_1 + C_2 + C_3 + \dots) | \Psi^{HF} \rangle \quad (1.36)$$

En développant le terme e^T , et en ne tenant compte que des opérateurs mono et bielectroniques de He, il reste les termes suivants:

$$E^{CC} = E^{HF} + \langle \Psi^{HF} | H_e (T_1 + T_2 + \frac{T_1^2}{2}) | \Psi^{HF} \rangle \quad (1.37)$$

$$E^{CC} = E^{HF} + \langle \Psi^{HF} | H_e | T_1 \Psi^{HF} \rangle + \langle \Psi^{HF} | H_e | T_2 \Psi^{HF} \rangle + \langle \Psi^{HF} | H_e \frac{T_1^2}{2} \Psi^{HF} \rangle \quad (1.38)$$

$$E^{CC} = E^{HF} + \sum_i \sum_a t_i^a \langle \Psi^{HF} | H_e | \phi_i^a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \sum_{a < b} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Psi^{HF} | H_e | \phi_{ij}^{ab} \rangle \quad (1.39)$$

D'après le théorème de Brillouin qui est un théorème formulé dans le cadre de la théorie quantique de la matière par le physicien français Léon Brillouin en 1934.

Il stipule que si Ψ_0 et Ψ_1 sont deux déterminants de Slater construits à partir de fonctions d'onde spatiales orthogonales satisfaisant aux équations de Hartree-Fock et qu'ils ne diffèrent que par une seule orbitale spatiale, alors $\langle \Psi_0 | H_e | \phi_1 \rangle = 0$. Dans ce cas les termes $\langle \Psi^{HF} | H_e | \phi_i^a \rangle$ sont nuls et l'énergie E^{CC} s'obtient donc à l'aide des termes d'amplitude simple t_i^a et double t_{ij}^{ab} ainsi que des intégrales bielectroniques. Ces amplitudes peuvent être déterminées en projectant l'équation de Schrödinger sur les fonctions d'onde excitées simples et doubles où E^{CC} est l'énergie de Cluster couplée et E^{HF} est l'énergie de Hartree-Fock.

Par contre pour aboutir à un temps de calcul numérique réduit nous allons nous limiter à une partie des termes d'excitation, ce qui correspond à différentes approximations selon le cas. Ainsi nous avons pour $T=T_1$ l'approximation CCS; pour $T = T_1 + T_2$, l'approximation CCSD d'après (Purvie et Bartlette 1982); ensuite pour $T = T_1 + T_2 + T_3$, on a l'approximation CCSDT qui prend beaucoup de temps en calcul.

C'est pourquoi nous avons évalué la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) et on l'a ajouté aux résultats obtenus par l'approximation de CCSD pour avoir l'approximation de CCSD(T) (Pople et al. 1987; Raghavachari et al. 1989) qui est très bénéfique en temps de calcul.

I-7-Conclusion

La résolution d'un tel système complexe n'est possible que grâce à l'introduction de méthodes d'approximation et de principes qui rendent possible cette résolution. L'approximation de Born-Oppenheimer a permis de séparer la partie électronique et la partie nucléaire pour faciliter la résolution. La résolution de la partie électronique de l'équation de Schrödinger génère la détermination des énergies potentielles qui sont utilisées pour construire le contour de la surface d'énergie potentielle et la partie nucléaire permet l'obtention des sections efficaces et des taux de collisions qui font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE-II: THÉORIE DE COLLISION

II- THÉORIE DE COLLISION

II-1-Excitation rotationnelle de molécules linéaires $^1\Sigma$ par collision avec les atomes 1S

La dynamique quantique de collision entre un atome et une molécule joue un rôle important dans le domaine de la physique. Ces interactions sont particulièrement utiles pour la recherche de l'abondance des molécules dans le milieu interstellaire pour des applications astrophysiques. En particulier, la Chimie quantique, aussi dénommée Chimie théorique ou Modélisation moléculaire, a fait l'objet de nombreux développements logiciels qui permettent la réalisation de calculs plus ou moins compliqués et surtout d'en tirer des résultats qui permettent une analyse affinée du système moléculaire étudié. Ainsi nous allons rappeler que le système considéré dans ce travail est à couches fermées et un spin total nul. Pour ce système, le programme MOLSCATS est choisi pour les calculs numériques des sections efficaces rotationnelles de transition et des taux de collisions. Pour cela l'utilisation d'une base est nécessaire, ainsi nous choisirons deux bases qui sont la base fixe SF ou "Space-Fixed" (Fig. 2.1) et la base mobile BF ou "body-Fixed" (Fig. 2.2). La base fixe SF permet de déterminer les équations de collision pour calculer les sections efficaces par l'intermédiaire de la matrice de diffusion S. Dans la base BF, la description de l'énergie potentielle d'interaction est adoptée dans ce référentiel BF qui est basé sur les coordonnées internes de ce système. Mais cette base BF ne permet pas de déterminer la matrice S et elle est utile seulement pour introduire l'approximation des états couplés (Coupled States CS), c'est pourquoi nous choisirons la base SF pour ce système de collision.

II-1-1-L'approche du couplage fermé (Close Coupling CC)

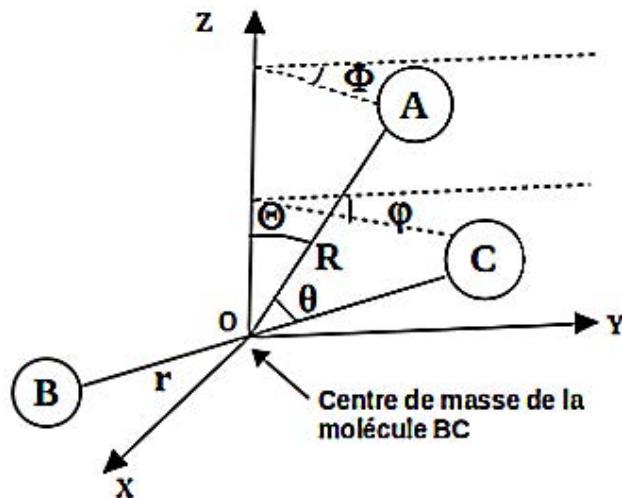


Fig. 2.1 : Coordonnées du système dans le repère fixe SF(x,y,z)

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 Jz sont:

$$Y_{jlJM}(\theta, \varphi, \Theta, \Phi) = \sum_{mm_l} \langle jlmm_l | JM \rangle Y_{jmj}(\theta, \varphi) Y_{lml}(\Theta, \Phi) \quad (2.2)$$

Avec $Y_{lml}(\Theta, \Phi)$ 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:

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

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

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

Avec $\langle jl m_j m_l | JM \rangle$ 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:

$\mu = \frac{m_A(m_B+m_C)}{m_A+m_{BC}}$ 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:

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

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

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

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:

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

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:

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

Cette équation peut aussi être sous la forme suivante:

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

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

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

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

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

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

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)).

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

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:

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

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)

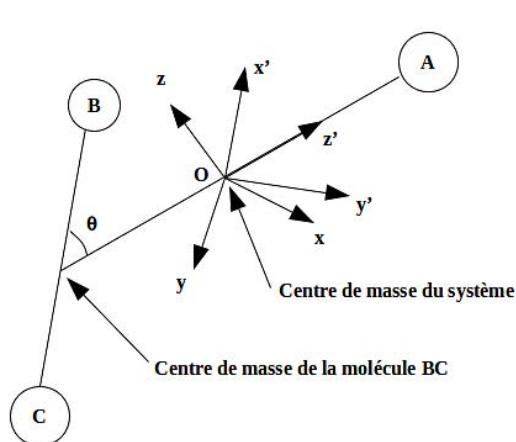


Fig. 2.2: Coordonnées du système dans le repère mobile $BF(x',y',z')$ et le repère fixe(x,y,z)

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 $Y_{j\alpha}(θ,φ)$ 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:

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

$D_{M\alpha}^J(\Phi, \Theta, O)$ 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 découpé 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 infini (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 1 et β pour le système est développée par Secrest (1975) et Goldflam et al. (1977) sous la forme suivante:

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

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

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

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:

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

Et le tenseur d'opacité s'écrit:

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

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

finalement 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:

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

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:

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

où g_j et $g_{j'}$ sont respectivement les poids statistiques des niveaux j et j' et hv 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 Riccati, 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:

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

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 $j < j_{\text{max}}$ 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:

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

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 DTOL = 1\AA^2 et 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 .

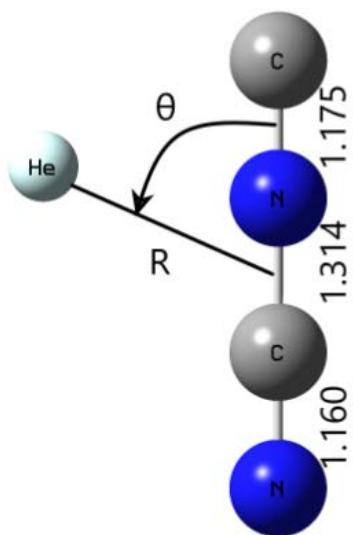


Fig. 3.1: Coordonnées de Jacobi (R, θ)

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 basse de la distance interatomique R (bohr) en fonction de tetha (en dégrée) est la suivante:

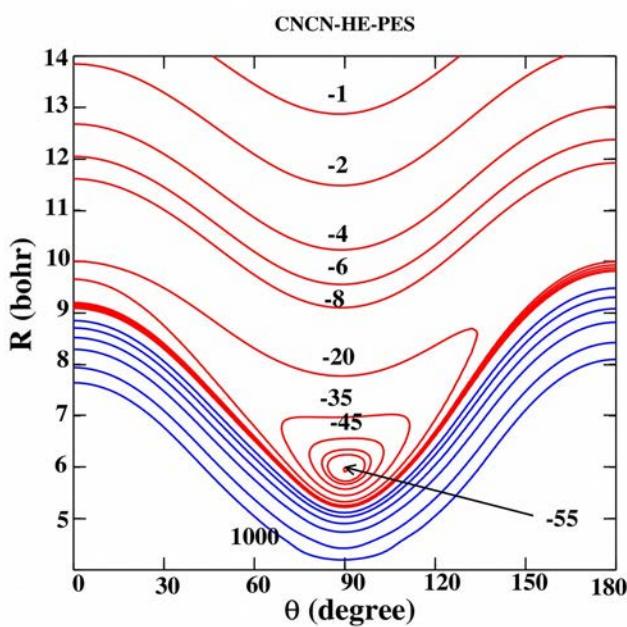


Fig. 3.2: Coupe transversale de la surface d'énergie potentielle 2D-SEP du système CNCN-He

Cette figure nous montre la présence d'un puits de potentiel obtenu 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 symétrie 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 distances 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 0.1 cm^{-1} , pour $E = 50$ à 75 cm^{-1} le pas est égal à 0.5 cm^{-1} , ensuite $75 < E < 100\text{ cm}^{-1}$ le pas est égal à 1 cm^{-1} . Pour cette gamme de variation de E allant jusqu'à 100 cm^{-1} , le j_{\max} est fixé à 12. Cette valeur de j_{\max} sera égale à 14, pour une énergie E comprise entre 100 cm^{-1} et 200 cm^{-1} avec un pas fixé à 5 cm^{-1} , et pour E comprise entre 200 cm^{-1} et 300 cm^{-1} avec un pas fixé à 10. Les paramètres d'intégration ont été fixées 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 R_{\min} et R_{\max} et le paramètre STEPS qui ont été fixés comme suit: R_{\min} à 3.5 et R_{\max} à 40, pour $E < 25\text{ cm}^{-1}$ le STEPS a été fixé à une valeur de 30 et pour $E > 25\text{ cm}^{-1}$ le STEPS est égal à 10.

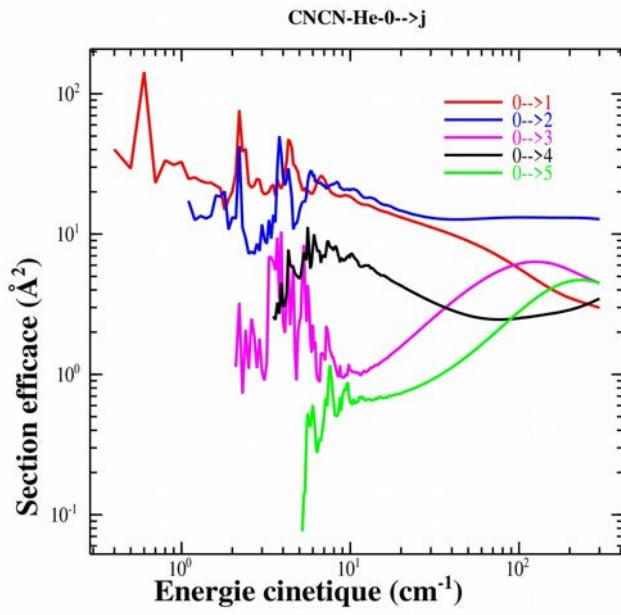
Tous ces paramètres et les résultats obtenus durant ce test de convergence sont représentés dans un tableau en annexe.

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 10^1 cm^{-1} .

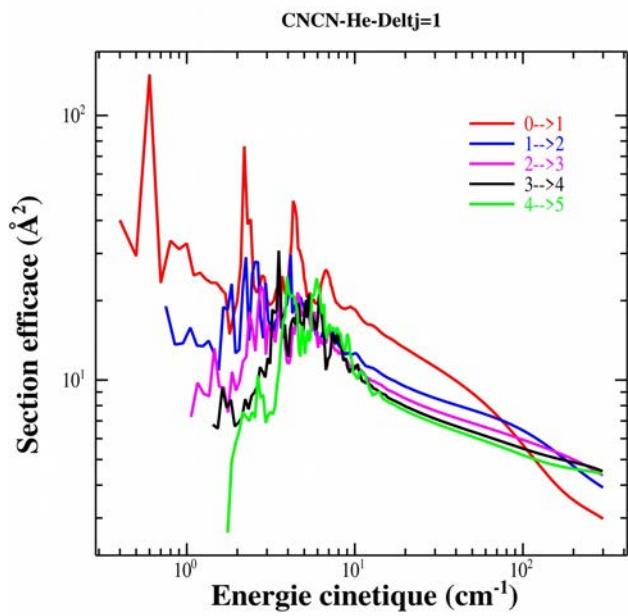
Une résonance est dite de forme que si l'atome projectile (l'atome d'hélium) est piégé dans le puits ce qui conduit à la formation des états quasi-liés du complexe CNCN-He dues à l'effet tunnel. Elle est dite aussi de Feshbach si un état lié entre CNCN et He se situe au dessous d'un seuil de dissociation 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 dégrée pour une énergie cinétique d'attraction de -55 cm^{-1} .

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

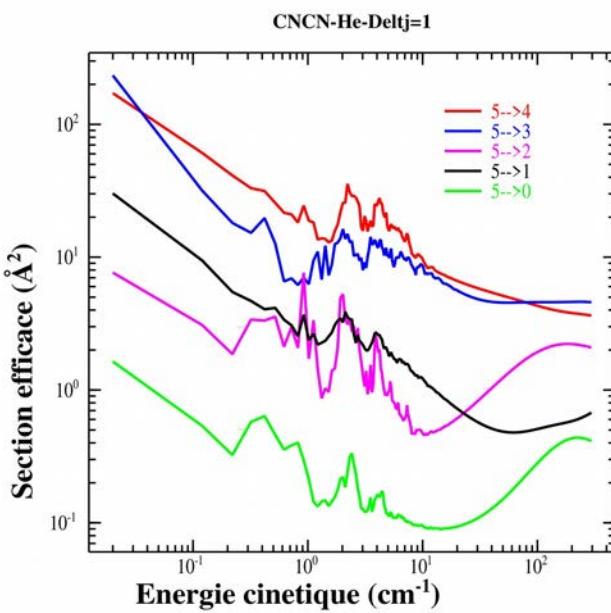
La figure ci-dessous (fig. 3.3) présente les courbes des sections efficaces rotationnelles induites par collision de CNCN avec He. Les courbes des sections efficaces rotationnelles de CNCN-He de la transition de 5 vers j' (panneau 3) montre que la transition de 5 vers 4 prédomine à partir de $0,12 \text{ cm}^{-1}$ 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 $\Delta\ell=j=1$ (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.



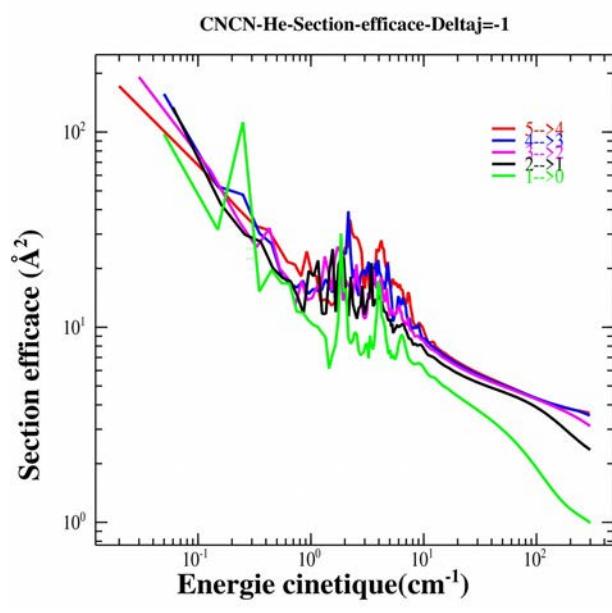
Panneau. 1)



Panneau. 2)



Panneau. 3)



Panneau. 4)

Fig. 3.3: Sections efficaces (dés)excitations rotationnelles de CNCN en collision avec l'atome d'hélium He en fonction de l'énergie cinétique pour des transitions de 5 vers j (panneau 3), de 0 vers j' (panneau 1) et de $\Delta j = \pm 1$ (panneau 2 et 4)

III-2-3-Comparaison des sections efficaces

Nos courbes de sections efficaces (panel3) sont comparées à celle de Ben Abdallah et al (Ben Abdallah et al. (2018)) qui a travaillé sur le même système de collision CNCN-He. La courbe fig. 3.4a représente les sections efficaces de désexcitation rotationnelle de CNCN en collision avec He en fonction de l'énergie totale de Ben Abdallah et al. Cette courbe montre que pour une variation de l'énergie totale compris entre 0 et 100 cm^{-1} c'est la transition 5 vers 4 qui prédomine sur les transitions de 5 vers 3 et 5 vers 2 mais au-delà de cette énergie totale c'est la transition de 5 vers 3 qui domine sur les autres. Sur les courbes fig. 3.4b qui représentent notre travail, on a rajouté la transition de 5 vers 1 et 5 vers 0, et nous obtenons les mêmes comportement aux niveaux des transitions pour tous les sous-niveaux rotationnels de 5 vers j' . Pour les deux graphes, on observe une diminution des sections efficaces quand l'énergie croit. La seule différence observée entre les deux courbes ci-dessous c'est le déplacement des résonances apparues aux niveaux des sections efficaces. Ces résonances apparaîtront lorsque l'énergie de la cible se rapproche de l'énergie d'interaction c'est à dire lorsque l'hélium est temporairement piégé dans le puits de potentiel en favorisant un état quasi-lié du complexe CNCN-He à cause de sa barrière centrifuge par effet tunnel. Cette différence de comportement des résonances est en rapport avec les différentes énergies. Autrement dit les résonances observées en fonction de l'énergie cinétique (fig. 3.4b) apparaîtront à une énergie comprise entre 10^0 et 10^{-1} cm^{-1} alors que ceux observées en fonction de l'énergie totale (fig. 3.4a) apparaîtront à une énergie inférieure à 30cm^{-1} . Ce comportement est en rapport avec l'énergie pour atteindre la convergence des sections de efficaces. Nous avons obtenu les sections efficaces de désexcitation rotationnelles de CNCN-He induites par collision jusqu'à une énergie totale égale 300cm^{-1} (fig. 3.4b). Alors que les sections efficaces obtenues par collision de CNCN avec He (fig. 3.4a) ont une énergie totale allant jusqu'à 2100cm^{-1} .

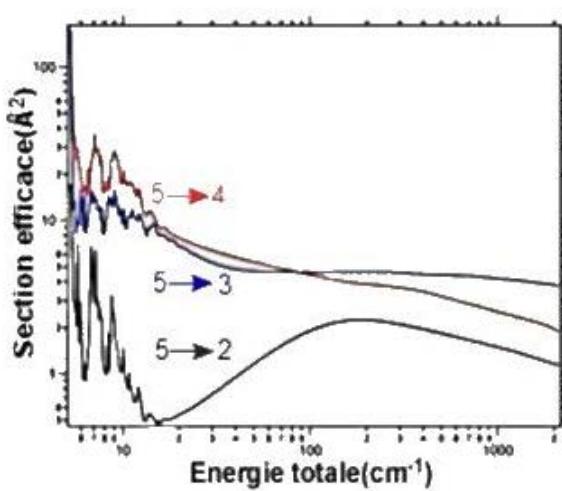


Fig. 3.4a. Section efficace transversale de désexcitation rotationnelle de CNCN avec He en fonction de l'énergie totale de Ben Abdallah et al

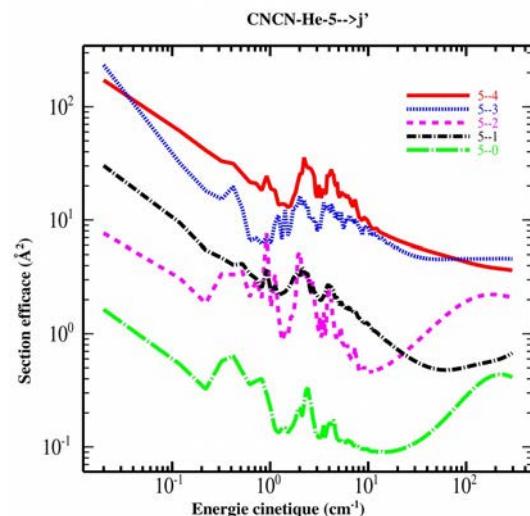


Fig. 3.4b. Section efficace transversale de désexcitation rotationnelle de CNCN avec He en fonction de l'énergie cinétique

III-3-Taux de collision

Les taux de collisions rotationnelles de CNCN induites par He ont été obtenus en intégrant les sections efficaces rotationnelles moyennées sur la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann. Nous avons illustré dans la figure. 3.5 les taux d'excitation et de désexcitation rotationnelles de CNCN-He pour quelques transitions en fonction de la température prise à 100K (en kelvin). Dans le panneau a) nous avons les taux de collisions rotationnelles en fonction de la température pour la transition de 5 vers j. On voit dans ce panneau a) les taux de collisions de la transition 5-4 prédominent sur les autres transitions (5-3, 5-2, 5-1, 5-0) à une température égale à 80K. Au delà de cette température (80K) ce sont les taux de collisions de la transition 5-3 qui dominent. Les mêmes comportements obtenus au niveau du panneau a) sont aussi visibles au panneau d). La seule différence remarquée entre ses deux panneaux se trouve au niveau de leurs dernières transitions. Pour les deux dernières transitions du panneau a), les taux de collisions de la transition 5-1 dominant sur la transitions de 5-0 pour une température donnée. Mais au niveau du panneau d), pour les deux transitions c'est les taux de collisions de la transition de 10-6 qui dominent pour une température inférieure à 100K et au-delà de cette température se sont les taux de collisions de la transition de 10-5 qui l'emportent sur 10-6. Au niveau du panneau b) et le panneau c), on observe les mêmes allures pour les différentes transitions représentées sur ses panneaux. Pour les différentes raies, on a une augmentation des taux de collision jusqu'à une température égale à 100 K.

Parmi les taux de collisions observés au niveau des figures suivantes, seules les niveaux de rotationnels ou delta $j = -2$ sont favorisés ayant des valeurs de taux de collision dominantes sur les autres niveaux rotationnels ou $\Delta j = -1$. Cette différence de dominance est liée aux termes radiaux $V_\lambda(R)$ de la SEP où chaque transition inélastique de j' vers j est caractérisée par une certaine parité $\lambda = |\Delta j|$ paire où impaire satisfaisant aux inégalités triangulaires $|j' - j| \leq \lambda \leq |j' + j|$.

De plus d'autres études sur les molécules contenant le groupement CN (SiCN, MgCN, NCCNH+, ...) induites par collisionnelles avec He ont été déjà faites. Et les résultats ont montré que les taux de collision sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec CNCN en raison de leurs structures rotationnelles correspondantes sont similaires ainsi que leurs énergies d'interaction avec He.

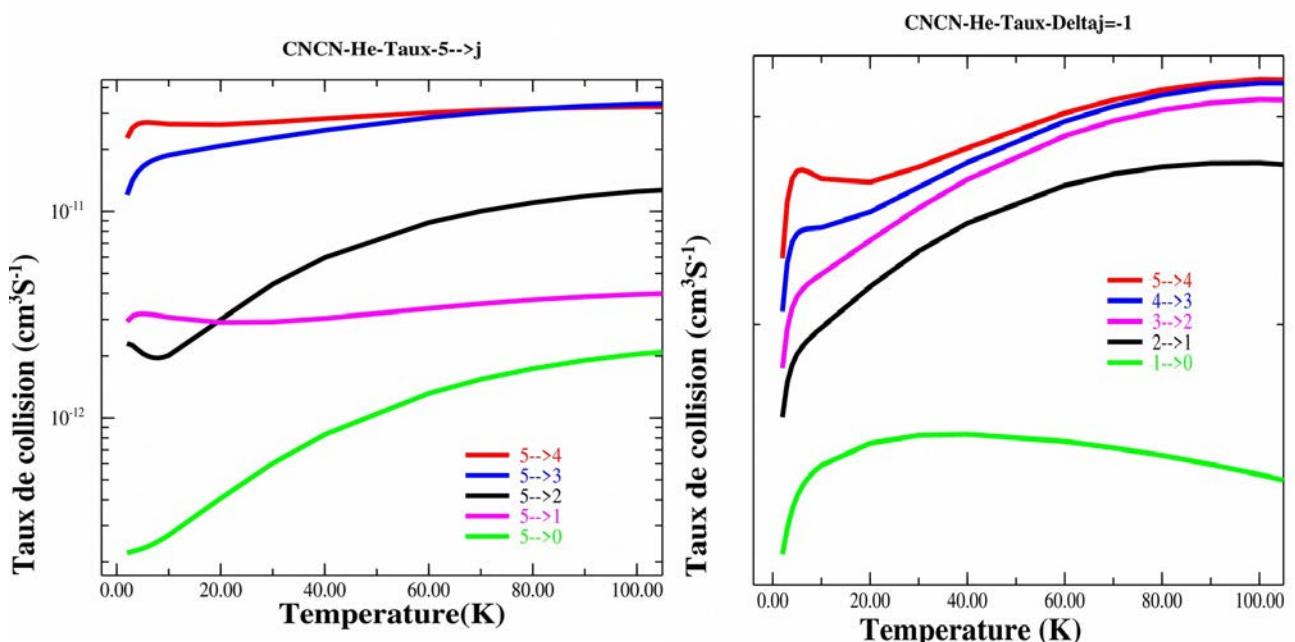


Fig. 3.5: Taux de collision de CNCN induite par He en fonction de la Température (K) pour des transitions rotationnelles de 5 vers j et $\Delta j = -1$

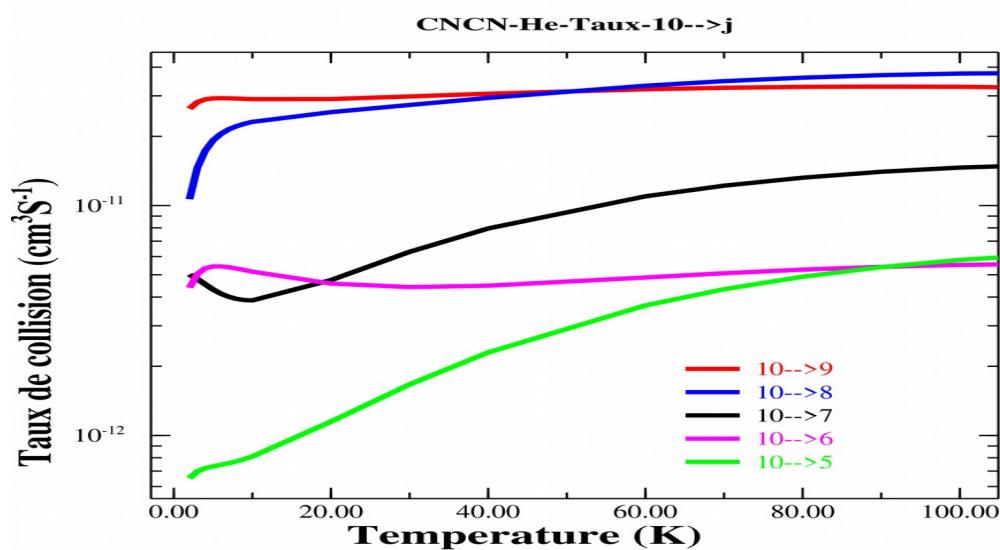
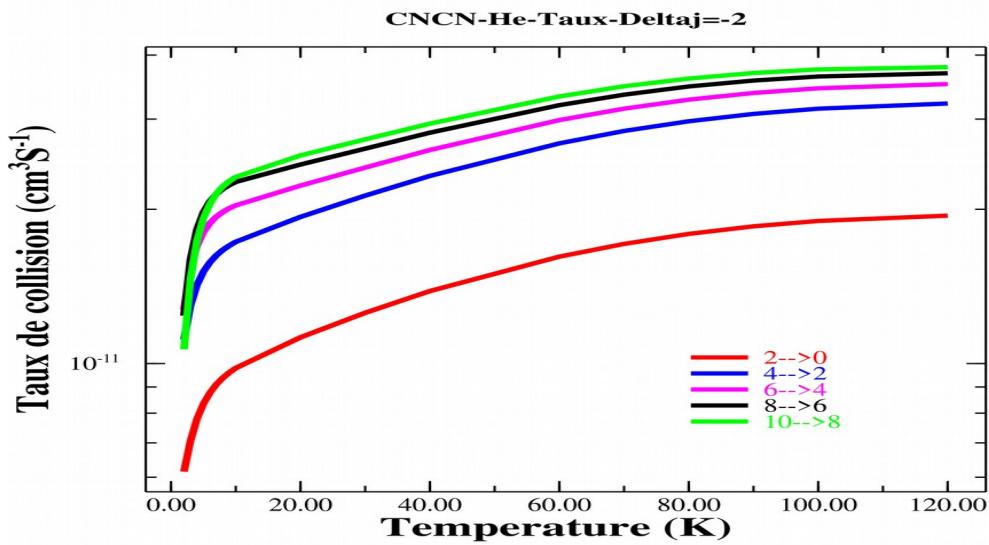


Fig. 3.6: Taux de collision de CNCN induite par He en fonction de la Température (K) pour des transitions rotationnelles de 10 vers j et Deltaj=-2

Nous avons comparé les taux de collisions du présent travail représentés dans la figure ci-dessous en fonctions de ceux de Ben Abdallah et al. Nos taux ont été calculé en considérant 11 niveaux de rotations pour une énergie totale égale à 300cm^{-1} . Les taux de collision de désexcitation rotationnelle de CNCN-He obtenus avec les résultats de Ben ont été obtenu en considérant 16 niveaux de rotations pour les températures 10K et 100K avec une énergie totale allant jusqu'à 2100cm^{-1} . Les deux axes (vertical et horizontal) représentent les taux de collision (cm^3S^{-1}) et les exposants a et b montrent les taux du présent travail et ceux de Ben Abdallah respectivement. Les traits pleins dans chaque panneau sont des droites d'équation $y=2x$ et $y=x/2$ qui délimitent la marge d'erreur. Les points bleus représentent les taux de collision des deux travaux et le trait au milieu est la droite d'équation $y=x$. On peut observer dans chaque panneau que les points bleus sont tous sur cette droite $y=x$ ce qui signifie que l'accord est parfait entre nos taux et ceux de Ben Abdallah.

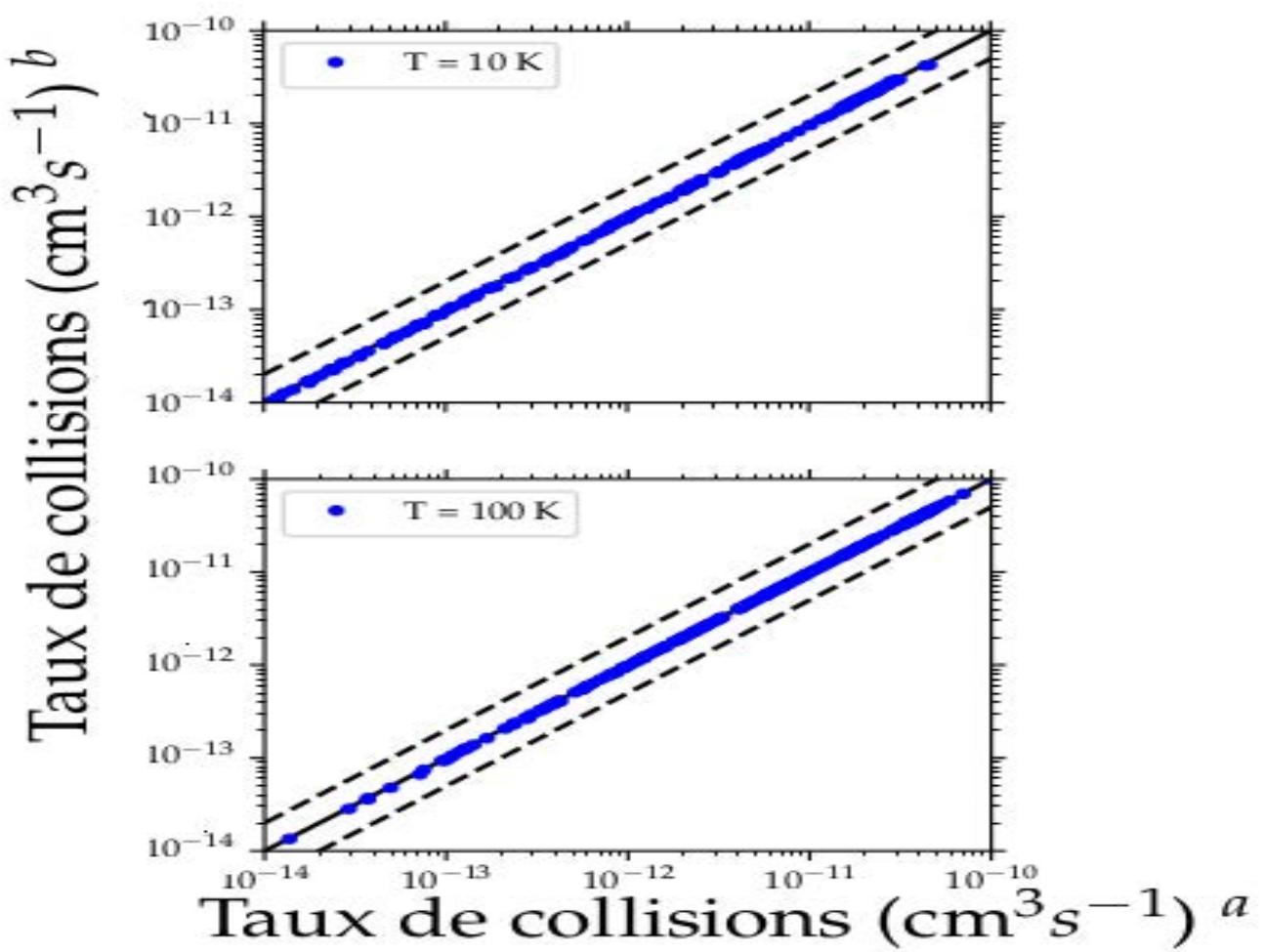


Fig. 3.4 : Comparaison entre les coefficients de taux de collision CNCN-He ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)^b obtenus du présent travail en fonction des taux de collisions ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)^a de Ben Abdallah à 10K et 100K.

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Ce travail nous a permis d'étudier la collision rotationnelle de la molécule CNCN avec He à basse température, en déterminant la surface 2D-SEP, les sections efficaces et les taux de collision.

En considérant l'état électronique $X^1\Sigma^+$ de CNCN et de 1S de He nous avons utilisé la méthode de Clusters couplés simple, double et triple perturbation excitation CCSD(T) pour le calcul des énergies potentielles d'interaction en vue d'obtenir le contour de la 2D-SEP. Les sections efficaces ont été aussi calculées pour des énergies totales allant jusqu'à 300 cm^{-1} grâce à la méthode de CC de Arthur et Dalgarno basée sur la matrice de diffusion. À partir des sections efficace nous avons calculé les taux de collision par la distribution de Maxwell-Boltzmann.

Les résultats que nous avons obtenus ont été comparé aux récents travaux de Ben et al(Ben et al. (2018)). Nous avons noté un très bon accord avec ses derniers. On peut retenir que les sections efficaces obtenues du présent travail en fonction de l'énergie cinétique montrent le même comportement sur la signature des sections efficaces avec celle obtenue avec l'énergie totale de Ben et al. Ces signaux sont les résonances observées au niveau des sections efficaces de désexcitation rotationnelle. Nos taux de collisions obtenus en fonction de la température cinétique comparés avec ceux de Ben et al (Ben et al 2018) sont bien en accord. Ils nous confortent dans le choix de la méthode Cluster couplés explicitement corrélée simple, double et triple perturbative CCSD(T) (Pople et al. 1987; Raghavachari et al. 1989) pour le calcul dynamique.

La démarche ainsi utilisée servira de base pour l'étude d'autre molécules en interaction avec d'autre atomes comme H_2 , etc.

ANNEXE

Les tableaux suivants représentent les valeurs des paramètres fixées pour le calcul des sections efficaces (tableau. 3.2) et les valeurs des sections efficaces pour quelques transitions.

Tableau. 3.2: Les différentes paramètres fixés dans le code de MOLSCATS durant notre test de convergence.

Énergie(cm ⁻¹)	Jmax	STEPS	Pas
0.4-50	12	30	0.1
50-75	12	10	0.5
75-100	12	10	1
100-200	14	10	5
200-300	14	10	50

Tableau. 3.3: Sections efficaces (Å²) rotationnelles de CNCN induites par collision avec He en fonction de Jmax et de l'énergie totale (cm⁻¹).

Énergie en cm ⁻¹	Transition de j->j'	Jmax=12	Jmax=15	Jmax=17	
25	0->1	1.206681D+01	1.206676D+01	1.206671D+01	
	0->2	1.362498D+01	1.362495D+01	1.362495D+01	
	0->3	2.006921D+00	2.006688D+00	2.006688D+00	
	0->4	3.705805D+00	3.705874D+00	3.705914D+00	
		Jmax=12	Jmax=13	Jmax=15	Jmax=20
50	0->1	8.9265D+00	8.9264D+00	8.9263D+00	8.9260D+00
	0->2	1.2757D+01	1.2756D+01	1.2756D+01	1.2756D+01
	0->3	4.0091D+00	4.0092D+00	4.0092D+00	4.0092D+00
	0->4	2.6515D+00	2.6316D+00	2.6317D+00	2.6317D+00
		Jmax=12	Jmax=17	Jmax=20	Jmax=22
75	0->1	7.019629D+00	7.019381D+00	7.019380D+00	7.019379D+00
	0->2	1.305135D+01	1.305067D+01	1.305067D+01	1.305063D+01

	0->3	5.409717D+00	5.410110D+00	5.410113D+00	5.410113D+00
	0->4	2.462512D+00	2.463131D+00	2.463132D+00	2.463132D+00
		Jmax=12	Jmax=17	Jmax=20	Jmax=22
100	0->1	5.684268D+00	5.683936D+00	5.683934D+00	5.683935D+00
	0->2	1.314907D+01	1.314769D+01	1.314769D+01	1.314769D+01
	0->3	6.140856D+00	6.141931D+00	6.141936D+00	6.141937D+00
	0->4	2.512384D+00	2.513797D+00	2.513799D+00	2.513799D+00
		Jmax=12	Jmax=14		
200	0->1	3.507455D+00	3.507203D+00		
	0->2	1.308260D+01	1.307544D+01		
	0->3	5.542976D+00	5.549800D+00		
	0->4	2.873340D+00	2.882485D+00		
		Jmax=14	Jmax=15		
300	0->1	2.981256D+00	2.982045D+00		
	0->2	1.275971D+01	1.276389D+01		
	0->3	4.488818D+00	4.486886D+00		
	0->4	3.470926D+00	3.464757D+00		

Référence

- [1]. *A. Faure, F. Lique*. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Volume 425, Issue 1, September 2012, Pages 740–748, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2012.21601.x>
- [2]. Agúndez M. et al., 2015, A&A, 579, L10.
- [3]. Agúndez, M., Marcelino, N., & Cernicharo, J. (2018). *Discovery of Interstellar Isocyanogen (CNCN): Further Evidence that Dicyanopolyyynes Are Abundant in Space*. *The Astrophysical Journal*, 861(2), L22.
- [4]. Alexander, M. H., & Davis, S. L. (1983). *Symmetry selection rules in rotationally inelastic collisions of open-shell diatomic molecules and polyatomic tops: Implications of an irreducible tensor expansion*. *The Journal of Chemical Physics*, 79(1), 227–238. doi:10.1063/1.445562
- [5]. Alexander, M. H., & Manolopoulos, D. E. (1987). *A stable linear reference potential algorithm for solution of the quantum close-coupled equations in molecular scattering theory*. *The Journal of Chemical Physics*, 86(4), 2044–2050.
- [6]. Arthurs, A. M., & Dalgarno, A. (1960). *The Theory of Scattering by a Rigid Rotator*. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 256(1287), 540–551.
- [7]. C. Vastel et al. *Isocyanogen formation in the cold interstellar medium*, *Astronomy & Astrophysics manuscript no. April 17, 2019*.
- [8]. Cheikh T. Bop. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, MNRAS 000, 1–?? (2019).
- [9]. Cheikh T. Bop, ¹ N. A. B. Faye 1 and K. Hammami ², MNRAS 478, 4410–4415 (2018).
- [10]. D. Ben Abdallah, M. Mogren Al Mogren, S. Dhaif Allah Al Harbi, and M. Hochlaf (*The Journal of Chemical Physics* 149, 064305 (2018); doi: 10.1063/1.5043481).
- [11]. Hutson J. M., Green S., 1994, *MOLSCAT Computer Code* (Ver. 14), Collaborative Computational Project No. 6. Engin. & Phys. Sci. Res. Counc., Swindon, UK.
- [12]. Kalugina Y., Lique F., Kłos J., 2012, MNRAS, 422, 812.
- [13]. Lique F., Kłos J., 2011, MNRAS, 413, L20.
- [14]. M. C. L. GERRY et al (*JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY* 140, 147-161 (1990)).

-
- [15]. Manolopoulos, D. E. (1986). An improved log derivative method for inelastic scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 85(11), 6425–6429. doi:10.1063/1.451472.
- [16]. Paul McGuire and Donald J. Kouri*, Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions. jz -conserving coupled states approximation, *J. Chem. Phys.* 60, 2488 (1974).
- [17]. Pople, J. A., Head-Gordon, M., and Raghavachari, K. (1987). Quadratic configuration interaction, a général Technique for determining electron correlations energies. *The Journal of Chemical Physics*, 87(10): 5968-5975.
- [18]. R. KOŁOS AND Z.R. GRABOWSKI(2000), *Astrophysics and Space Science*, Volume 271, pp 65–72.
- [19]. Russell T Pack, Spacefixed vs bodyfixed axes in atomdiatomic molecule scattering. Sudden approximations, *J. Chem. Phys.* 60, 633 (1974).
- [20]. S. Petrie, T.J.Millar, A. J. Markwick, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Volume 341, Issue 2, 11 May 2003, Pages 609–616.
- [21]. Werner H.-J. et al., 2010, <http://www.molpro.net>.
- [22]. Wu, M., & Hall, G. E. (1994). Vector and scalar correlations in the photodissociation of NCCN. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 80(1-3), 45–52.

