

Table de matière

Dédicaces.....	i
Remerciement.....	ii
Résumé.....	iii
Table de matière	iv
INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : Outils et méthodes théoriques de description d'une Surface d'Energie Potentielle.....	3
I.. Méthodes de description d'une surface d'énergie potentielle d'un système moléculaire.....	3
I.1.. Méthode générale de détermination d'une surface d'énergie potentielle classique.....	3
I.2.. Méthodes quantiques de description d'une SEP.....	5
I.2.1.. Approximations de Hartree et de Fock.....	5
I.2.2.. Limites de la théorie de Hartree-Fock.....	6
I.2.3.. Méthodes Post Hartree Fock.....	7
I.2.4.. Exemples de méthodes Post Hartree Fock.....	8
II.. Outils de détermination d'une SEP classique.....	11
II.1.. Les premières études de Bhattacharyya (1979).....	11
II.2.. Le potentiel classique du présent travail.....	12
Chapitre II : Théorie de la collision.....	15
Introduction.....	15
I.. Méthode close-coupling (CC).....	16
I.1.. Fonction d'onde.....	16
I.2.. Equations couplées.....	18
I.3.. Sections efficaces de transition rotationnelle.....	19
II.. Coupled states (CS).....	22
II.1.. Fonction d'onde.....	22
II.2.. Des équations couplées aux sections efficaces.....	23
III Approximation "Infinite Order Sudden" (IOS).....	24

Chapitre III : Résultats et discussions.....	26
I. Résultats.....	26
I.1. Contours de la Surface d'Energie Potentielle.....	26
I.2.. Sections efficaces et transitions.....	27
II.. Discussions.....	28
II.1.. Contours de Surfaces d'Energie Potentielle.....	28
II.2.. Sections efficaces totales et transitions.....	29
CONCLUSION.....	35

Liste des tableaux et figures

Tableau 1 : Valeurs des puits et positions.....	28
Tableau 2 : Comparaison des sections efficaces (en unité \AA^2) obtenues à $6452,584 \text{ cm}^{-1}$ à partir des potentiels classiques (Bhattacharyya et al et du présent travail) et quantique (Aliou Niane).....	33
Tableau 3 : erreur relative moyenne en % des sections efficaces calculées par CS et IOS.....	33
Figure 1 : Potentiel d'interaction d'une molécule diatomique.....	3
Figure 2 : Potentiel d'interaction classique.....	4
Figure 3 : Contours de la surface d'équipotentielle proposée par Bhattacharyya <i>et al.</i> (1979) $\text{LiH}(X_\Sigma)-\text{Ar}(1S)$ calculée en fonction de R et θ avec $r = 3.0139$ bohr.....	12
Figure 4 : Repère fixe SF (x,y,z)	16
Figure 5 : Repère mobile BF (x',y',z')	22
Figure 6 : SEP classique du présent travail.....	27
Figure 7 : SEP classique du présent travail.....	29
Figure 8 : SEP quantique de Niane (2012).....	29
Figure 9 ;11 ;13 : Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique (méthode classique).....	31
Figure 10 ;12 ;14 : Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique (méthode quantique).....	31

INTRODUCTION :

La description de la Surface d'Énergie potentielle (SEP) et l'étude dynamique de la collision du système LiH-Ar a fait l'objet de plusieurs travaux. Différentes méthodes ont été utilisées parmi lesquelles on peut citer la méthode expérimentale de Dagdigian (1977), la méthode théorique utilisant une méthode classique pour la détermination de la SEP et des sections efficaces (Bhattacharyya (1979)), la méthode théorique utilisant une méthode classique pour la détermination de la SEP et une méthode quantique pour les sections efficaces (D.W. Davies (1984)) et enfin la méthode théorique utilisant une méthode quantique pour la détermination de la SEP et des sections efficaces (A. Niane (2012)).

Combes & Wiklind (1998) ont détecté dans leurs observations la molécule LiH dans le milieu interstellaire (MIS) et ont montré que l'abondance de l'atome Li augmente considérablement et de manière continue. La formation et le processus de radiation de LiH contribue significativement à l'évolution du milieu interstellaire (Puy et al. 1993, Haiman et al. 1996). La molécule LiH est présente dans l'univers primordial avec une concentration significative (Forni 1999). La connaissance des types d'interaction entre LiH et Ar, joue un rôle très important pour l'atmosphère. L'argon pur est présent dans l'atmosphère à 99,99 %. Cette présence empêche l'oxydation de la molécule LiH dans l'atmosphère (Ruiming et al. 2006) qui devient stable à la température ambiante.

Dans le milieu interstellaire, les atomes, les molécules simples ou complexes sous forme radicalaire ou ionique subissent des transformations physiques et chimiques très importantes parce qu'ils sont intensément bombardés par des particules cosmiques et par des rayonnements ultraviolets des étoiles. La compréhension de cette évolution constitue l'objectif unificateur des recherches portant sur le milieu interstellaire (MIS). C'est dans ce cadre qu'il a été mis au point en 1997 le programme Physique et Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI) qui a pour vocation de réunir plusieurs disciplines (physiciens, chimistes, astrophysiciens) et de coordonner les recherches dans la dynamique de trouver une base de données afin de mieux interpréter le travail des observateurs pour une bonne compréhension de l'évolution de ce milieu. Une spectroscopie fine dans les domaines ultraviolet, visible, infrarouge et submillimétrique permet d'accéder à la physique et à la chimie des composantes du MIS,

qu'elles soient en phase gazeuse, solide, ou à l'interface de ces deux phases. Le MIS est constitué (en masse) d'environ 99% de gaz (70% H, 30% He, les autres éléments sous forme de traces), et moins de 1% de poussières. Ainsi, la présence de matière interstellaire se manifeste par des raies d'absorption dans le spectre des étoiles bien observables dans le domaine du visible.

Au vu de l'intérêt accordé à la molécule LiH et des travaux précédents sur le système LiH-Ar ainsi que des perspectives ouvertes par les études sur le MIS, nous nous sommes intéressés à la description de la surface d'énergie potentielle et à l'étude dynamique de la collision du système LiH-Ar à partir du potentiel classique de Bhattacharyya amélioré (chapitre I page 13, 14 et 15).

Le premier chapitre sera consacré aux outils et méthodes théoriques de description de la surface d'énergie potentielle (SEP), en donnant quelques exemples de description théorique de la SEP par les méthodes classique et quantique et au potentiel classique choisi dans ce présent travail.

Dans le second chapitre, nous allons aborder la théorie de la collision en donnant quelques méthodes d'approximation quantiques de calcul de section efficace de transition rotationnelle telles que le "Close Coupling" (CC), le "Coupled-states" (CS) et le "infinite Order Sudden" (IOS).

Et en fin dans le troisième chapitre, nous allons comparer nos résultats à ceux de Bhattacharyya(1979) qui également a utilisé une méthode classique en nous référant aussi aux résultats quantiques de Niane (2012)

Chapitre 1

Outils et méthodes théoriques de description

d'une Surface d'Énergie Potentielle

I Méthodes de description d'une surface d'énergie potentielle d'un système moléculaire

I.1. Méthode générale de détermination d'une surface d'énergie potentielle classique

Afin de pouvoir traiter les gros systèmes moléculaires il s'est avéré nécessaire de faire des approximations importantes pour calculer les surfaces d'énergie potentielle. Le calcul du potentiel classique se fait en déterminant une fonction analytique qui approximerait au mieux le « vrai » potentiel, du moins dans des régions de l'espace des configurations utiles.

Prenons un exemple simple, celui du potentiel d'une molécule diatomique dont la courbe représentative est la suivante :

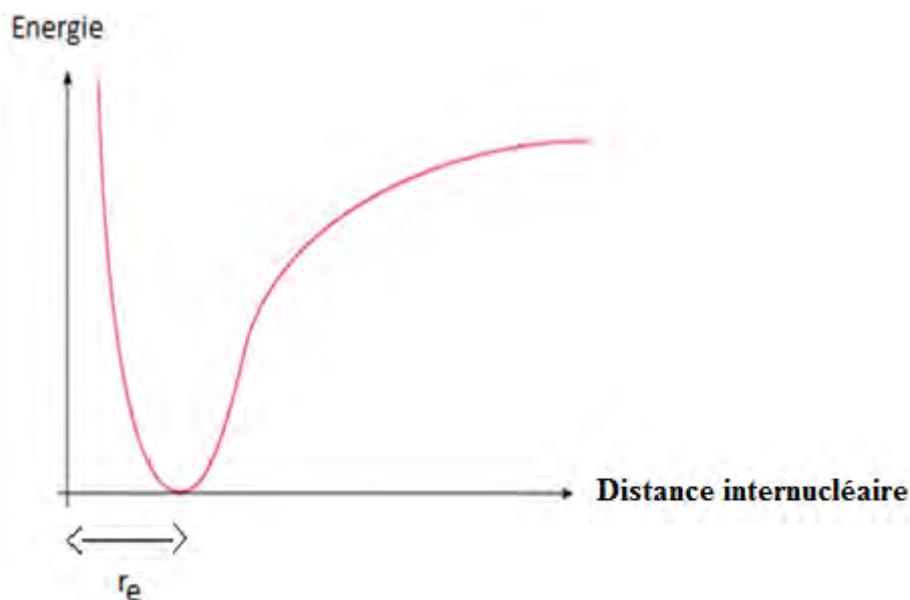


Figure 1 : Potentiel d'interaction d'une molécule diatomique

Ce potentiel d'interaction est une courbe simple puisque le système n'est décrit que par une seule coordonnée interne : la distance entre les deux atomes. Cependant la construction d'un potentiel analytique la décrivant parfaitement n'est pas une chose facile. Ainsi, une solution

simple serait d'approximer cette courbe par un développement en série autour du point le plus intéressant (la distance d'équilibre r_e) :

$$V(r) = V(r_e) + \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{r_e} (r - r_e)^2 + \dots$$

Le terme $V(r_e)$ est constant et ne présente donc pas d'intérêt dans l'expression du potentiel, il pourra être omis dans l'expression finale. Le deuxième terme est à l'évidence nul puisque $V(r_e) = \text{constant}$. Si maintenant on se contente de ne conserver dans le développement que le troisième terme on obtient ce qu'on appelle une approximation harmonique du potentiel :

$$V(r_e) = \frac{1}{2}K(r - r_e)^2$$

$K = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{r_e}$ est la constante de force

Cette expression est très simple, elle ne comporte que deux paramètres r_e et K mais aussi, elle approxime assez bien $V(r_e)$ au voisinage du point d'équilibre.

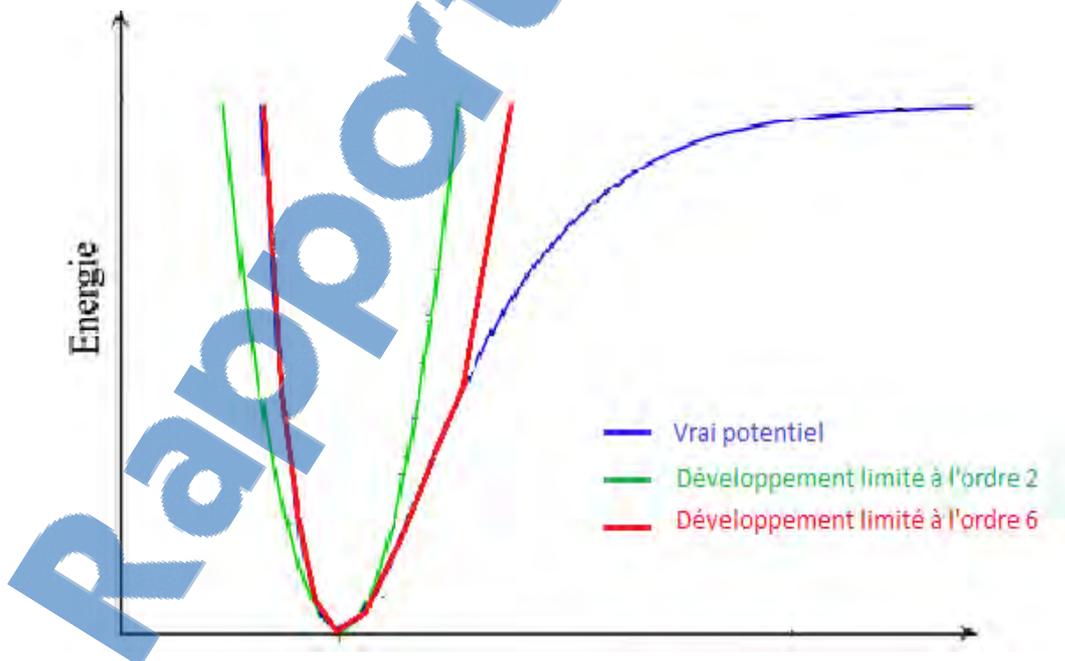


Figure 2 : Potentiel d'interaction classique

Sur cette figure est reporté le potentiel harmonique en Δr^2 ainsi que le développement limité jusqu'en Δr^6 . On voit, bien entendu, que plus le développement est poussé, meilleure est l'adéquation entre la courbe réelle et l'expression analytique.

I.2. Méthodes quantiques de description d'une SEP.

I.2.1. Approximations de Hartree et de Fock

La méthode de Hartree-Fock (HF) ou approximation du champ auto-cohérent (Self-consistent Field : SCF) permet d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger électronique. Cette méthode est dans la pratique une approche itérative. Elle a été proposée par Hartree (1928) et perfectionnée par Fock (1930). L'approximation de SCF, appelée modèle de Hartree, ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli. La permutation des électrons dans la fonction d'onde de Hartree ne répond pas à la condition d'antisymétrie qui est le changement de signe de la fonction d'onde totale. Slater propose la fonction d'onde qui est complètement antisymétrique, comportant n électrons par un déterminant construit à partir des spin-orbitales. En 1930, Fock représente la fonction d'onde par le déterminant dit déterminant de Slater pour satisfaire l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique individuelle.

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

Les fonctions mono-électroniques $\phi_i(r)$ sont nommées spin-orbitales et sont déterminées variationnellement. La méthode de Hartree-Fock repose sur le principe variationnel pour la détermination des fonctions électroniques. D'après ce principe, l'énergie totale du système s'obtient par l'expression :

$$E_e = \langle \psi_e | H_e | \psi_e \rangle$$

Pour la détermination de l'énergie de HF, nous avons deux approches de la méthode de HF qui sont : l'approche Hartree-Fock restreinte (Restricted Hartree-Fock : RHF) qui est appliquée aux systèmes à couches fermées où tous les électrons sont appariés et l'approche de Hartree-Fock non restreinte (Unrestricted Hartree-Fock : UHF) qui s'applique aux systèmes à couches ouvertes.

Approche de Hartree-Fock restreinte

Le déterminant de Slater pour un système à z électrons à couches fermées, contient $\frac{k}{2}$ orbitales spatiales et s'écrit de la manière suivante :

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha(s) & \varphi_1(r_2)\alpha(s) & \dots & \varphi_1(r_k)\alpha(s) \\ \varphi_1(r_1)\beta(s) & \varphi_1(r_2)\beta(s) & \dots & \varphi_1(r_k)\beta(s) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\frac{k}{2}}(r_1)\beta(s) & \varphi_{\frac{k}{2}}(r_2)\beta(s) & \dots & \varphi_{\frac{k}{2}}(r_k)\beta(s) \end{vmatrix}$$

Approche de Hartree-Fock non restreinte

Les équations de Roothan-Hall ne s'appliquent pas aux systèmes polyélectroniques dont le spin total est différent de zéro. La généralisation de la théorie Hartree-Fock s'impose pour le traitement des systèmes avec des orbitales moléculaires ne renfermant qu'un électron. Dans un système à m OM de spin α et n OM de spin β , on attribue aux électrons, différentes formes de fonctions spatiales φ_i^α et φ_i^β c'est-à-dire $\varphi_i^\alpha \neq \varphi_i^\beta$. Dans l'approximation LCAO, les OM s'écrivent :

$$\varphi_i^\alpha = \sum^M C_i^\alpha \chi \quad \text{et} \quad \varphi_i^\beta = \sum^M C_i^\beta \chi$$

1.2.2. Limites de la théorie de Hartree-Fock

L'énergie obtenue pour l'état fondamental E_{HF} est supérieure à l'énergie E_0 que l'on obtiendrait si l'on était capable de résoudre exactement l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien total. Cette différence d'énergie, négative en vertu du principe variationnel, est appelée énergie de corrélation. Elle représente essentiellement la contribution des corrélations dues à la répulsion coulombienne entre les électrons qui n'est pas prise en compte par le potentiel moyen. La méthode de Hartree-Fock, ne tient pas totalement compte de la corrélation statique, à longue portée, relative à la nature multi-configurationnelle de la fonction et celle dynamique, à courte portée, relative à la probabilité non nulle d'avoir deux

électrons au même endroit. Le déterminant de Slater exclut la possibilité pour deux électrons d'avoir le même spin, mais n'informe nullement sur le mouvement de deux électrons ayant des spins antiparallèles.

I.2.3. Méthodes Post Hartree Fock

En chimie numérique, les méthodes post-Hartree-Fock sont un ensemble de méthodes développées afin d'améliorer la méthode de Hartree-Fock (HF). Elles permettent une meilleure prise en compte de la corrélacion électronique que dans la méthode Hartree-Fock où les répulsions entre électrons sont seulement moyennées. En général, la procédure SCF nécessite plusieurs postulats sur la nature de l'équation de Schrödinger multi-corps et son ensemble de solutions, qui sont :

- l'approximation de Born-Oppenheimer est supposée inhérente. La fonction d'onde vraie est supposée aussi être fonction des coordonnées de chacun des noyaux ;
- les effets relativistes sont complètement négligés. L'opérateur quantité de mouvement est supposé être complètement classique ;
- la base est composée d'un nombre fini de fonctions orthogonales ;
- les fonctions propres du système polyélectronique sont supposées être les produits de fonctions d'onde monoélectronique. Les effets de la corrélation électronique, au-delà de celle de l'énergie d'échange résultant de l'antisymétrie de la fonction d'onde, sont complètement négligés.

Pour la grande majorité des systèmes étudiés, en particulier pour les états excités ou les processus comme les réactions de dissociation moléculaire, le quatrième point est de loin le plus important. Par conséquent, le terme de méthode post-Hartree-Fock est typiquement utilisé pour des méthodes d'approximation de la corrélation électronique d'un système. Habituellement, les méthodes post-Hartree-Fock produisent de meilleurs résultats que les calculs Hartree-Fock, bien que le supplément de précision entraîne un coût de calcul supplémentaire.

I.2.4. Exemples de méthodes Post Hartree Fock

- **Configuration interaction (CI)**

L'interaction de configuration ou configuration interaction (CI) est une méthode post-Hartree-Fock linéaire variationnelle pour la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer pour un système chimique quantique multiélectronique. Deux sens sont liés à l'expression d'« interaction de configuration » dans ce contexte. Mathématiquement, le terme de configuration décrit simplement la combinaison linéaire de déterminants de Slater utilisée pour la fonction d'onde. En termes de spécification de l'occupation des orbitales (par exemple $1s^2 2s^2 2p^1 \dots$), le mot interaction signifie le mélange (interaction) de différentes configurations électroniques (états). En raison des temps de calculs nécessaires et du matériel requis pour des calculs CI, cette méthode est restreinte à des systèmes relativement petits.

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock, la CI utilise, pour tenir compte de la corrélacion électronique, une fonction d'onde variationnelle qui est une combinaison linéaire de fonctions d'états de configuration (configuration state function - CSF) construite à partir des orbitales de spin (indiquées par l'exposant SO) :

$$\psi = \sum_{I=0} C_I \phi_I^{SO} = C_0 \phi_0^{SO} + C_1 \phi_1^{SO} + \dots$$

dans laquelle Ψ est habituellement l'état fondamental du système. Si le développement inclut toutes les fonctions d'état de configuration de la symétrie appropriée, il existe une démarche de configuration d'interaction complète (Full CI) qui résout exactement l'équation de Schrödinger électronique dans l'espace défini par la base à une particule. Le premier terme dans le développement ci-dessus est normalement le déterminant Hartree-Fock. Les autres CSF peuvent être déterminées par le nombre d'orbitales de spin échangées avec les orbitales virtuelles du déterminant de Hartree-Fock. Si seule une orbitale de spin diffère, on la décrit comme un déterminant d'excitation simple. Si deux orbitales diffèrent, elles sont décrites comme un déterminant d'excitation double et ainsi de suite. On procède ainsi afin de limiter le nombre de déterminants dans le développement. Par exemple, la méthode CID est limitée à la double excitation seulement. La méthode CISD est limitée aux excitations simples et doubles. Les excitations simples indépendantes ne se mélangent pas avec le déterminant de Hartree-Fock. Ces méthodes (CID et CISD), sont utilisées par de nombreux programmes standard. La correction de Davidson peut être utilisée pour estimer une correction de l'énergie CISD afin de prendre

en compte des excitations d'ordre supérieur. Lors de la résolution des équations CI, les approximations vers les états excités sont aussi obtenues, qui diffèrent par les valeurs de leurs coefficients c_I . La procédure CI conduit à la détermination.

$$Hc = eSc$$

où c est le coefficient du vecteur, e est la matrice des valeurs propres, et les éléments des matrices hamiltoniennes et de recouvrement sont, respectivement,

$$H = \langle \phi_i^{SO} | H^{el} | \phi_j^{SO} \rangle \quad \text{et} \quad S_{ij} = \langle \phi_i^{SO} | \phi_j^{SO} \rangle$$

Les déterminants de Slater sont construits à partir d'ensembles d'orbitales de spin orthonormés, donnant ainsi $\langle \phi_i^{SO} | \phi_j^{SO} \rangle = \delta_{ij}$, identifiant S à la matrice identité et simplifiant l'équation matricielle ci-dessus.

- **Coupled Cluster (CC)**

La méthode du Cluster Couplé ou Coupled Cluster (CC) est une technique numérique de description des systèmes à plusieurs corps. Son utilisation la plus répandue est comme méthode ab initio de chimie quantique post-Hartree-Fock en chimie numérique. Il est basé sur la méthode d'orbitale moléculaire Hartree-Fock et lui ajoute un terme de correction afin de prendre en compte la corrélacion électronique. Certains des calculs les plus précis pour des molécules de petite ou de taille moyenne utilisent cette méthode.

La méthode fut développée initialement par Fritz Coester et Hermann Kümmel dans les années 1950 afin d'étudier les phénomènes de physique nucléaire, mais devint plus fréquemment utilisée après que Jiří Čížek et Josef Paldus eurent reformulé la méthode pour l'adapter à la corrélation électronique dans les atomes et molécules dans les années 1960. Elle constitue à ce jour une des méthodes les plus répandues en chimie quantique incluant la corrélation électronique.

- **Théorie de perturbation de Møller-Plesset**

La théorie de la perturbation de Møller-Plesset (MP) est une des nombreuses méthodes post-Hartree-Fock en chimie quantique appliquée dans le cadre de la chimie numérique. Elle améliore la méthode de Hartree-Fock en y apportant les effets de corrélacion

électronique au moyen de la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger (RS-PT) au deuxième (MP2), troisième (MP3) ou quatrième (MP4) ordre habituellement.

Les corrections d'énergie MP sont obtenues avec la perturbation (potentiel de corrélation) :

$$\hat{V} \equiv H - F - \langle \phi_0 | H - F | \phi_0 \rangle$$

dans laquelle le déterminant de Slater normalisé Φ_0 est la fonction propre la plus basse de l'opérateur de Fock :

$$F\phi_0 \equiv \left(\sum_{k=1}^N f(k) \right) \phi_0 = 2 \left(\sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i \right) \phi_0$$

Ici, N est le nombre d'électrons de la molécule considérée, H est le hamiltonien électrique habituel, $f(k)$ est l'opérateur de Fock mono-électronique, et ε_i est l'énergie orbitale appartenant à l'orbitale spatiale doublement occupée φ_i . L'opérateur de Fock décalé

$$\widehat{H}_0 \equiv F + \langle \phi_0 | H - F | \phi_0 \rangle$$

sert d'opérateur non perturbé (ordre zéro).

Le déterminant de Slater Φ_0 étant une fonction propre de F, il s'ensuit que :

$$F\phi_0 - \langle \phi_0 | F | \phi_0 \rangle \phi_0 = 0 \Rightarrow \widehat{H}_0\phi_0 = \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle \phi_0$$

donc que l'énergie à l'ordre zéro est la valeur attendue de H en fonction de Φ_0 , c'est à dire l'énergie Hartree-Fock :

$$E_{MP0} \equiv E_{HF} = \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle$$

Comme l'énergie MP de premier ordre :

$$E_{MP1} \equiv \langle \phi_0 | \hat{V} | \phi_0 \rangle$$

est bien sûr nulle, l'énergie de corrélation MP apparaît dans le terme de second ordre. Ce résultat est le théorème de Møller-Plesset : « Le potentiel de corrélation ne contribue pas à l'énergie électronique exacte dans le terme de premier ordre ».

Afin d'obtenir la formule MP2 pour une molécule quasiment isolée, la formule de second ordre RS-PT est écrite sur la base de déterminants de Slater doublement excités (les déterminants de Slater mono-excités ne contribuent pas en raison du théorème de Brillouin). Après application des lois de Slater-Condon pour la simplification des éléments de matrices N-électroniques des déterminants de Slater en bra et ket et en intégrant le spin, on obtient :

$$E_{MP2} = \sum_{i,j,a,b} \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \\ \times \frac{2\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

où φ_i et φ_j sont les orbitales canoniques occupées et φ_a et φ_b sont les orbitales canoniques virtuelles. Les quantités ε_i , ε_j , ε_a et ε_b sont les énergies orbitales correspondantes. Ainsi, par le terme de second ordre dans le potentiel de corrélation, l'énergie électronique totale est donnée par l'énergie de Hartree-Fock et la correction de second ordre MP : $E \approx E_{HF} + E_{MP2}$. La solution de l'équation MP à l'ordre zéro (qui par définition est l'équation de Hartree-Fock) donne l'énergie de Hartree-Fock. La première correction de perturbation au-delà du traitement Hartree-Fock qui ne s'annule pas est le terme d'énergie de second ordre.

II. Outils de détermination d'une SEP classique

II.1. Les premières études de Bhattacharyya (1979)

L'étude théorique de Bhattacharyya est basée sur la détermination des sections efficaces et la surface d'énergie potentielle pour le système LiH-Ar par les approximations : "Time-depender Sudden" (TDS) et la "théorie classique" (CI) en utilisant un potentiel classique. Etant donné que l'interaction du système étudié est du type Van der Walls, il est commode de prendre le potentiel isotrope de Lennard Jones. De plus, pour tenir compte de l'anisotropie (due au fait que Li et H n'ont la même électronégativité), Bhattacharyya a proposé un potentiel sous forme de développement en série couplé aux polynômes de Legendre.

$$V(r, \theta) = V_0(r) + b_1 V_1(r) P_1(\cos \theta)$$

II.2. Le potentiel classique du présent travail

Dans le cadre de ce présent travail, pour décrire la surface d'énergie potentielle, nous avons choisi de considérer le potentiel classique de Bhattacharyya en y apportant des termes correctifs.

En regardant de plus près la surface d'énergie potentielle de Bhattacharyya (fig. 3), on voit que les contours sont presque horizontaux à courte portée. Cela veut dire que l'interaction y est uniforme ou plus précisément que le Li et le H ont la même densité électronique ;

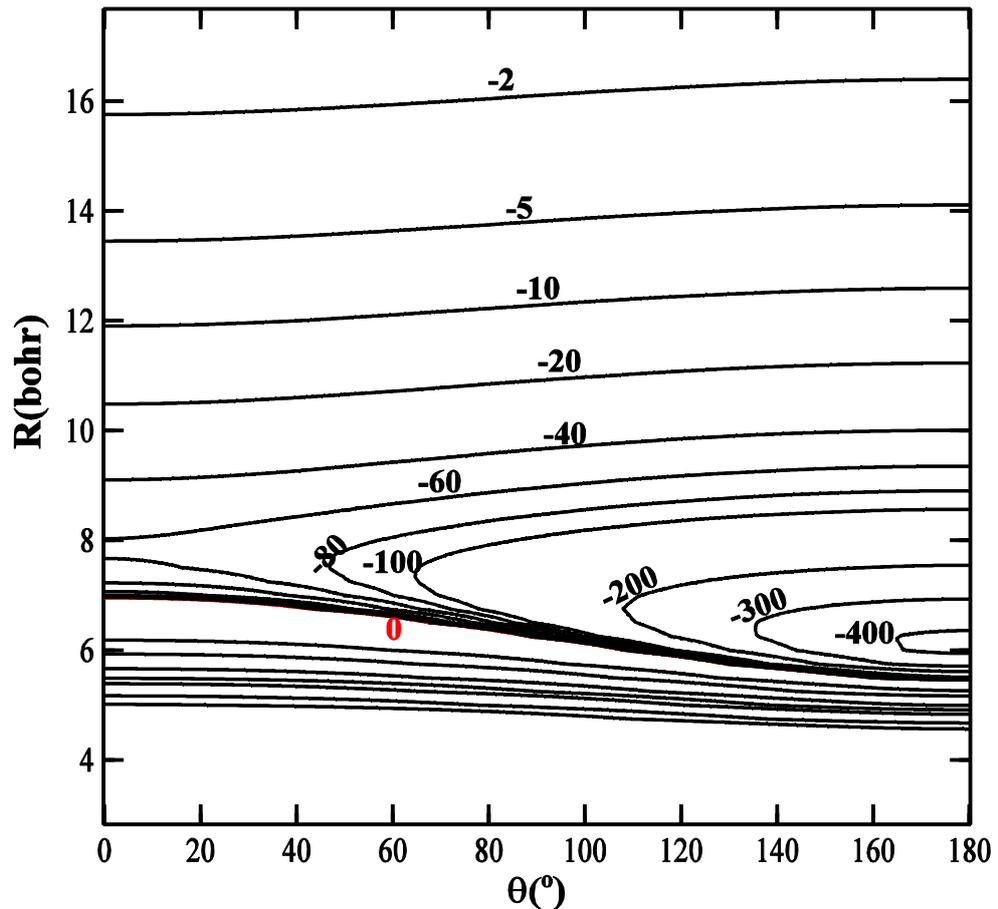


Figure 3 : Contours de la surface d'équipotentielle proposée par Bhattacharyya *et al.* (1979)

LiH(X_Σ)-Ar(1S) calculée en fonction de R et θ avec r = 3.0139 bohr.

Puisqu'il n'en est pas ainsi en réalité, la première correction consiste à retoucher le paramètre b_1 responsable de l'amplitude à courte portée. En effet, ce changement ne reste pas sans conséquence, car il va agir sur la valeur du puits qui est attendue à 525,613 cm⁻¹. En ce sens, pour retrouver cette valeur, il est commode de rajouter un terme dominant à courte portée et couplé à un autre paramètre b_2 faible au point que ce terme soit insignifiant à courte portée mais qui permettra de retrouver le puits à la valeur attendue.

$$V(r, \theta) = V_0(r) + b_1 V_1(r) P_1(\cos \theta) + b_2 V_2(r) P_2(\cos \theta)$$

r est la distance séparant le centre de masse de la molécule (LiH) et la position de l'atome (Ar)

θ est l'angle que fait l'axe de la molécule et la droite liant l'atome Ar au centre de masse de LiH

b_1 est un paramètre à définir

$P_1(\cos \theta) = \cos \theta$ est un polynôme de Legendre

$$V_0 = \epsilon_0 \left[\left(\frac{R_{min}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R_{min}}{r} \right)^6 \right]$$

$V_0(r)$ est le potentiel de Lennard Jones :

Le terme en r^6 est un potentiel dipolaire attractif, il est dominant à grande portée.

Le terme en r^{12} est répulsif et est purement quantique, il permet d'éviter l'interpénétration des nuages électroniques.

Le terme ϵ_0 est dit paramètre énergie de Lennard-Jones, il est constant pour un type d'atomes donné, et décrit la profondeur du puits d'énergie à son minimum ($\epsilon_0 = 80,6573 \text{ cm}^{-1}$) pour l'argon.

R_{min} est la distance minimale permise entre l'atome et le centre de masse de la molécule, pour l'atome Ar on a $R_{min} = 6,3327 \text{ Bohr}$.

$$V_1(r) = b_1 \epsilon_0 \left[\frac{R_{min}}{r} \right]^{12} - 18\alpha D Q \left[\frac{R_{min}}{5r} \right]^7$$

$\alpha = 11$ la polarisabilité;

$D = 2.314742$ le moment dipolaire ;

$Q = -3.24$ le moment quadripolaire, le moment quadripolaire étant négatif, implique que le potentiel soit globalement répulsif

b_2 est un paramètre à définir ;

$$V_2(r) = b_2 \varepsilon_0 \left[\frac{R_{min}}{r} \right]^{12}$$

est le terme correctif qui est également dominant à courte portée ;

$$P_2[\cos(\theta)] = \left[\frac{3 - (\cos\theta)^2}{2} \right] \text{ est un polynôme de Legendre.}$$

A courte portée, le potentiel peut s'écrire comme suit :

$$V(r, \theta) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{R_{min}}{r} \right)^{12} \right] + P_1 b_1 \varepsilon_0 \left[\frac{R_{min}}{r} \right]^{12} + P_2 b_2 \varepsilon_0 \left[\frac{R_{min}}{r} \right]^{12}$$

$$V(r, \theta) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{R_{min}}{r} \right)^{12} \right] (1 + P_1 b_1 + P_2 b_2)$$

Ce qui implique $V(r, \theta)$ est proportionnel à $\propto (1 + P_1 b_1 + P_2 b_2)$

$$V(r, \theta) \propto (1 + P_1 b_1 + P_2 b_2)$$

$$V(r, \theta) \propto \begin{cases} 1 + b_1 + b_2, & \text{si } \theta = 0 \text{ c'est à dire lorsque } Ar \text{ est du côté de Li} \\ 1 - b_1 + b_2, & \text{si } \theta = \pi \text{ c'est à dire lorsque } Ar \text{ est du côté de H} \end{cases}$$

Puisque b_2 est faible devant b_1 , alors on a :

$$V(r, \theta) \begin{cases} 1 + b_1, & \text{si } \theta = 0 \\ 1 - b_1, & \text{si } \theta = \pi \end{cases}$$

Pour un meilleur choix de b_1 , il faut que le rapport $(1 + b_1)/(1 - b_1)$ soit grand par exemple

$$\frac{1 + b_1}{1 - b_1} = 200$$

ce qui implique que $b_1 = 0,99$.

Partant du fait que b_2 est faible devant b_1 , on dit que la valeur de b_2 n'affecte pas les contours de la surface d'énergie potentielle à courte portée, mais devient sensible lorsqu'on s'éloigne de la molécule. Ainsi, par itération, on agit sur le paramètre sur b_2 pour retrouver le puits à $525,13 \text{ cm}^{-1}$ et on trouve ainsi une valeur de $b_2 = 0.107833$.

Chapitre 2

Théorie de la collision

Introduction

La théorie quantique des collisions, particulièrement bien adaptée aux problèmes de collisions entre particules à basse énergie, a été énormément développée à partir des années 70, essentiellement parce que les progrès informatiques permettaient de résoudre numériquement l'équation de Schrodinger pour deux systèmes en collision.

Les méthodes adaptées au traitement des collisions à faible énergie (de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de cm^{-1}) doivent tenir compte du fait physique important, qu'à faible énergie, le mouvement relatif des noyaux est très lent devant celui des électrons. Les électrons s'adaptent donc de manière adiabatique à la position des noyaux. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Lorsque l'on étudie un système de deux particules en collision, deux types de base peuvent être utilisés : la base fixe (SF "Space-Fixed") et la base mobile (BF "Body-Fixed") définies respectivement dans les référentiels fixe (SF) et mobile ou lié aux systèmes en interaction (BF).

La base SF est très adaptée aux calculs de collisions car les conditions asymptotiques s'y expriment directement. Le référentiel BF est lui plus naturel pour décrire les collisions du point de vue des potentiels d'interaction qui dépendent généralement des coordonnées BF. Ce dernier ne permet cependant pas de calculer la matrice S de collision directement à partir des conditions aux limites car dans ce repère, les fonctions d'onde n'ont pas la bonne forme asymptotique. On est obligé de revenir au repère SF pour définir cette matrice S. C'est pourquoi nous avons principalement utilisé la base SF pour développer les équations de collisions et que nous nous sommes servis de la base BF uniquement pour introduire l'approximation Coupled-States puisque celle-ci est plus simple à développer dans le repère BF.

Au cours de ce chapitre, nous allons nous limiter à la description de quelques méthodes quantiques d'approximation de détermination de sections efficaces à savoir le "*close coupling*" (CC), le "*coupled states*" (CS) et le "*infinite order sudden*" (IOS).

I. Méthode close-coupling (CC)

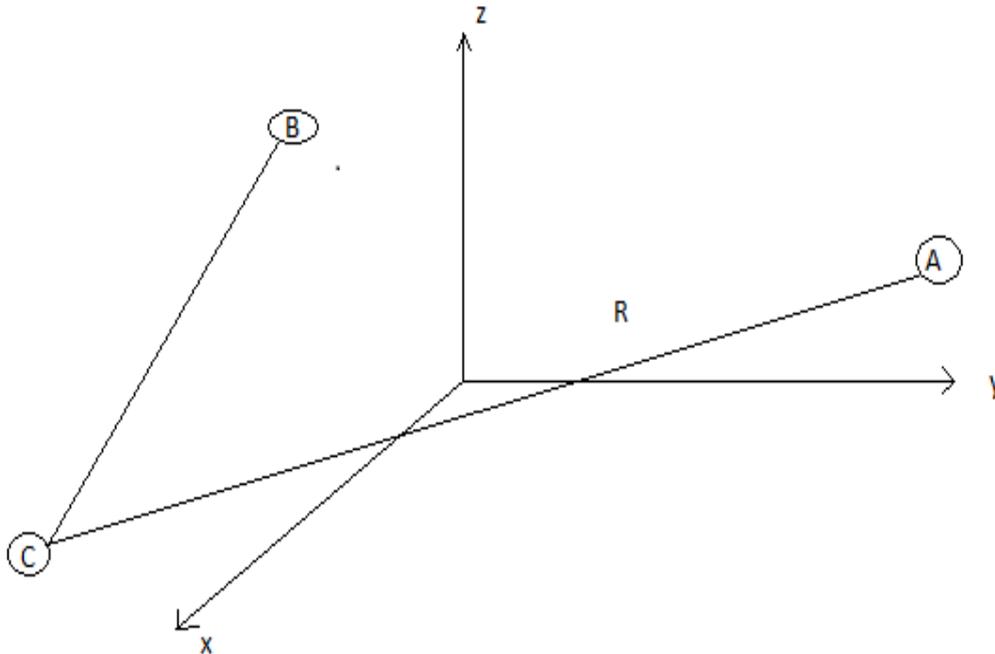


Figure 4 : Repère fixe SF (x,y,z)

Le formalisme "*Close Coupling*" (CC) a été pour la première fois appliqué aux collisions moléculaires par Arthurs et Dalgarno (1970). Cette approche est applicable aux collisions entre une particule sans structure interne, ou pour laquelle la structure interne peut être négligée, et un système à deux particules possédant un unique moment angulaire.

Typiquement, cette approche permet d'étudier l'excitation rotationnelle d'une molécule diatomique BC de symétrie $^1\Sigma$ par un atome A de symétrie 1S . Les degrés de liberté de ce système sont définis comme les trois coordonnées polaires de l'atome A dans un système de coordonnées qui a pour origine le centre de masse M du rotateur rigide BC qui est fixe dans l'espace. Arthurs & Dalgarno (1960) ont établi la théorie dans le référentiel SF.

I.1. Fonction d'onde

Dans cette description du système, la base fixe SF est utilisée pour la construction de la fonction d'onde qui est le produit d'une fonction d'onde radiale et d'une fonction d'onde angulaire. Nous définissons par $\hat{r}_1 \equiv (\theta, \phi)$, l'orientation de l'axe des deux atomes de la molécule ou du rotateur rigide et sa fonction d'onde angulaire est celle d'une harmonique

sphérique $Y_{jm_j}(\theta, \phi)$ où j est son moment angulaire rotationnel avec m_j sa projection sur l'axe z du repère SF . Si on applique H_{rot} l'opérateur du hamiltonien du rotateur sur l'harmonique sphérique nous obtenons :

$$H_{rot} Y_{jm_j}(\theta, \phi) = E_j Y_{jm_j}(\theta, \phi)$$

avec

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = B_e j(j+1)$$

où B_e est une constante rotationnelle de la molécule.

Nous allons définir de la même manière la fonction d'onde angulaire de l'atome incident. $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$. Soient $\hat{r}_2 \equiv (\theta, \phi)$ la direction du mouvement de l'atome incident, r sa distance avec le centre de masse du rotateur, l son moment angulaire orbitale avec m_l sa projection sur l'axe des z du repère SF . Nous pouvons maintenant définir la fonction d'onde propre du système des deux particules par :

$$y_{ji}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_j=-j}^j (jlm_j m_l | JM) Y_{jm_j}(\hat{r}_1) Y_{lm_l}(\hat{r}_2)$$

Où $(jlm_j m_l | JM)$ est le vecteur couplé ou coefficient de Clebsch-Gordan, $y_{ji}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$ décrit le système du moment angulaire J et sa projection M . Le moment angulaire total J du système, qui est la somme du moment angulaire j du rotateur rigide et du moment angulaire orbital l par rapport au diatomique, se conserve.

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

Si $\frac{\hbar^2 k_j^2}{2}$ est l'énergie cinétique de la particule incidente, et E l'énergie totale du système quand le rotateur est dans l'état spécifié par le nombre quantique rotationnel j , le nombre d'onde k_j est donné par la relation:

$$k_j^2 = \frac{2}{k_j^2} (E - E_j)$$

de façon à ce que la fonction d'onde $y_{jl}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$ affectée au canal entrant correspondant aux nombres quantiques J et M définis par les nombres quantiques $(j + l)$, satisfait à l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_{jl}^{JM}(R, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = E\psi_{jl}^{JM}(R, \hat{r}_1, \hat{r}_2)$$

Où la fonction d'onde totale, sur la base des fonctions $|j l J M\rangle$ est définie de la manière suivante :

$$H\psi_{jl}^{JM}(R, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_j \sum_l r^{-1} \mathcal{R}_{jl}^{Jl}(R) y_{jl}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$$

I.2. Equations couplées

L'équation de Schrödinger du système total en collision (atome-molécule) s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \frac{\hat{j}^2}{2l} + V(R, \vartheta) - E \right] \psi_{jl}^{JM}(R, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = 0$$

avec $\vartheta = \theta - \theta = \vartheta$

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

∇_R^2 est l'opérateur laplacien qui est exprimé en une partie radiale et une partie angulaire.

Ce qui nous donne :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2l} + V(R, \vartheta) - E \right] \psi_{jl}^{JM}(R, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = 0$$

Si l'opérateur s'applique à la fonction totale, nous aurons :

$$\left[-\frac{2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2l(l+1)}{2\mu r^2} + \frac{2j(j+1)}{2l} + V(R, \vartheta) - E \right] \psi_{jl}^{JM}(R, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = 0$$

où le nombre d'onde de canal est donné par :

$$k_j^2 = \frac{2\mu}{2} \left[E - \frac{2}{2l} j(j+1) \right]$$

ce qui donne

$$\frac{2}{2\mu} \left[-\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{R^2} + V(R, \vartheta) - k_j^2 \right] \sum_j \sum_l R^{-1} \mathcal{R}_{jl}^{Jjl}(R) y_{jl}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = 0$$

En multipliant cette équation à gauche par $R \iint y_{jl}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) d\hat{r}_1 d\hat{r}_2$, et en tenant compte des relations d'orthonormalisation des fonctions de base $y_{jl}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$ nous obtenons un système d'équations du second ordre de la forme :

$$\frac{2}{2\mu} \left[-\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{R^2} - k_j^2 \right] \mathcal{R}_{jl}^{Jjl}(R) + \sum_j \sum_l y_{jl}^{JM} V y_{jl}^{JM} d\hat{r}_1 d\hat{r}_2 \mathcal{R}_{jl}^{Jjl}(R) = 0$$

I.3. Sections efficaces de transition rotationnelle

Le potentiel d'interaction peut être décomposé généralement sous la forme :

$$V(R, \vartheta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\vartheta)$$

l'élément matriciel

$$\langle j l JM | V(R, \theta) | j l JM \rangle = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) \int y_{jl}^{JM*}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) P_{\lambda}(\cos \vartheta) y_{jl}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) d\hat{r}_1 d\hat{r}_2$$

et on a

$$P_\lambda(\cos \vartheta) = \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \sum_{v=-\lambda}^{\lambda} y_{\lambda v}(\hat{r}_1) y_{\lambda v}^*(\hat{r}_2)$$

alors on obtient :

$$\langle j l J M | V(R, \theta) | j l J M \rangle = \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \sum_{\lambda} V_\lambda(R) f_\lambda(j l, j l; J)$$

où $f_\lambda(j l, j l; J)$ sont les coefficients de Percival & Seaton (1957) définis comme suit :

$$f_\lambda(j l, j l; J) = (-1)^{j+j-J} [(2j+1)(2j+1)(2l+1)(2l+1)]^{(1/2)} \\ \times \begin{pmatrix} j & j & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j & l & J \\ l & j & \lambda \end{matrix} \right\}$$

où les éléments entre parenthèses sont des coefficients de 3-j et l'élément entre accolades est un coefficient 6-j.

Nous pouvons réécrire les équations couplées sous la forme :

$$\frac{2}{2\mu} \left[-\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{R^2} - k_j^2 \right] \mathcal{R}_{j l}^{J j l}(R) - \sum_{j l} V_\lambda(R) f_\lambda(j l, j l; J) \mathcal{R}_{j l}^{J j l}(R) = 0$$

La matrice de diffusion s'obtient nécessairement à partir des équations couplées par les conditions aux limites des solutions $\mathcal{R}_{j l}^{J j l}(R)$.

$$\lim_{R \rightarrow 0} \mathcal{R}_{j l}^{J j l}(R) = 0$$

et

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \mathcal{R}_{j l}^{J j l}(R) = \delta_{jj} \delta_{ll} e^{-i(k_j R - \frac{l\pi}{2})} - \left(\frac{k_j}{k_j} \right)^{1/2} S^J(j l, j l) e^{+i(k_j R - \frac{l\pi}{2})}$$

La matrice $S^J(jl, j l)$ est diagonale en J et indépendante de M .

La matrice de transition $T^J(jl, j l)$ est reliée à la matrice de diffusion $S^J(jl, j l)$ par la relation suivante :

$$S^J(jl, j l) = \delta_{jj} \delta_{ll} - T^J(jl, j l)$$

La section efficace totale de la transition $j \rightarrow j$ s'exprime alors comme suit :

$$(j \rightarrow j) = \frac{\pi}{k_j^2(2j + 1)} \sum_J (2J + 1) \sum_l |T^J(jl, j l)|^2$$

D'après la symétrie par renversement du temps T^J , on a la relation de micro-réversibilité suivante :

$$k_j^2(2j + 1) (j \rightarrow j) = k_j^2(2j + 1) (j \rightarrow j)$$

II. Coupled states (CS)

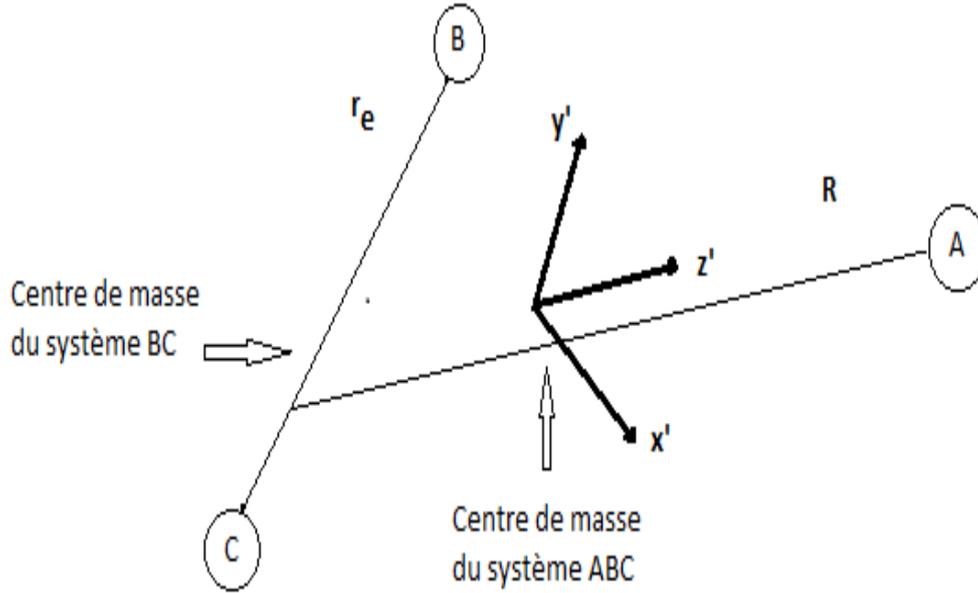


Figure 5 : Repère mobile BF (x', y', z')

II.1. Fonction d'onde

Dans ce repère, l'axe (oz) est confondu avec l'axe du vecteur \vec{R} qui lie le centre de masse de la molécule à l'atome. La fonction propre du hamiltonien du rotateur rigide BC est définie par $Y_{j\bar{m}}(\theta, \varphi)$ notée $|j\bar{m}\rangle$ qui est fonction de j^2 et de j_z où \bar{m} est la projection de j sur l'axe Z . La symétrie hélicoïdale autour de R fait que le potentiel est indépendant de l , et la fonction angulaire est une fonction propre de j^2 et j_z et est définie par :

$$|j \bar{m} JM\rangle = \left(\frac{2j+1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} D_{M\bar{m}}^j(\theta, \varphi, 0) Y_{j\bar{m}}(\theta, \varphi)$$

Où $D_{M\bar{m}}^j(\theta, \varphi, 0)$ sont les éléments de la matrice de rotation (Brink et Satchler 1968).

La fonction d'onde totale s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\psi_{j\bar{m}}^{JM}(R, \theta, \varphi, \Theta, \Phi) = \sum_{j\bar{m}} R^{-1} \mathcal{R}_{j\bar{m}, j\bar{m}}^J(R) |j\bar{m}JM\rangle$$

Où $\mathcal{R}_{j\bar{m}, j\bar{m}}^J(R)$ est la partie radiale de la fonction d'onde totale.

II.2. Des équations couplées aux sections efficaces

De cette application, on décrit l'équation de Schrödinger dans un référentiel mobile. La projection m_i de \hat{l} sur l'axe (oz) s'annule. L'opérateur \hat{l}^2 ne peut être traité correctement. L'approximation consiste à remplacer \hat{l}^2 par $l^2(l^2 + 1)$.

$$\begin{aligned} & \left\langle j\bar{m}JM \left| V(R, \vartheta) + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} \right| j\bar{m}JM \right\rangle = \\ & = \int y_{j\bar{m}JM}(\theta, \varphi, \Theta, \Phi) \left[V(R, \vartheta) + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} \right] y_{j\bar{m}JM}(\theta, \varphi, \Theta, \Phi) \end{aligned}$$

L'approximation consiste à poser : $\left\langle j\bar{m}JM \left| \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} \right| j\bar{m}JM \right\rangle \approx \delta_{\bar{m}, \bar{m}} \frac{l(l+1)}{2\mu R^2}$

L'interprétation physique de cette approximation est que l'on néglige le couplage de Coriolis entre moment cinétique orbital et rotation propre de la molécule. Dans le référentiel mobile, l'équation de Schrödinger peut être écrite sous la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} + k_j^2 \right] \mathcal{R}_{j,j}^{J\bar{m}}(R) = 2\mu \sum_{j\lambda} V_\lambda(R) g_\lambda(j\bar{m}, j\bar{m}J) \mathcal{R}_{j,j}^{J\bar{m}}(R)$$

Avec

$$g_\lambda(j\bar{m}, j\bar{m}J) = (-1)^{\bar{m}} \sum_{\lambda} [(2j+1)(2j+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} j & j & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & j & \lambda \\ \bar{m} & \bar{m} & 0 \end{pmatrix}$$

Pack (1974) a apporté cette approximation supplémentaire :

$$l'(l'+1) = J(J+1) + j(j+1) - 2m^2$$

Dans notre cas de figure, nous avons pris le développement de Mc Cuire et Kouri qui pose :

$$l'(l' + 1) = J(J + 1)$$

Ce qui donne des équations couplées de type :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} + k_j^2 \right] \mathcal{R}_{j,j}^{J\bar{m}}(R) = 2\mu \sum_{j\lambda} V_\lambda(R) g_\lambda(j\bar{m}, j\bar{m}J) \mathcal{R}_{j,j}^{J\bar{m}}(R)$$

Ces équations ne sont plus couplées en l et se résument à la résolution des équations différentielles du second ordre couplées en j pour chaque valeur de J . La fonction d'onde $\mathcal{R}_{j,j}^{J\bar{m}}(R)$ obéit aux mêmes conditions limites que dans le cas de la méthode CC.

La forme asymptotique de la fonction d'onde nous donne la matrice diagonale S^J et par suite on en tire la section efficace.

Mc Guire & Kouri (1974), dans le souci d'optimiser les calculs à des temps acceptables, ont proposé, pour la première fois cette approximation qui donne une bonne précision à haute énergie. Par exemple la méthode CS réduit le nombre d'états couplés de telle sorte que, le temps de calcul diminue de 3 à 10 fois moins que la méthode CC.

III. Approximation "Infinite Order Sudden" (IOS)

L'approche IOS a été introduite par Pack (1972). On a vu que l'approche CS néglige le couplage entre j et l , l'approche IOS va plus loin en négligeant la rotation de la molécule durant la collision si bien que l est considéré comme une constante. Cette approche n'est valable que pour les molécules lourdes de très faible constante rotationnelle et pour les énergies de collision grandes comparativement à l'écart d'énergie des niveaux rotationnels de la molécule. Avec ces considérations le vecteur d'onde devient :

$$k_j^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - \hbar^2 j(j+1)/2I] \approx \frac{2\mu}{\hbar^2} E \equiv k^2$$

L'approximation IOS propose des équations non couplées. Les conditions aux limites donnent la fonction radiale et par suite on tire la matrice S_l^{ν} . Les équations de diffusion génèrent un élément de matrice S dans l'état rotationnel de la molécule.

$$S_l^{\nu} = 2\pi \int_0^{\pi} Y_{j\nu}^*(\theta, 0) S_l(\theta) Y_{j\nu}(\theta, 0) \sin \theta \, d\theta$$

C'est à partir de cette matrice que la construction de la matrice de diffusion se fait. Dans cette approximation, on n'observe pas de couplage sur j et l . Ce qui rend la résolution des équations couplées beaucoup plus simple comparée à celle des méthodes précédentes.

Chapitre 3

Résultats et discussions

I. Résultats

I.1. Contours de la Surface d'Energie Potentielle

La figure 6 décrit le contour de la surface d'énergie potentielle obtenue par la méthode classique. Afin de bien décrire les deux minima, nous avons effectué les calculs pour les valeurs des coordonnées radiales allant de 3,00 bohr à 30,00 bohr avec un pas de 0,25 bohr . L'un des minima est localisé à 0° et à une distance d'équilibre de 7,50 bohr avec un puits de $109,59 \text{ cm}^{-1}$. Le puits le plus profond est à 180° et à une distance d'équilibre de 5,25 bohr avec un puits de potentiel de $525,13 \text{ cm}^{-1}$.

Cette SEP est considérablement anisotrope. De 0° à 180° , à la distance $R = 4,75$ bohr le potentiel passe d'une répulsion de $28289,11 \text{ cm}^{-1}$ à une attraction de $-18,67 \text{ cm}^{-1}$. Cela est dû à la différence de densité électronique entre les atomes Li et H et est en accord avec les prévisions faites au début de ce travail et qui nous ont poussés à redéfinir le paramètre b_1 au chapitre I (voir SEP).

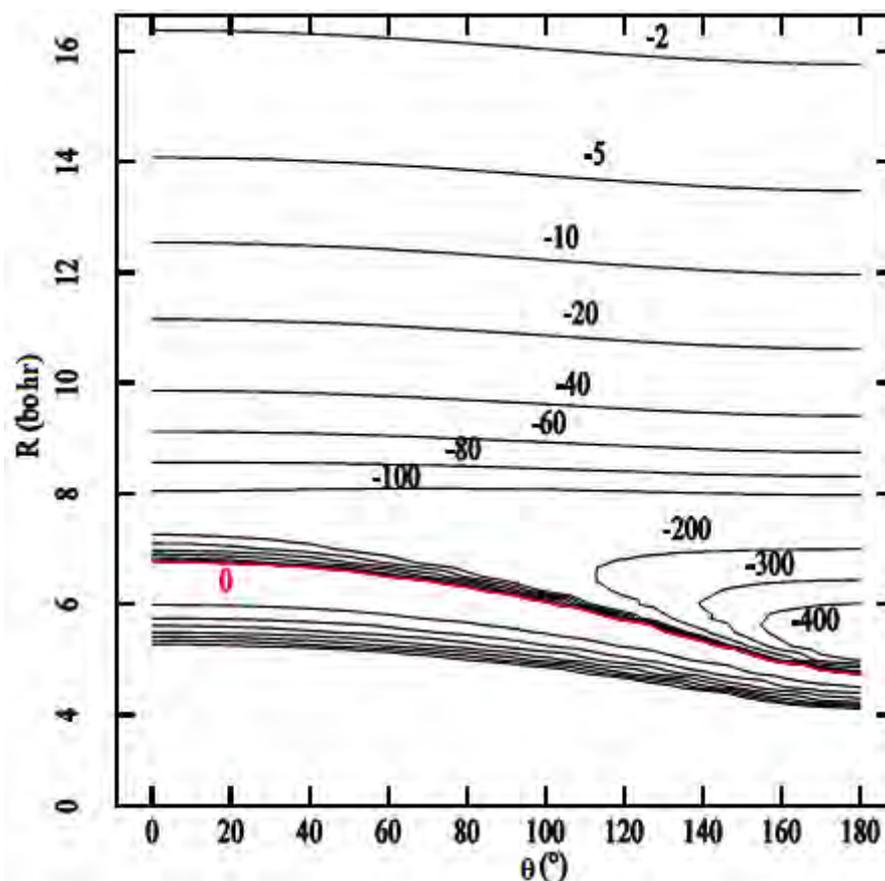


Figure 6 : SEP classique du présent travail

I.2. Sections efficaces et transitions

Afin de permettre une base requise par le paquet MOLSCAT utilisée dans les calculs dynamiques, nous avons fait la séparation de la SEP suivant l'angle et chaque valeur de R . Nous avons fait le fit de la SEP sur la base des fonctions des polynômes de Legendre.

Les calculs de sections efficaces de LiH par collision avec Ar ont été améliorés par l'utilisation du program MOLSCAT (1994). Nous avons utilisé les approches quantiques Infinite Order Sudden "IOS" et Coupled States "CS" pour une gamme d'énergie allant de 10 à 200 cm^{-1} par pas de 10 cm^{-1} , de 200 à 1000 cm^{-1} par pas de 50 cm^{-1} puis de 1000 à 2500 cm^{-1} par pas de 100 cm^{-1} . Mais nous n'avons pas pu effectuer les calculs par la méthode Close Coupling "CC" puis que le temps de calcul est relativement long, ces calculs se feront dans un travail ultérieur.

II. Discussions

Dans cette partie, nous allons comparer nos résultats (SEP et sections efficaces) présentés ci-haut à ceux de Bhattacharyya (1979) et Niane (2012).

II.1. Contours de Surfaces d'Énergie Potentielle

Pour une meilleure comparaison de SEP, nous avons tracé les mêmes contours que Niane (2012) et Bhattacharyya (1979).

En regardant les SEP classiques (SEP du présent travail et celles de Bhattacharyya(1979)), on constate que nous avons obtenu les résultats escomptés, à savoir modifier les contours linéaires (interactions isotropes) à courte portée. Puisque l'hydrogène est plus électronégative que le lithium et que ces deux éléments n'ont pas la même masse, leurs interactions avec l'argon ne peuvent pas être identiques (figures 9 et 10).

En ce qui concerne la comparaison avec la SEP quantique de Niane(2012), il serait plus pertinent de nous référer aux chiffres (tableau 1) puisqu'on a du mal à faire apparaître clairement sur la figure 7 le second puits. En effet, ce puits est bien présent mais sous forme de point, il vient juste de se former.

	présent travail		A. Niane (2012)		Bhattacharyya(1979)
R (bohr)	5,25	7,50	5,30	9,30	5,90
(°)	180	0	180	0	180
Potentiel (cm ⁻¹)	525,13	109,59	525,13	116,20	417,90

Tableau 1 : valeurs des puits et positions

Rappelons qu'au début du travail, on s'intéressait à l'interaction uniquement à courte portée. Et en effet, à cette distance on voit bien une ressemblance entre les deux SEP par les contours non-linéaires à courte portée et par la valeur commune 525,13 cm⁻¹ du puits le plus profond à 5,30 bohr (SEP quantique) et à 5,25 bohr (SEP classique) comme le montrent les figures 7 et 8. Le second puits obtenu à 109,51cm⁻¹ pour R = 7,50 bohr au lieu de 116,20 cm⁻¹ pour R = 9,35 bohr s'explique du fait que plus l'atome d'argon s'éloigne de la molécule, plus les

interactions sont faibles et moins la description classique basée sur des calculs grossiers est bonne. En effet, au-delà de 8 bohr les contours sont presque horizontaux sur les SEP classiques.

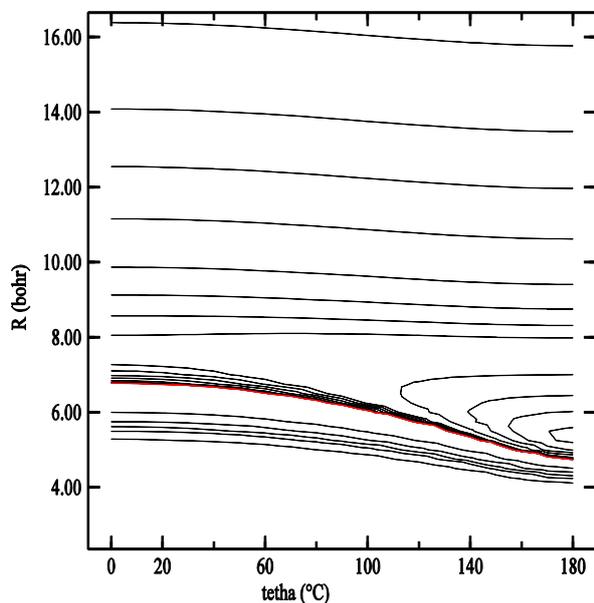


Figure 7 : SEP classique du présent
du présent travail

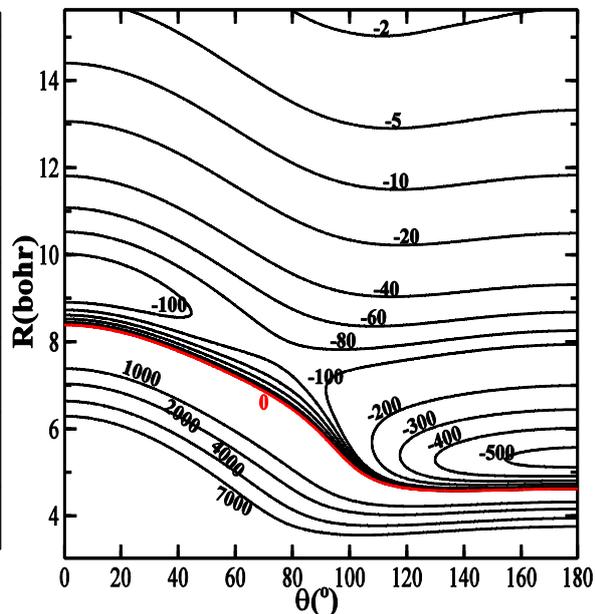


Figure 8 : SEP quantique de Niane
(2012)

II.2. Sections efficaces totales et transitions

Les calculs sont faits sur une gamme d'énergie allant de 10 à 2000 cm^{-1} puis avec la valeur 6452,584 cm^{-1} en utilisant les méthodes CS et IOS. Les figures 11, 13 et 15 présentent les courbes de sections efficaces rotationnelles par collision de LiH avec Ar en fonction de l'énergie cinétique pour les transitions de $j \rightarrow j$ définies sur la légende. Les sections efficaces présentent des résonances de forme par effet tunnel à travers la barrière centrifuge. Ces résonances sont dues à la valeur du puits le plus profond localisé à $R = 5,25 bohr$ et $\theta = 180^\circ$ et estimée à 525,13 cm^{-1} . Ce qui permet de piéger temporairement l'atome d'argon dans le puits et former un état où LiH est quasi-lié avec l'argon avant la dissociation du complexe. Les résonances de forme sont suivies par de faibles résonances de seuil appelées résonances de Feshbach. Les systèmes de van der Waals répondent à ce caractère.

Dans ce travail, nous avons tracé quelques courbes de sections efficaces rotationnelles en fonction de l'énergie cinétique en choisissant exactement les mêmes transitions que Niane (2012).

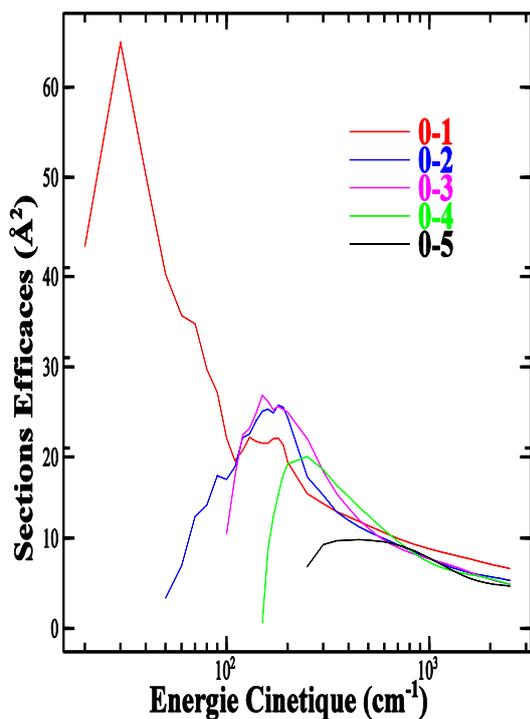


figure 9 : Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique (méthode classique)

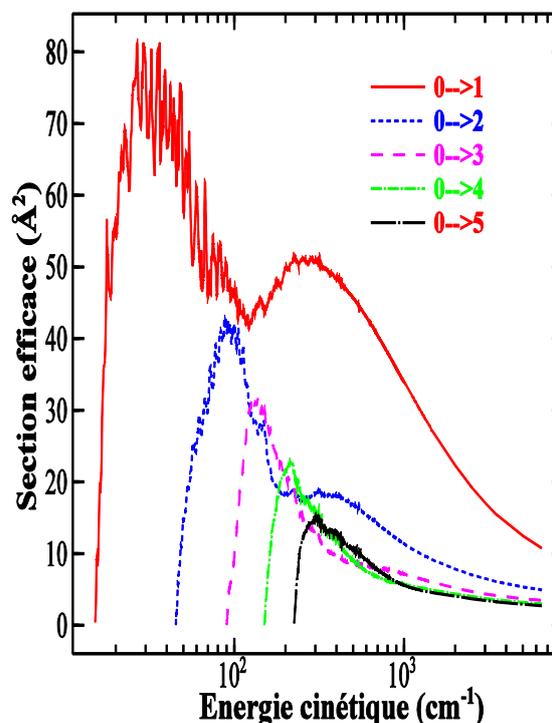


figure 10 : Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique (méthode quantique)

- Pour la transition 0-1 on a partout deux pics de résonance et le premier à 20 cm^{-1} mais le second est à 200 cm^{-1} pour la méthode classique et entre 200 et 300 cm^{-1} pour la méthode quantique.
- Les autres transitions présentent toutes un seul pic de résonance :
 - i. pour la transition 0-2, nous l'avons environ à 150 cm^{-1} tandis que la méthode quantique l'a à 80 cm^{-1} ;
 - ii. pour les transitions 0-3, 0-4 et 0-5 le pic est obtenu respectivement à 150 cm^{-1} , 150 cm^{-1} et à 200 cm^{-1}

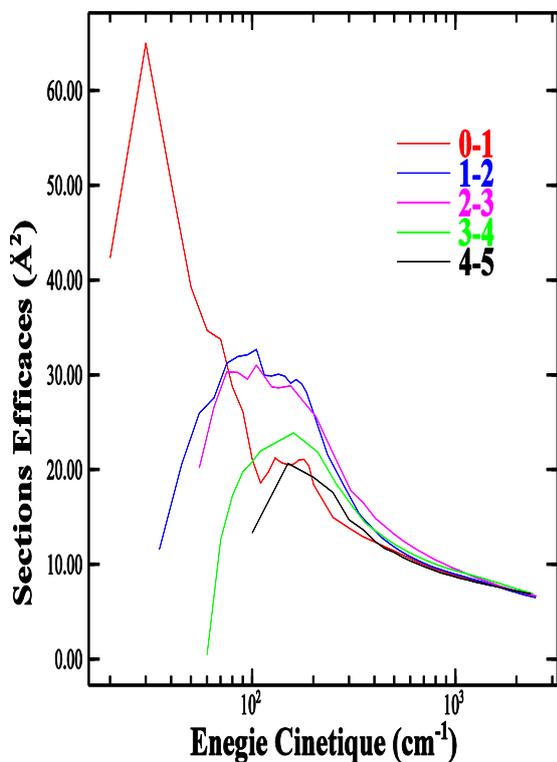


figure 11 :Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique (méthode classique)

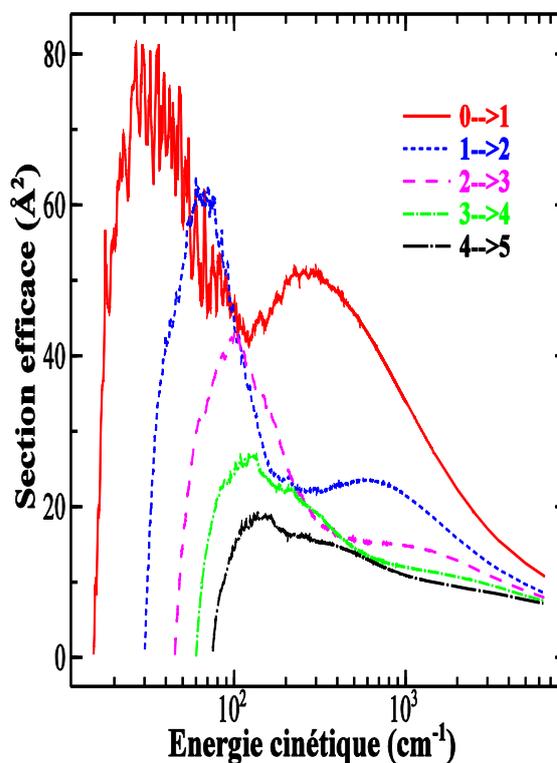


figure 12 :Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique (méthode quantique)

- Ici la transition 1-2 montre un pic de résonance à 100 cm^{-1} par contre les résultats quantiques présentent deux pics dont le premier à 100 cm^{-1} et le second est à 200 cm^{-1}
- Les transitions 2-3, 3-4 et 4-5 présentent toutes un seul pic de résonance obtenu respectivement à 100, 150 et à 150 cm^{-1} (pour les deux méthodes ?).

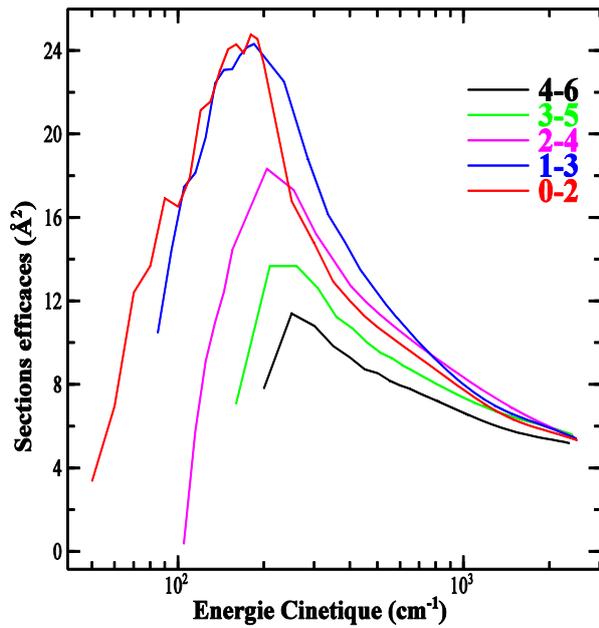


figure 13 :Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique (méthode classique)

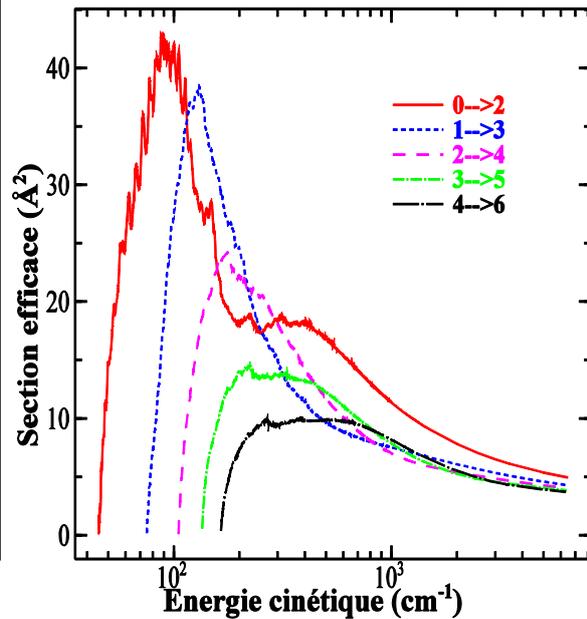


figure 14 :Sections efficaces en fonction de l'énergie cinétique (méthode quantique)

Sur ces figures, nous n'avons qu'un seul pic pour toutes les sections efficaces de transition rotationnelle. Il est obtenu, respectivement pour les méthodes classique et quantique, à :

- i. Pour la transition 0-2, 200 et 100 cm^{-1} ,
- ii. Pour la transition 1-3, 200 et 150 cm^{-1} ,
- iii. Pour la transition 2-4, 200 cm^{-1} partout,
- iv. Pour les transitions 3-5 et 4-6, 250 cm^{-1} partout.

La position d'un pic n'est rien d'autre que l'énergie cinétique du perturbateur (l'argon) avec laquelle il est plus probable que l'excitation ait lieu. Si on le comprend ainsi, on voit bien que les différences de position des pics décrites sont dues aux puits. Par sa profondeur et sa largeur, le puits peut capturer l'atome d'argon selon son énergie cinétique et former un état quasi-lié. Le puits quantique étant un peu plus large (180 à 130°) que celui du présent travail (180 à 160°), il piège donc plus facilement le perturbateur.

L'autre remarque importante est l'ouverture des canaux (l'énergie cinétique minimale qui provoquerait une transition) qui est obtenue pour toutes les transitions correspondant à des énergies cinétiques sensiblement identiques. Et ceci est dû au fait que nous avons la même profondeur de puits à 180° et presque à la même distance.

Nous allons comparer dans le tableau 2 nos valeurs de sections efficaces de transitions rotationnelles (excitation et désexcitation) obtenues à 6452,548 cm^{-1} par les méthodes CS et IOS à celles de Bhattacharyya (1979) et Niane (2012).

Bhattacharyya et al. (1979)		Présent travail		Aliou Niane (2012)		
b1 = 0.40						
$j \rightarrow j'$	CS	IOS	CS	IOS	CS	IOS
1→4	3.60	3.75	3.34	3.23	3.26	2.65
1→5	3.20	3.41	3.07	2.95	2.84	2.18
1→6	2.91	3.00	2.92	2.77	2.58	1.90
1→7	2.73	3.12	2.82	2.66	2.35	1.71
1→8	2.65	2.91	2.63	2.48	2.17	1.55
3→0	0.59	0.59	0.49	0.48	0.52	0.43
4→0	0.43	0.42	0.36	0.34	0.35	0.26
4→1	1.32	1.28	1.14	1.08	1.11	0.88
5→1	0.89	0.85	0.87	0.81	0.80	0.59
7→1	0.28	0.27	0.60	0.53	0.50	0.34
4→2	2.41	2.34	2.11	2.00	2.21	2.16

Tableau 2 : Comparaison des sections efficaces (en unité Å²) obtenues à 6452,584 cm⁻¹ à partir des potentiels classiques (Bhattacharyya et al. et du présent travail) et quantique (Aliou Niane).

Pour les deux méthodes IOS et CS, on se rapproche mieux que Bhattacharyya des résultats quantiques sauf pour les excitations 1→6 et 1→7 avec CS et aussi pour la désexcitation 7→1 avec IOS. Pour rendre ceci plus visible, on a calculé les erreurs relatives moyennes pour chaque méthode de calcul de section efficace du tableau 2. (voir table 3)

Présent travail		Bhattacharyya (1979)	
CS	IOS	CS	IOS
9,95	34,93	17,61	56,92

Tableau 3 : erreur relative moyenne en % des sections efficaces calculées par CS et IOS

En plus de la précision apportée sur la compétition des sections efficaces classiques (présent travail et Bhattacharyya), du fait des grandes valeurs des erreurs relatives moyennes obtenues

avec IOS, le tableau 3 montre que la méthode IOS n'est pas valable pour les grandes transitions. En effet ceci est en accord avec nos attentes puisque cette information supplémentaire a été mise en évidence dans les travaux de Niane (2012).

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons utilisé un potentiel classique pour décrire la SEP du système LiH en collision avec Ar et déterminer les sections efficaces de transitions rotationnelles (excitation et désexcitation) sur une gamme d'énergie allant de 10 à 2500 cm^{-1} et avec la valeur particulière de 6452,584 cm^{-1} .

Les prévisions sur l'anisotropie de la SEP à courte portée ont été observées (figures 9 et 10). Une très bonne description de la SEP par la forme et par la valeur du puits le plus profond (525,13 cm^{-1} à 5,25 bohr et à 180°) a été observée. Par ailleurs, à partir de 8 bohr, les SEP classiques connaissent leur limite par rapport à la SEP quantique figures 8 ; 9 et 10). Cela est également acceptable, puisque nous avons fait des erreurs relatives de 5,76 % sur la valeur du second puits, de 19,79% sur la distance et de 0% sur l'angle

En suite, nous avons fait l'étude dynamique de ce système avec les deux approches quantiques que sont CS et IOS pour la détermination des sections efficaces d'excitation et de désexcitation rotationnelles de LiH des énergies citées ci-haut. Sur les figures 11 ; 13 et 15, nous avons pratiquement le même nombre de pics de résonance et sensiblement à la même énergie cinétique du perturbateur que respectivement sur les figures 12 ; 14 et 16. Ce qui montre que nous avons globalement la même forme que les sections efficaces de transition quantique.

En outre, bien que nos résultats soient globalement plus proches des résultats quantiques que ceux de Bhattacharyya, des limites ont été notées, à savoir : la SEP est mal décrite à partir de 8 bohr et les valeurs convergentes (pas meilleures que celles de Bhattacharyya) de section efficace de transition rotationnelle calculées par l'approche CS (tableau 2). Ainsi, en conclusion il serait intéressant de proposer pour une description complète de la SEP, d'utiliser deux potentiels classiques dont le premier sera celui du présent travail et qui ne sera valable qu'à courte portée et le second un autre potentiel à trouver pour bien décrire les interactions aux grandes distances notamment le second puits.

$$V(r, \theta) = \begin{cases} V_{r,\theta}^{cp} & , r \in [3 ; 8] \\ V_{r,\theta}^{lp} & , r \in [8 ; +\infty[\end{cases}$$

$V_{r,\theta}^{cp}$ sera le potentiel du présent travail ;

$V_{r,\theta}^{lp}$ le potentiel à chercher ;

cp et lp désignent respectivement courte portée et longue portée ;

r la distance entre l'atome Ar et le centre de masse de la molécule LiH, s'exprime en bohr.