



HAL
open science

Étude quantique de collisions moléculaires à ultra-basse énergie : applications aux alcalins et alcalino-terreux

Goulven Erwan Quéméner

► **To cite this version:**

Goulven Erwan Quéméner. Étude quantique de collisions moléculaires à ultra-basse énergie : applications aux alcalins et alcalino-terreux. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Rennes 1, 2006. Français. NNT : . tel-00204105

HAL Id: tel-00204105

<https://theses.hal.science/tel-00204105>

Submitted on 12 Jan 2008

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

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

N° ORDRE : 3431
de la thèse

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

Mention : PHYSIQUE

par

Goulven QUÉMÉNER

Équipe d'accueil : Laboratoire de Physique des Atomes, Lasers, Molécules
et Surfaces, Université de Rennes 1

École doctorale : Sciences De La Matière

Composante universitaire : UFR Structure et Propriétés de la Matière

TITRE DE LA THÈSE

**Étude quantique de collisions moléculaires à ultra-basse énergie :
applications aux alcalins et alcalino-terreux**

soutenue le 17 Octobre 2006 devant la commission d'examen

COMPOSITION DU JURY :

M. André CANOSA	Président
M. Ollivier DULIEU	Rapporteur
M. Georges JOLICARD	Rapporteur
M. Jean-Michel LAUNAY	Examineur
M. Robert MOSZYNSKI	Examineur
M. Thierry STOECKLIN	Examineur
M. Pascal HONVAULT	Directeur de thèse

Remerciements

Je voudrais remercier plusieurs personnes, sans qui cette thèse n'aurait pu aboutir.

Tout d'abord, je remercie mon directeur de thèse, Pascal Honvault, qui m'a formé professionnellement à la Recherche depuis mon stage de DEA en mars 2003 jusqu'à la fin de ma thèse en septembre 2006 et qui a toujours été présent pour m'aider tout au long de ma thèse. Je remercie également Jean-Michel Launay qui m'a apporté toute son expérience et sa connaissance sur le sujet et qui a été toujours disponible lorsque j'avais des questions à lui poser.

Je remercie Olivier Dulieu et Georges Jolicard pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi qu'André Canosa, Robert Moszynski et Thierry Stoecklin pour avoir fait partie du jury.

Je remercie toutes les personnes de l'équipe SIMPA. Portant bien son nom, cette équipe a toujours été présente pour moi pour me donner un coup de main, pour m'encourager, pour me débloquer quand je n'arrivais plus à avancer dans mon travail, pour me remonter le moral. J'ai très apprécié l'ambiance au sein du groupe.

Je remercie ensuite tous mes amis et mes amies pour les bons moments passés ensemble et leurs encouragements incessants lors de mes études.

Je remercie enfin mon père, ma mère et ma soeur ainsi que toute ma famille pour leur affection, leur gentillesse et leur soutien moral dans les moments difficiles.

A toutes ces personnes, je suis énormément reconnaissant pour tout ce qu'elles ont pu m'apporter tant sur le plan professionnel que personnel.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Contexte expérimental	1
1.1.1	Atomes	1
1.1.2	Molécules	2
1.2	Contexte théorique	4
1.2.1	Collisions atome-diatome	4
1.2.2	Collisions alcalins-dialcalins à ultra-basse énergie	5
1.2.3	Physique à très grande longueur de diffusion	5
1.2.4	Collision atome-diatome et diatome-diatome en présence d'un champ électrique ou magnétique	6
1.3	Objectifs de la thèse	6
2	Formalisme inélastique des collisions atome-diatome	7
2.1	Introduction	7
2.2	Dynamique en coordonnées de Jacobi dans un référentiel fixe	11
2.3	Dynamique en coordonnées de Jacobi dans un référentiel mobile	18
3	Formalisme réactif des collisions atome-diatome	27
3.1	Introduction	27
3.2	Dynamique en coordonnées de Jacobi pondérées	28
3.3	Dynamique en coordonnées de Delves–Fock	35
3.3.1	Dans le référentiel fixe G_{xyz}	35
3.3.2	Dans le référentiel mobile BF_λ	36
3.4	Dynamique en coordonnées de Smith–Whitten	38
4	Propagation et analyse asymptotique	51
4.1	Zone externe : analyse asymptotique	51
4.2	Zone interne : résolution des équations différentielles couplées	54
4.2.1	Méthode de la propagation de la dérivée logarithmique	54
4.2.2	Propagation de la matrice \mathbb{Z} en coordonnées de Smith–Whitten	56
4.2.3	Passage des coordonnées de Jacobi SF à Delves–Fock SF	58
4.2.4	Passage des coordonnées de Delves–Fock SF à Delves–Fock BF_λ	59
4.2.5	Passage des coordonnées de Delves–Fock BF_λ à Smith–Whitten	59
4.3	Grandeurs observables	60

4.4	Symétrie des fonctions d'onde et ondes partielles	62
4.5	Comportement aux ultra-basses énergies	64
4.5.1	Lois de seuil de Wigner	64
4.5.2	Longueur de diffusion	67
5	Surfaces d'énergie potentielle	71
5.1	Energie potentielle totale	71
5.1.1	Décomposition de l'énergie potentielle totale	71
5.1.2	Comportement asymptotique atome-atome	72
5.1.3	Comportement asymptotique atome-diatome	72
5.1.4	Comportement asymptotique atome-atome-atome	72
5.2	Procédure d'interpolation et d'extrapolation	73
5.2.1	Terme à trois corps	73
5.2.2	Terme à deux corps	74
6	Système Na + Na₂	77
6.1	Structure électronique et interactions. Surface d'énergie potentielle de Na ₃	77
6.2	Dynamique	81
6.2.1	Caractéristiques numériques	81
6.2.2	Energies adiabatiques	81
6.2.3	Taux de collision pour des diatomiques dans des niveaux vibrationnels bas	81
6.2.4	Taux de collision pour des diatomiques dans des niveaux vibrationnels excités	84
6.3	Sensibilité par rapport au terme à trois corps	85
6.3.1	Sections efficaces intégrales. Importance du terme à trois corps	85
6.3.2	Dépendance des sections efficaces	86
6.3.3	Dépendance de la longueur de diffusion atome-diatome	90
7	Système K + K₂	93
7.1	Structure électronique et interactions. Surface d'énergie potentielle de K ₃	93
7.2	Dynamique	97
7.2.1	Caractéristiques numériques	97
7.2.2	Energies adiabatiques	97
7.2.3	Sections efficaces	98
7.2.4	Taux de collision	101
7.2.5	Taux de collision pour les différents isotopes	103
8	Système Li + Li₂	105
8.1	Structure électronique et interactions. Surface d'énergie potentielle de Li ₃	105
8.2	Dynamique	109
8.2.1	Caractéristiques numériques	109
8.2.2	Energies adiabatiques	110

8.2.3	Taux de collision pour des diatomiques dans des niveaux vibrationnels excités	112
9	Système Ca + Ca₂	119
9.1	Structure électronique et interactions. Surface d'énergie potentielle de Ca ₃	119
9.2	Dynamique	131
10	Collision atome-diatome à grande longueur de diffusion	133
10.1	Dynamique pour le modèle colinéaire	134
10.1.1	Coordonnées	134
10.1.2	Hamiltonien	136
10.1.3	Equations aux valeurs propres	136
10.1.4	Systèmes d'équations différentielles couplées	141
10.1.5	Propagation et matching. Matrice \mathbb{K} , \mathbb{S} , \mathbb{T}	144
10.2	Résultats	145
10.2.1	Système triatomique choisi	145
10.2.2	Energies adiabatiques	148
10.2.3	Fonctions adiabatiques	149
10.2.4	Couplages non-adiabatiques et diabatiques	154
10.2.5	Discussion qualitative	156
10.2.6	Modèle analytique	159
10.2.7	Arguments quantitatifs	161
10.2.8	Etats d'Efimov	168
11	Conclusion et perspectives	171
A	Simplification mathématique	175
B	Pseudo-Harmoniques Hypersphériques	177
B.1	Résolution de l'équation différentielle en ϕ	177
B.2	Résolution de l'équation différentielle en θ	179
C	Passage du référentiel fixe au référentiel mobile	183
D	Modèle de capture. Modèle classique de Langevin	189
E	Points <i>ab initio</i> de Ca₃	193
F	Longueurs de diffusion atome-atome	201
G	Code informatique	203
H	Publications et communications	205
H.1	Publications	205
H.2	Communications	205

Chapitre 1

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre introductif le contexte actuel de la physique à ultra-basse énergie.

1.1 Contexte expérimental

Depuis quelques années, la physique à ultra-basse énergie est en plein essor. Les techniques expérimentales de refroidissement se sont considérablement améliorées rendant accessible des domaines de températures inférieures à 1 mK (domaine ultra-froid).

1.1.1 Atomes

Refroidissement des atomes

Refroidissement laser Le refroidissement des atomes a été obtenu en utilisant les interactions de la matière avec la lumière et notamment avec des faisceaux laser. Les températures atteintes sont de l'ordre du μK [1, 2, 3].

Refroidissement évaporatif Il n'y a pas de dissipation dans le piège magnétique où sont confinés les atomes. L'énergie des atomes est donc conservée et la température ne peut pas diminuer. Pour atteindre la température de condensation, le refroidissement évaporatif est utilisé [4, 5]. A l'équilibre, on a une distribution de l'énergie cinétique des atomes. Le refroidissement évaporatif consiste à évacuer les atomes les plus chauds de cette distribution c'est-à-dire de plus grande énergie. Les atomes restants ont une énergie cinétique moyenne plus faible diminuant ainsi la température du milieu. Le prix à payer est une diminution du nombre d'atomes piégés mais cela permet d'atteindre la température de condensation. Pour éliminer les atomes "chauds", une onde radio-fréquence est utilisée, qui, bien choisie, permet de changer l'orientation du moment magnétique de l'atome d'énergie voulue (les atomes "chauds"). Ces atomes sont donc expulsés du piège magnétique et les autres peuvent se rethermaliser par collisions. Ce processus est répété jusqu'à la température de condensation souhaitée de l'ordre de 1 nK.

Condensats de Bose–Einstein atomiques

En mécanique quantique, on distingue deux types de particules dans l’Univers. Celles dont le spin total est *entier* sont appelées *bosons* et celle dont le spin total est *demi-entier* sont appelées *fermions*. Suivant leur spin, elles obéissent à deux statistiques différentes : la statistique de *Bose–Einstein* pour les bosons et la statistique de *Fermi–Dirac* pour les fermions.

En 1924, Bose et Einstein [6, 7] prédisent un étrange comportement quand un gaz de bosons identiques est refroidi. Si on abaisse sa température en dessous d’une certaine température critique T_C , une fraction des atomes se retrouve dans l’état quantique fondamental du piège où se situe le gaz. On parle alors de *condensation de Bose–Einstein*.

Grâce aux techniques de refroidissement présentées auparavant, les premiers condensats de Bose–Einstein (CBE) atomiques ont été observés en 1995 pour des atomes de rubidium [8], de sodium [9] et de lithium [10]. Depuis tous les alcalins ont été condensés. L’atome de sodium a même été refroidi à une température de 450 pK [11].

Gaz de Fermi dégénéré

Le comportement des fermions à ultra-basse température est complètement différent de celui des bosons car ils obéissent à des statistiques différentes. On peut penser utiliser la technique du refroidissement évaporatif pour obtenir un gaz de Fermi dégénéré. Malheureusement, lors d’une collision binaire entre deux fermions, les collisions dans l’onde s ($l = 0$) sont interdites à cause du principe d’exclusion de Pauli qui empêche deux fermions de se trouver au même endroit dans le même état quantique. Les collisions élastiques ne sont donc pas efficaces. Pour que le refroidissement évaporatif fonctionne, les expérimentateurs utilisent un gaz mixte d’isotopes fermioniques dans deux états de spin différents [12, 13, 14]. L’isotope non désiré est ensuite évacué à la fin du refroidissement.

1.1.2 Molécules

Après le succès des expériences concernant les atomes, les expérimentateurs ont voulu s’intéresser aux molécules. Les techniques de refroidissement concernant les atomes ne sont plus applicables aux molécules à cause de la trop grande complexité de leurs états internes. En plus des degrés de liberté électronique et de translation, une molécule possède des degrés de liberté de vibration et de rotation. Il faudrait autant de lasers que de transitions rovibrationnelles possibles de la molécule. Des techniques alternatives ont été proposées.

Refroidissement des molécules

Jusqu’en 1998, les molécules froides étaient formées grâce à des jets supersoniques ou dans des gouttes d’hélium (nanodroplets). Les températures atteintes étaient de l’ordre de 1 K. Pour descendre aux basses ($1 \text{ mK} < T < 1 \text{ K}$) et aux ultra-basses températures ($T < 1 \text{ mK}$), plusieurs techniques ont été utilisées.

Refroidissement par un gaz tampon (“buffer gaz cooling”) Doyle et al. [15, 16] ont proposé de refroidir des molécules de CaH en les mettant en contact avec un gaz inerte d’hélium à la température d’environ 400 mK. Par collisions successives avec le gaz inerte, les molécules se thermalisent. On appelle cela le refroidissement sympathique (“sympathetic cooling”).

Décélération par effet Stark Meijer et al. [17, 18, 19, 20] ont eu l’idée d’utiliser un champ électrique inhomogène dépendant du temps créé par des électrodes pour refroidir des molécules dipolaires neutres comme CO, ND₃ ou OH. Le principe consiste à ce qu’une molécule dont le moment dipolaire est anti-parallèle au champ électrique gagne de l’énergie potentielle par effet Stark aux dépens de son énergie cinétique qui diminue. Le champ électrique est coupé à temps avant que la molécule ne regagne de l’énergie cinétique. Ce processus est répété plusieurs fois pour ralentir la molécule. Les températures atteintes sont de l’ordre de 1 mK.

Photoassociation moléculaire Une technique optique a également été proposée pour obtenir des molécules froides : la technique de la photoassociation moléculaire. Une première technique possible est une photoassociation moléculaire à un photon. Le principe consiste à associer deux atomes collisionnels grâce à un photon pour former une molécule diatomique dans un état électronique excité et dans un état vibrationnel très excité. Pour des états électroniques particuliers, il y a une probabilité non nulle pour que la molécule se désexcite par émission spontanée dans un état ro-vibrationnel de l’état électronique fondamental. Les premières molécules froides, de Cs₂, ont été ainsi obtenues par Fioretti et al. [21]. Ensuite, d’autres molécules ont été obtenues par divers groupes expérimentaux : K₂ [22, 23], Rb₂ [24], Na₂ [25, 26, 27], Cs₂ [28, 29]. Les températures atteintes sont de l’ordre de 100 μ K. Une deuxième technique possible est une photoassociation moléculaire à deux photons. Heinzen et al. [30] ont utilisé une transition Raman stimulée à deux photons pour former des molécules de Rb₂.

Résonance de Feshbach Une technique alternative est d’utiliser le couplage entre deux atomes collisionnels et un état lié (quasi-lié) de la diatomique formée par ces deux atomes. Lorsque l’énergie d’un état lié coïncide avec l’énergie totale des deux atomes en collision, on obtient une résonance de Feshbach [31]. Une résonance de Feshbach constitue un outil très puissant pour contrôler les interactions microscopiques dans les gaz ultra-froids. Le signe et l’amplitude de la longueur de diffusion atome-atome peuvent être modifiés en ajustant la valeur d’un champ magnétique externe près d’une résonance de Feshbach. On peut obtenir ainsi un certain degré de contrôle entre les atomes et les diatomiques d’un gaz ultra-froid [32]. Plusieurs groupes expérimentaux ont utilisé cette technique pour former des diatomiques ultra-froides. On peut partir d’atomes bosoniques d’un condensat de Bose–Einstein [33, 34, 35, 36, 37, 38]. Cependant les molécules obtenues ne restent suffisamment pas longtemps dans le piège à cause des processus collisionnels entre atomes et diatomiques ainsi qu’entre diatomiques et diatomiques. Les diatomiques formées sont dans

un niveau vibrationnel très excité, proche de la limite de dissociation. N'importe quelle collision qui change leur état vibrationnel rejette suffisamment d'énergie pour éjecter les deux partenaires collisionnels du piège où ils sont confinés. Ces types de collisions sont appelés collisions inélastiques. On peut également partir d'un gaz de Fermi dégénéré [39, 40, 41, 42, 43]. Cependant il s'avère que les molécules formées sont également rapidement éjectées du piège.

Condensats de Bose–Einstein moléculaires

A la fin de l'année 2003, utilisant une résonance de Feshbach adéquate, Jin et al. [44] ont finalement obtenu un condensat de Bose–Einstein moléculaire de $^{40}\text{K}_2$. En même temps, Grimm et al. [45] et Ketterle et al. [46] puis Salomon et al. [47] obtiennent un condensat de Bose–Einstein moléculaire de $^6\text{Li}_2$. L'utilisation d'isotopes fermioniques s'est avérée cruciale pour la production des condensats. Les collisions inélastiques (responsables de l'instabilité des condensats) sont supprimées dans ce cas précis lorsque l'on utilise une résonance de Feshbach. Ainsi, des temps de vie suffisamment grands peuvent être atteints.

Taux de collision atome-diatome et diatome-diatome

En janvier 2006, des taux de collisions inélastiques de $\text{Cs} + \text{Cs}_2$ ont été mesurés pour des diatomiques dans des niveaux vibrationnels aussi bien bas $v = [4 - 6]$ qu'élevés $v = [32 - 47]$ par deux groupes expérimentaux [48, 49] à des températures de 60 et 40 μK respectivement. Les résultats montrent que les taux inélastiques trouvés sont indépendants du niveau vibrationnel initial.

Etats d'Efimov

En mars 2006, Kraemer et al. [50] mettent en évidence l'existence d'états triatomiques très diffus pour des atomes bosoniques de césium. Ces états ont été prédits en 1970 par Efimov [51, 52] et ne concernent que les systèmes d'atomes bosoniques pour lesquels la longueur de diffusion atome-atome est infinie.

1.2 Contexte théorique

1.2.1 Collisions atome-diatome

Ces avancées considérables concernant les atomes et molécules, permettant de produire et piéger des diatomiques dans des états internes bien précis, ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la physique des collisions à ultra-basse énergie et de la chimie ultra-froide. Plusieurs études théoriques, utilisant un formalisme quantique, ont déjà été réalisées. La plupart de ces études s'intéresse à la relaxation vibrationnelle et rotationnelle où les processus de réarrangement n'interviennent pas (collisions simplement inélastiques) comme $\text{He} + \text{H}_2$ [53], $\text{He} + \text{O}_2$ [54], $\text{He} + \text{F}_2$ [55], $\text{He} + \text{CO}$ [56], $\text{He} + \text{CaH}$ [57]. Les premiers travaux théoriques de collisions réactives

datent des années 1970 et concernent la réaction la plus simple $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ [58, 59, 60]. Les premières études en coordonnées hypersphériques concernent des modèles colinéaires [61, 62, 63]. Ensuite, elles ont concerné des systèmes légers $\text{H} + \text{H}_2$ [64, 65], $\text{He} + \text{H}_2^+$ [66], $\text{H} + \text{Ne}_2$ [67], $\text{F} + \text{D}_2$ [68], $\text{N} + \text{H}_2$ [69], $\text{O} + \text{H}_2$ [70], $\text{C} + \text{H}_2$ [71] et également à ultra-basse énergie $\text{F} + \text{H}_2$ [72], $\text{F} + \text{D}_2$ [73]. Récemment, l’observation de résonances de Feshbach pour la réaction $\text{F} + \text{H}_2$ [74] a été vérifiée de manière théorique. Althorpe et al. [75] donnent une description détaillée d’études théoriques menées sur une quarantaine de réactions chimiques atome-diatome.

1.2.2 Collisions alcalins-dialcalins à ultra-basse énergie

Dans les expériences de formation de molécules ultra-froides, les atomes considérés sont des alcalins. En 2002, la première étude théorique de collision entre un alcalin et un dialcalin a été réalisée par notre groupe, en collaboration avec le groupe de chimie théorique de Durham (dirigé par J.M. Hutson), pour le système $^{23}\text{Na} + ^{23}\text{Na}_2$ pour des atomes bosoniques de sodium dans leur état maximal absolu de spin [76] et pour un état rovibrationnel initial de la diatomique ($v_i = 1, j_i = 0$). Une difficulté supplémentaire apparaît ici. Lorsque l’on décrit la physique à ultra-basse énergie, il faut que l’atome soit suffisamment éloigné de la diatomique pour que l’énergie potentielle d’interaction entre les trois atomes soit négligeable devant l’énergie de collision. Ceci implique que les équations couplées doivent être propagées jusqu’à de très grandes distances. J’ai poursuivi ces études en 2004 pour le même système [77] en considérant des états initiaux rovibrationnels différents de la diatomique, et en 2005 pour un autre système d’alcalin d’intérêt expérimental, le potassium [78] : $^{39}\text{K} + ^{39}\text{K}_2$, $^{40}\text{K} + ^{40}\text{K}_2$, $^{41}\text{K} + ^{41}\text{K}_2$. En même temps, des études sur le lithium ont également été menées [79, 80] : $^6\text{Li} + ^6\text{Li}_2$, $^7\text{Li} + ^7\text{Li}_2$, $^7\text{Li} + ^6\text{Li}^7\text{Li}$, $^7\text{Li} + ^6\text{Li}_2$, $^6\text{Li} + ^6\text{Li}^7\text{Li}$, $^6\text{Li} + ^7\text{Li}_2$.

1.2.3 Physique à très grande longueur de diffusion

Beaucoup d’études théoriques ont déjà été consacrées à la physique à grande longueur de diffusion atome-atome. Petrov et al. [81, 82] ont expliqué la suppression des processus inélastiques dans le cas de systèmes d’atomes fermioniques, lors des expériences de formation des molécules ultra-froides. Ils ont utilisé un formalisme basé sur les équations intégrales de la diffusion, en utilisant un pseudo-potentiel (potentiel de portée nulle) pour décrire l’interaction entre deux atomes. Jonsell [83, 84] et Petrov [85] se sont intéressés au comportement d’un système de trois bosons lors d’une résonance de Feshbach. Nielsen et al. [86], Jensen et al. [87], D’Incao et al. [88], Garrido et al. [89] et Esry et al. [90] ont travaillé de manière générale sur l’étude théorique des états d’Efimov pouvant se produire lors de collisions atome-diatome. Enfin, les lois universelles caractérisant les taux de collision inélastiques ou bien les taux de recombinaison à trois corps en fonction de la longueur de diffusion atome-atome ont été établies de manière théorique [91, 92, 93, 94].

1.2.4 Collision atome-diatome et diatome-diatome en présence d'un champ électrique ou magnétique

Krems et al. [95, 96, 97] ont établi le formalisme théorique des collisions atome-diatome et diatome-diatome en présence d'un champ magnétique ou électrique. Les interactions entre le spin des atomes et des molécules et les champs extérieurs ont été pris en compte, ce qui conduit à des équations couplées plus compliquées. Ces études sont très importantes car elles démontrent la possibilité de contrôler les réactions chimiques à ultra-basse température par des champs extérieurs.

1.3 Objectifs de la thèse

Le premier objectif de cette thèse est d'étudier les processus collisionnels binaires atome-diatome qui se produisent lors de la formation des molécules ultra-froides et des CBE moléculaires. On veut savoir si ces processus collisionnels aident ou gênent la formation d'un gaz stable de molécules ultra-froides.

Un deuxième objectif est d'obtenir des résultats numériques issus de calculs théoriques afin de les comparer avec des (futurs) résultats expérimentaux.

Un troisième objectif est de vérifier théoriquement la façon dont on peut rendre le processus de formation des molécules ultra-froides efficace, en utilisant le formalisme des coordonnées hypersphériques.

Je tiens à citer deux thèses soutenues et parues très récemment dans le même domaine : d'une part la thèse de Marko Cvitaš [98] qui est consacrée à l'étude des interactions et de la dynamique de $\text{Li} + \text{Li}_2$, et d'autre part la thèse de Kai Willner [99] qui est consacrée à l'étude théorique des états vibrationnels triatomiques très faiblement liés du sodium.

Chapitre 2

Formalisme inélastique des collisions atome-diatome

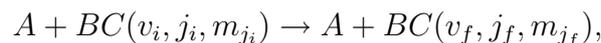
2.1 Introduction

Ce chapitre traite des collisions *inélastiques* entre atomes et molécules. Il constitue une première introduction nécessaire au formalisme *réactif* que l'on développera dans le chapitre 3. On introduira notamment dans ce chapitre la notion importante de référentiel mobile.

Nous utiliserons le formalisme établi par Arthurs et Dalgarno [100] en 1960 lors de leur travaux sur les collisions inélastiques entre un atome et une diatomique.

Collisions élastiques et inélastiques

On veut décrire le type de collision suivante :



A constituant l'atome et BC la molécule diatomique.

Le nombre quantique v désigne *l'état vibrationnel* alors que les nombres quantiques j, m_j désignent *l'état rotationnel* de la diatomique. Les trois indices $\{v_i, j_i, m_{j_i}\}$ désignent les nombres quantiques initiaux de la diatomique, définissant ainsi *un état quantique initial* avant la collision, et les indices $\{v_f, j_f, m_{j_f}\}$ désignent les nombres quantiques finaux de la diatomique, définissant ainsi *un état quantique final* après la collision.

On parle de collision *élastique* lorsque l'état quantique final de la molécule est le même que l'état quantique initial, alors que l'on parle de collision *inélastique* lorsque l'état quantique final de la molécule est différent de l'état quantique initial. Précisons que deux états quantiques sont égaux si et seulement si leurs trois nombres quantiques sont égaux, c'est-à-dire $v_f = v_i$, $j_f = j_i$ et $m_{j_f} = m_{j_i}$.

On considère que le système triatomique total est isolé et qu'aucune force extérieure n'agit sur lui. On supposera également connue l'énergie potentielle V_{tot} du système, caractérisant les interactions relatives des trois particules. L'énergie totale *avant* la collision est donnée par la somme de l'énergie initiale de l'atome, de l'énergie initiale de la molécule et de l'énergie cinétique de translation initiale entre l'atome et la molécule (on l'appelle souvent *énergie de collision* E_{coll}) :

$$E_{av} = E_{av}^{ato} + E_{av}^{mol} + E_{av}^{cin}.$$

L'énergie totale *après* la collision est donnée par la somme de l'énergie finale de l'atome, de l'énergie finale de la molécule et de l'énergie cinétique de translation finale entre l'atome et la molécule :

$$E_{ap} = E_{ap}^{ato} + E_{ap}^{mol} + E_{ap}^{cin}.$$

On considère que l'atome ne change pas d'état interne durant la collision (son état électronique reste le même). Ainsi, l'énergie de l'atome est constante. De plus, on choisira l'énergie de l'atome isolé comme énergie de référence égale à zéro. L'énergie de la molécule est caractérisée par ses nombres quantiques v et j (elle est indépendante du nombre quantique m_j). On la notera ε_{vj} . On considérera également que l'état électronique de la diatomique reste inchangé durant le processus collisionnel. D'après la conservation de l'énergie totale E avant et après la collision, on a :

$$\begin{aligned} E &= E_{av} = E_{ap} \\ E &= \varepsilon_{v_i j_i} + E_{av}^{cin} = \varepsilon_{v_f j_f} + E_{ap}^{cin}. \end{aligned}$$

Tous les états de la molécule accessibles énergétiquement (c'est-à-dire les états dont les énergies sont inférieures ou égales à l'énergie totale E) sont appelés *canaux ouverts*. Ceux qui ne sont pas accessibles énergétiquement sont appelés *canaux fermés*.

D'après le schéma de la figure 2.1, on voit que lors d'une collision inélastique, l'état interne de la molécule change et d'après la conservation de l'énergie totale E , l'énergie cinétique entre l'atome et la molécule change également. On parle de *relaxation* quand $E_{av}^{cin} < E_{ap}^{cin}$ ($\varepsilon_{v_i j_i} > \varepsilon_{v_f j_f}$) : la molécule se retrouve dans un état quantique plus bas qu'initialement. Il y a transformation de l'énergie potentielle de la molécule en énergie cinétique de translation entre l'atome et la molécule. On parle d'*excitation* quand $E_{av}^{cin} > E_{ap}^{cin}$ ($\varepsilon_{v_i j_i} < \varepsilon_{v_f j_f}$) : la molécule se retrouve dans un état quantique plus haut qu'initialement. Il y a transformation de l'énergie cinétique de translation entre l'atome et la molécule en énergie potentielle de la molécule. L'énergie cinétique de translation est directement reliée à la notion de température si on considère un grand nombre de collisions entre atomes et molécules dans un gaz par exemple. La température est proportionnelle à l'écart-type de la distribution des énergies cinétiques dans le gaz. Par contre, lors d'une collision élastique, l'état interne de la molécule est le même ($\varepsilon_{v_i j_i} = \varepsilon_{v_f j_f}$) : on a donc $E_{av}^{cin} = E_{ap}^{cin}$.

A ultra-basse énergie, comme E_{av}^{cin} est très faible, les seuls processus inélastiques existants sont les processus de relaxation des molécules. Les collisions inélastiques

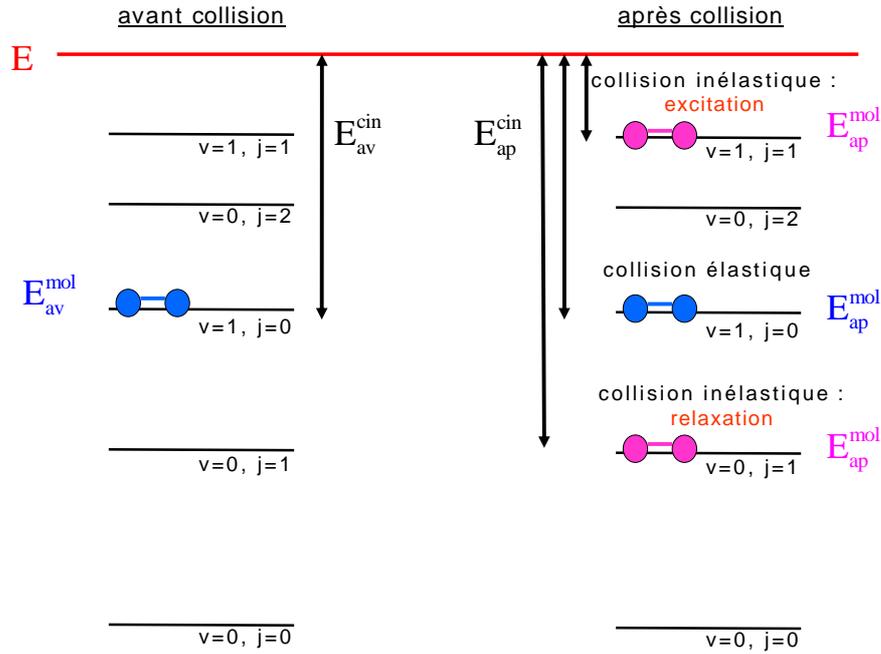


FIG. 2.1 – Etats du système avant et après la collision. Les états rovibrationnels de la molécule sont arbitraires.

sont alors défavorables à la formation d'un gaz stable de molécules ultra-froides car l'énergie cinétique de translation entre l'atome et la molécule augmente. L'atome et la molécule ont suffisamment d'énergie pour pouvoir s'échapper du piège qui les confine, dépeuplant ainsi le gaz. Au contraire, les collisions élastiques sont favorables à la formation d'un gaz stable de molécules ultra-froides car l'énergie cinétique de translation entre l'atome et la molécule reste la même, ce qui va rendre par exemple efficace le refroidissement évaporatif. Pour obtenir des gaz stables de molécules ultra-froides, on aura intérêt à ce que les processus élastiques dominent les processus inélastiques.

Equation de Schrödinger

Pour un tel problème, on doit résoudre l'équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{tot}(\vec{k}, \vec{R}, \vec{r}, t) = \hat{H} \Psi^{tot}(\vec{k}, \vec{R}, \vec{r}, t).$$

Les vecteurs \vec{r} et \vec{R} désignent respectivement les vecteurs positions atome-atome et atome-diatome. Le vecteur \vec{k} désigne le vecteur d'onde caractérisant l'approche relative atome-diatome et est relié à l'énergie de collision par :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{a-d}} = E_{coll},$$

μ_{a-d} caractérisant la masse réduite atome-diatome. Comme le Hamiltonien est indépendant du temps, il est une constante du mouvement et on peut donc chercher des solutions de l'équation de Schrödinger ayant une énergie totale E bien définie. Les fonctions d'onde ayant une composante E bien définie sont appelées *états stationnaires* (de diffusion ici) et notées $\Psi^E(\vec{k}, \vec{R}, \vec{r})$. Pour une énergie totale E donnée, il existe plusieurs combinaisons possibles entre l'énergie de la diatomique ε_{vj} et l'énergie de collision. Plus précisément, il en existe autant que de canaux ouverts. Ainsi, $\Psi^E(\vec{k}, \vec{R}, \vec{r})$ est en fait un *vecteur ligne* regroupant toutes les fonctions d'onde correspondant à toutes les combinaisons possibles entre l'énergie moléculaire initiale et l'énergie de collision. On notera $\Psi_{vjm_j}^E(\vec{k}_{vj}, \vec{R}, \vec{r})$ un élément de ce vecteur ligne qui est une *solution particulière* décrivant la collision entre un atome et une diatomique dans l'état moléculaire initial $\{v, j, m_j\}$ et vérifiant la relation de conservation de l'énergie totale E :

$$\frac{\hbar^2 k_{vj}^2}{2\mu_{a-d}} + \varepsilon_{v,j} = E.$$

Une solution particulière d'un état stationnaire doit alors obéir à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H} \Psi_{vjm_j}^E(\vec{k}_{vj}, \vec{R}, \vec{r}) = E \Psi_{vjm_j}^E(\vec{k}_{vj}, \vec{R}, \vec{r}).$$

Pour encore simplifier cette équation on va utiliser les propriétés de symétrie du système. Le moment cinétique total \vec{J} est une constante du mouvement car l'énergie potentielle est invariante par une rotation globale du système (l'énergie potentielle ne dépend que des distances relatives des atomes). Les trois opérateurs quantiques $\{\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ commutent entre eux (\hat{J}_z étant la projection de \hat{J} sur l'axe Oz d'un référentiel fixe que l'on définira plus loin). On peut donc chercher des solutions de l'équation de Schrödinger ayant des composantes J et M bien définies (en plus de E). Les nombres J et M caractérisent les nombres quantiques associés aux opérateurs \hat{J} et \hat{J}_z . On développe une solution $\Psi_{vjm_j}^E(\vec{k}_{vj}, \vec{R}, \vec{r})$ d'énergie E bien définie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Psi_{vjm_j}^E(\vec{k}_{vj}, \vec{R}, \vec{r}) &= \sum_{JM} \mathcal{C}_{JM} \psi_{vj}^{JME}(\vec{R}, \vec{r}) \\ &= \sum_{JM} \sum_{lm_l m_j} \mathcal{C}_{JMlm_l m_j}(\vec{k}_{vj}) \psi_{vj}^{JME}(\vec{R}, \vec{r}). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Les fonctions d'onde $\psi_{vj}^{JME}(\vec{R}, \vec{r})$ sont appelées *ondes partielles* (de composantes J et M bien définies). Les indices $\{v, j, l\}$ (reliés aux indices $\{v, j, m_j\}$ par la relation (2.1)) rappellent de quelle solution particulière de $\Psi^E(\vec{k}, \vec{R}, \vec{r})$ il s'agit. Le coefficient \mathcal{C}_{JM} est une somme sur quatre indices mais n'est en fait qu'une somme sur deux indices car j dépend de J et l , et m_j dépend de M et m_l . Ces coefficients seront explicités ultérieurement dans le chapitre 4.

Les ondes partielles sont des fonctions propres de \hat{H} :

$$\hat{H} \psi_{vjl}^{JME}(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi_{vjl}^{JME}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.2)$$

ainsi que de \hat{J}^2 et \hat{J}_z :

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \psi_{vjl}^{JME}(\vec{R}, \vec{r}) &= \hbar^2 J(J+1) \psi_{vjl}^{JME}(\vec{R}, \vec{r}) \\ \hat{J}_z \psi_{vjl}^{JME}(\vec{R}, \vec{r}) &= \hbar M \psi_{vjl}^{JME}(\vec{R}, \vec{r}) \end{aligned}$$

Il s'agit maintenant de préciser dans quel système de coordonnées on va se placer pour trouver l'expression des ondes partielles $\psi_{vjl}^{JME}(\vec{R}, \vec{r})$ pour une énergie E déterminée.

2.2 Dynamique en coordonnées de Jacobi dans un référentiel fixe

Coordonnées

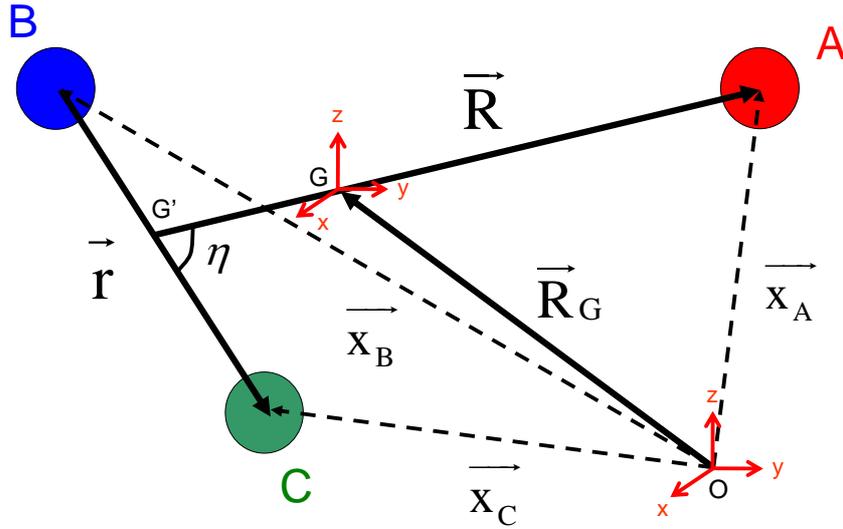


FIG. 2.2 – Coordonnées de Jacobi.

Soit m_A , m_B et m_C les masses de trois atomes A , B et C . Soit \vec{x}_A , \vec{x}_B et \vec{x}_C les vecteurs positions de ces trois atomes par rapport à l'origine O d'un référentiel fixe arbitraire $Oxyz$ (voir figure 2.2). Les vecteurs de Jacobi sont définis de proche en proche de la manière suivante. On prend les masses et positions individuelles de deux atomes par exemple B et C : \vec{x}_B et \vec{x}_C . On définit le centre de masse de ces deux atomes et leur position relative :

$$\vec{R}_{G'} = \frac{m_B \vec{x}_B + m_C \vec{x}_C}{m_B + m_C} \quad \vec{r} = \vec{x}_C - \vec{x}_B$$

ainsi que la masse du centre de masse de BC et la masse réduite de la particule relative $B - C$:

$$M' = m_B + m_C \qquad \mu_{B-C} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}.$$

On continue ensuite en prenant les deux vecteurs $\vec{R}_{G'}$ et \vec{x}_A . On définit le centre de masse de ces deux particules (A et BC) et leur position relative :

$$\begin{aligned} \vec{R}_G &= \frac{M' \vec{R}_{G'} + m_A \vec{x}_A}{M' + m_A} & \vec{R} &= \vec{x}_A - \vec{R}_{G'} \\ &= \frac{m_A \vec{x}_A + m_B \vec{x}_B + m_C \vec{x}_C}{m_A + m_B + m_C} & &= \vec{x}_A - \frac{m_B \vec{x}_B + m_C \vec{x}_C}{m_B + m_C} \end{aligned}$$

ainsi que la masse du centre de masse de ABC et la masse réduite de la particule relative $A - BC$:

$$M = m_A + m_B + m_C \qquad \mu_{A-BC} = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}.$$

Ainsi, \vec{R}_G décrit le mouvement du centre de masse du système triatomique ABC de masse M , \vec{R} décrit le mouvement d'une particule relative atome-diatome de masse réduite μ_{A-BC} et \vec{r} décrit le mouvement d'une particule relative atome-atome de masse réduite μ_{B-C} . Une procédure générale sera donnée dans le chapitre 3. Les trois vecteurs de Jacobi sont $\{\vec{R}_G, \vec{R}, \vec{r}\}$ décrivant le mouvement des particules fictives de masses $\{M, \mu_{A-BC}, \mu_{B-C}\}$. Les impulsions de Jacobi associées aux particules fictives sont :

$$\vec{P}_G = M \dot{\vec{R}}_G \qquad \vec{P} = \mu_{A-BC} \dot{\vec{R}} \qquad \vec{p} = \mu_{B-C} \dot{\vec{r}}$$

et les moments cinétiques de Jacobi sont donnés par :

$$\vec{L}_G = \vec{R}_G \times \vec{P}_G \qquad \vec{L} = \vec{R} \times \vec{P} \qquad \vec{j} = \vec{r} \times \vec{p}.$$

Le vecteur \vec{L} est le moment cinétique orbital tandis que le vecteur \vec{j} est le moment cinétique rotationnel. Les énergies cinétiques des trois particules fictives sont :

$$T_G = \frac{\vec{P}_G^2}{2M} \qquad T_{A-BC} = \frac{\vec{P}^2}{2\mu_{A-BC}} \qquad T_{B-C} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu_{B-C}}.$$

Dans le reste de cette étude, on se placera dans le *référentiel fixe du centre de masse* $Gxyz$ du système triatomique afin d'étudier le mouvement *relatif* entre l'atome et la diatomique. On le désignera par référentiel "SF" (SF pour "Space (fixed) Frame"). On aura donc $\vec{R}_G = \vec{0}$, $\vec{P}_G = \vec{0}$, $\vec{L}_G = \vec{0}$ et $T_G = 0$. Le moment cinétique total est donné par :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{j}.$$

Hamiltonien

En mécanique quantique, on associe aux grandeurs physiques précédentes les observables $\{\hat{R}, \hat{r}, \hat{P}, \hat{p}, \hat{L}, \hat{j}\}$, obéissant aux habituelles règles de commutation. L'expression du Hamiltonien quantique est donnée par :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{P}^2}{2\mu_{A-BC}} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu_{B-C}} + \hat{V}.$$

Cette notation est très générale. L'expression de ces opérateurs dépend en fait de la représentation dans laquelle on se place. Dans le reste de l'étude, on choisira la représentation $\{|\vec{R}\rangle \otimes |\vec{r}\rangle\}$ dans laquelle les opérateurs quantiques auront une certaine expression bien définie.

Les expressions des opérateurs quantiques dans cette représentation sont données par :

$$\begin{aligned} \hat{R} &= \vec{R} & \hat{P} &= -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{R}} & \hat{L} &= -i\hbar \vec{R} \times \vec{\nabla}_{\vec{R}} \\ \hat{r} &= \vec{r} & \hat{p} &= -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} & \hat{j} &= -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}_{\vec{r}}. \end{aligned}$$

Le Hamiltonien devient donc :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{B-C}} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + V(\vec{R}, \vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{B-C}} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{R}, \vec{r}). \end{aligned}$$

Le Hamiltonien s'exprimera de différentes manières selon le type de coordonnées que l'on choisira pour décrire $\{\vec{R}, \vec{r}\}$. Les expressions des Laplaciens $\Delta_{\vec{R}}$ et $\Delta_{\vec{r}}$ dépendront de ce choix de coordonnées.

On note $\{\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}\}$ la représentation des vecteurs $\{\vec{R}, \vec{r}\}$ dans le référentiel fixe SF.

On va utiliser les coordonnées sphériques pour décrire $\{\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}\}$:

$$\vec{R}^{\text{SF}} = \{R, \hat{R}^{\text{SF}} = (\theta_R^{\text{SF}}, \phi_R^{\text{SF}})\} \quad \vec{r}^{\text{SF}} = \{r, \hat{r}^{\text{SF}} = (\theta_r^{\text{SF}}, \phi_r^{\text{SF}})\}.$$

Les coordonnées cartésiennes sont donc données par :

$$\vec{R}^{\text{SF}} = \begin{pmatrix} R_x^{\text{SF}} \\ R_y^{\text{SF}} \\ R_z^{\text{SF}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \sin \theta_R^{\text{SF}} \cos \phi_R^{\text{SF}} \\ R \sin \theta_R^{\text{SF}} \sin \phi_R^{\text{SF}} \\ R \cos \theta_R^{\text{SF}} \end{pmatrix} \quad \vec{r}^{\text{SF}} = \begin{pmatrix} r_x^{\text{SF}} \\ r_y^{\text{SF}} \\ r_z^{\text{SF}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta_r^{\text{SF}} \cos \phi_r^{\text{SF}} \\ r \sin \theta_r^{\text{SF}} \sin \phi_r^{\text{SF}} \\ r \cos \theta_r^{\text{SF}} \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Le carré de l'opérateur moment cinétique orbital et le carré de sa projection sur l'axe Gz s'expriment par :

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta_R^{\text{SF}}} \frac{\partial}{\partial \theta_R^{\text{SF}}} \sin \theta_R^{\text{SF}} \frac{\partial}{\partial \theta_R^{\text{SF}}} + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2(\theta_R^{\text{SF}})} \quad \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^{\text{SF}2}},$$

le carré de l'opérateur moment cinétique rotationnel et le carré de sa projection sur l'axe Gz s'expriment par :

$$\hat{j}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta_r^{\text{SF}}} \frac{\partial}{\partial \theta_r^{\text{SF}}} \sin \theta_r^{\text{SF}} \frac{\partial}{\partial \theta_r^{\text{SF}}} + \frac{\hat{j}_z^2}{\sin^2(\theta_r^{\text{SF}})} \quad \hat{j}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi_r^{\text{SF}2}},$$

le Laplacien de \vec{R} s'exprime par :

$$\begin{aligned} \Delta_{\vec{R}} &= \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{R^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta_R^{\text{SF}}} \frac{\partial}{\partial \theta_R^{\text{SF}}} \sin \theta_R^{\text{SF}} \frac{\partial}{\partial \theta_R^{\text{SF}}} + \frac{1}{\sin^2(\theta_R^{\text{SF}})} \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^{\text{SF}2}} \right\} \\ &= \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 R^2}, \end{aligned}$$

et le Laplacien de \vec{r} s'exprime par :

$$\begin{aligned} \Delta_{\vec{r}} &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta_r^{\text{SF}}} \frac{\partial}{\partial \theta_r^{\text{SF}}} \sin \theta_r^{\text{SF}} \frac{\partial}{\partial \theta_r^{\text{SF}}} + \frac{1}{\sin^2(\theta_r^{\text{SF}})} \frac{\partial^2}{\partial \phi_r^{\text{SF}2}} \right\} \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{j}^2}{\hbar^2 r^2}. \end{aligned}$$

Le système de coordonnées $\{R, \theta_R^{\text{SF}}, \phi_R^{\text{SF}}, r, \theta_r^{\text{SF}}, \phi_r^{\text{SF}}\}$ constitue les *coordonnées de Jacobi dans le référentiel fixe*. Dans ce système de coordonnées, le Hamiltonien s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_{B-C}} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) \\ &\quad + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_{A-BC} R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_{B-C} r^2} + V(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}). \quad (2.4) \end{aligned}$$

Bornes d'intégration

Si on utilise les coordonnées de Jacobi $\{R, r, \hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}\}$ pour exprimer les vecteurs $\{\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}\}$ dans le référentiel fixe, l'intégration d'une fonction arbitraire $F(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}})$ s'effectue de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \iiint d\vec{R}^{\text{SF}} d\vec{r}^{\text{SF}} F &= \int_0^\infty R^2 dR \int_0^\infty r^2 dr \int d\hat{R}^{\text{SF}} \int d\hat{r}^{\text{SF}} F \\ &= \int_0^\infty R^2 dR \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta_R^{\text{SF}} d\theta_R^{\text{SF}} \int_0^{2\pi} d\phi_R^{\text{SF}} \\ &\quad \int_0^\pi \sin \theta_r^{\text{SF}} d\theta_r^{\text{SF}} \int_0^{2\pi} d\phi_r^{\text{SF}} F. \quad (2.5) \end{aligned}$$

Fonctions de base

On va maintenant utiliser les fonctions propres des opérateurs $\{\hat{h}, \hat{L}^2, \hat{j}^2, \hat{j}_z\}$ pour former les fonctions de base $\Phi_{vjl}^{JME}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}})$ qui vont être utilisées pour développer chaque onde partielle $\psi_{vjl}^{JME}(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}})$.

D'une part, les harmoniques sphériques $Y_l^{m_l}(\hat{R}^{\text{SF}})$ et $Y_j^{m_j}(\hat{r}^{\text{SF}})$ vérifient :

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 Y_l^{m_l} &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^{m_l} & \hat{L}_z Y_l^{m_l} &= \hbar m_l Y_l^{m_l} \\ \hat{j}^2 Y_j^{m_j} &= \hbar^2 j(j+1) Y_j^{m_j} & \hat{j}_z Y_j^{m_j} &= \hbar m_j Y_j^{m_j}.\end{aligned}$$

D'autre part, le Hamiltonien \hat{h} est celui de la diatomique isolée :

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu_{B-C}} + v(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{B-C}} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_{B-C} r^2} + v(r),$$

où $v(r)$ étant l'énergie potentielle entre les deux atomes. On peut réécrire $V(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}})$ de la manière suivante :

$$V(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}) = v(r) + U(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}),$$

où $U(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}})$ est l'énergie potentielle entre l'atome et la diatomique et :

$$U(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0.$$

Avec ces notations, on peut réécrire le Hamiltonien (2.4) :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_{A-BC} R^2} + U(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}) + \hat{h}. \quad (2.6)$$

Les fonctions propres de \hat{h} sont les fonctions rovibrationnelles de la molécule :

$$\phi_{vjm_j}(\vec{r}^{\text{SF}}) = \frac{1}{r} \chi_{vj}(r) Y_j^{m_j}(\hat{r}^{\text{SF}}),$$

et nous avons :

$$\begin{aligned}\hat{j}^2 \phi_{vjm_j} &= \hbar^2 j(j+1) \phi_{vjm_j} \\ \hat{h} \phi_{vjm_j} &= \varepsilon_{vj} \phi_{vjm_j},\end{aligned}$$

où ε_{vj} est l'énergie d'un niveau rovibrationnel de la molécule. Si on couple $Y_l^{m_l}(\hat{R}^{\text{SF}})$ avec $Y_j^{m_j}(\hat{r}^{\text{SF}})$ pour obtenir des fonctions propres de $\{\hat{L}^2, \hat{j}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$, on obtient les harmoniques sphériques couplées $Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}})$ (voir formule (C.1)).

Finalement, on obtient les fonctions de base :

$$\Phi_{vjl}^{JME}(\hat{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}) = \frac{1}{r} \chi_{vj}(r) Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}),$$

qui sont fonctions propres des opérateurs $\{\hat{h}, \hat{L}^2, \hat{j}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ avec les valeurs propres $\{\varepsilon_{vj}, \hbar^2 l(l+1), \hbar^2 j(j+1), \hbar^2 J(J+1), \hbar M\}$. Ces fonctions de base ont été introduites pour la première fois par Arthurs et Dalgarno [100].

Les ondes partielles dans (2.1) sont développées sur ces fonctions de base :

$$\psi_{vgl}^{JME}(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}) = \frac{1}{R} \sum_{v''j''l''} \Phi_{v''j''l''}^{JME}(\hat{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}) F_{v''j''l'',vgl}^{JME}(R). \quad (2.7)$$

où $F_{v''j''l'',vgl}^{JME}(R)$ est la composante de la fonction radiale associée à la fonction de base $\Phi_{v''j''l''}^{JME}(\hat{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}})$ qui représente la solution particulière caractérisée par les indices $\{v, j, l\}$ d'une onde partielle donnée. On notera ψ_{SF}^{JME} le vecteur ligne représentant l'ensemble des solutions particulières d'une onde partielle J , M d'une onde stationnaire E , dont les éléments correspondent à $\psi_{vgl}^{JME}(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}})$ définis en (2.1). De la même manière, on notera Φ_{SF}^{JME} le vecteur ligne représentant l'ensemble des fonctions de base, dont les éléments correspondent à $\Phi_{v''j''l''}^{JME}(\hat{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}})$. Enfin, on notera $\mathbb{F}_{\text{SF}}^{JME}$ la matrice des fonctions radiales dont les éléments sont donnés par $F_{v''j''l'',vgl}^{JME}(R)$ et dont une colonne correspond à une solution particulière. En utilisant une notation matricielle, on peut réécrire (2.7) de la manière suivante :

$$\psi_{\text{SF}}^{JME} = \frac{1}{R} \Phi_{\text{SF}}^{JME} \mathbb{F}_{\text{SF}}^{JME}.$$

Inversion et permutation

Inversion Comme on considère qu'il n'y a pas de forces extérieures s'appliquant au système, les fonctions $\Phi_{vgl}^{JME}(\hat{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}})$ doivent être aussi des fonctions propres de l'opérateur d'*inversion* I (appelé aussi opérateur de *parité*), de valeur propre $\epsilon_i = \pm 1$. Cet opérateur change les vecteurs $\{\vec{R}, \vec{r}\}$ en $\{-\vec{R}, -\vec{r}\}$. Comme :

$$Y_l^{m_l}(-\hat{R}^{\text{SF}}) = (-1)^{l} Y_l^{m_l}(\hat{R}^{\text{SF}}) \quad Y_j^{m_j}(-\hat{r}^{\text{SF}}) = (-1)^j Y_j^{m_j}(\hat{r}^{\text{SF}}),$$

avec :

$$-\hat{R}^{\text{SF}} = \{\pi - \theta_R^{\text{SF}}, \phi_R^{\text{SF}} + \pi\} \quad -\hat{r}^{\text{SF}} = \{\pi - \theta_r^{\text{SF}}, \phi_r^{\text{SF}} + \pi\},$$

on a :

$$I Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) = Y_{jl}^{JM}(-\hat{R}^{\text{SF}}, -\hat{r}^{\text{SF}}) = (-1)^{j+l} Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) \quad (2.8)$$

et donc :

$$I \Phi_{vgl}^{JME} = (-1)^{j+l} \Phi_{vgl}^{JME} = \epsilon_i \Phi_{vgl}^{JME}. \quad (2.9)$$

Avant la collision, on connaît *a priori* les valeurs initiales j_i et l_i . Donc $\epsilon_i = (-1)^{j_i+l_i}$ et doit garder cette même valeur durant toute la collision (car la valeur propre ϵ_i doit se conserver). Cela veut dire que les fonctions de base doivent être choisies de telle façon que (2.9) soit vérifiée. On devra donc composer les harmoniques sphériques Y_{jl}^{JM} de sorte que $(-1)^{j+l} = (-1)^{j_i+l_i}$. Cela réduit la taille de la base et en même temps les temps de calcul.

Permutation Si deux atomes de la diatomique sont identiques, les fonctions de base sont fonctions propres de l'opérateur de *permutation* P , de valeur propre $\epsilon_p = \pm 1$. Cet opérateur transforme $\{\vec{R}, \vec{r}\}$ en $\{\vec{R}, -\vec{r}\}$. On a :

$$P Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) = Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, -\hat{r}^{\text{SF}}) = (-1)^j Y_{jl}^{JM}(\hat{R}_{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}})$$

et donc :

$$P \Phi_{vjl}^{JME} = (-1)^j \Phi_{vjl}^{JME} = \epsilon_p \Phi_{vjl}^{JME}.$$

Durant la collision ϵ_p doit se conserver et on devra composer les fonctions de base avec celles qui vérifient $(-1)^j = (-1)^{j_i}$.

Si les trois atomes sont identiques, il est difficile d'exprimer l'effet de la permutation de l'atome collisionnel avec l'un des deux atomes de la diatomique, car les coordonnées ne sont plus adaptées à l'échange naturel des trois atomes. Les fonctions de base Φ_{vjl}^{JME} ne sont donc plus des bases judicieuses. Même si la collision est seulement inélastique et non réactive, il faut passer à une représentation hypersphérique, symétrique par permutation de tous les atomes, comme dans le chapitre 3.

On notera $\Phi_{vjl}^{JME\epsilon_i}$ les fonctions de base de parité ϵ_i définie et $\Phi_{vjl}^{JME\epsilon_i\epsilon_p}$ les fonctions de base ayant en plus une symétrie de permutation entre les deux atomes de la molécule. Mais on oubliera volontairement les indices ϵ_i et ϵ_p pour alléger les notations. Il ne faudra donc pas oublier leur présence dans les calculs.

Equations couplées

Pour chaque valeur de E et de J on doit résoudre un système d'équations couplées. On donnera plus de détails à propos des valeurs de ϵ_i et ϵ_p à utiliser pour une onde partielle donnée dans le chapitre 4. Si on utilise (2.7) dans (2.2) en utilisant le Hamiltonien (2.6), si on multiplie par $[\Phi_{v'j'l'}^{JME}(\hat{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}})]^*$ et si on intègre sur toutes les coordonnées sauf R , on obtient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{l'(l'+1)}{R^2} + \varepsilon_{v'j'l'} - E \right] F_{v'j'l',vjl}^{JME}(R) + \sum_{v''j''l''} \mathcal{U}_{v'j'l',v''j''l''}^{JME}(R) F_{v''j''l'',vjl}^{JME}(R) = 0 \quad (2.10)$$

où :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{v'j'l',v''j''l''}^{JME}(R) &= \langle \Phi_{v'j'l'}^{JME} | U | \Phi_{v''j''l''}^{JME} \rangle_{\hat{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}} \\ &= \iint d\hat{R}^{\text{SF}} d\vec{r}^{\text{SF}} \Phi_{v'j'l'}^{JME}(\hat{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}) U(\vec{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}) \Phi_{v''j''l''}^{JME}(\hat{R}^{\text{SF}}, \vec{r}^{\text{SF}}) \end{aligned}$$

Le calcul de l'intégrale est donné par (2.5). En fait, comme toutes les solutions particulières d'un état stationnaire d'énergie E sont résolues en même temps dans les équations couplées, on utilise la notation matricielle :

$$(\mathbb{F}_{\text{SF}}^{JME})'' = \mathbb{W}_{\text{SF}}^{JME} \mathbb{F}_{\text{SF}}^{JME}. \quad (2.11)$$

La matrice $\mathbb{W}_{\text{SF}}^{JME}$ est appelée *matrice de couplage* et ses éléments sont donnés par :

$$W_{v'j'l',v''j''l''}^{JME}(R) = \frac{2\mu_{A-BC}}{\hbar^2} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{l''(l''+1)}{R^2} + \varepsilon_{v''j''} - E \right) \delta_{v'v''} \delta_{j'l''} \delta_{l'l''} + \mathcal{U}_{v'j'l',v''j''l''}^{JME}(R) \right] \quad (2.12)$$

Si on suit les notations de [101, 102], $\mathbb{W}_{\text{SF}}^{JME}$ se décompose la manière suivante :

$$\mathbb{W}_{\text{SF}}^{JME} = \frac{2\mu_{A-BC}}{\hbar^2} \mathbb{V}_{\text{SF}}^{JME} - \mathbb{K}^2.$$

Les éléments de la matrice potentielle $\mathbb{V}_{\text{SF}}^{JME}$ sont :

$$V_{v'j'l',v''j''l''}^{JME} = \mathcal{U}_{v'j'l',v''j''l''}^{JME}(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{l''(l''+1)}{R^2} \delta_{v'v''} \delta_{j'l''} \delta_{l'l''}.$$

Les éléments de \mathbb{K}^2 représentent le carré du vecteur d'onde et sont donnés par :

$$k_{v'j'l',v''j''l''}^2 = \frac{2\mu_{A-BC}}{\hbar^2} (E - \varepsilon_{v''j''}) \delta_{v'v''} \delta_{j'l''}.$$

2.3 Dynamique en coordonnées de Jacobi dans un référentiel mobile

Jusqu'à présent nous avons considéré des coordonnées dans le référentiel fixe $Gxyz$. Il serait judicieux de travailler dans un référentiel qui suivrait le mouvement relatif des trois atomes, c'est-à-dire dans un référentiel mobile $GXYZ$ lié au système triatomique.

Coordonnées

On sépare le mouvement global de rotation des trois atomes au mouvement relatif. Trois coordonnées sont donc nécessaires pour définir l'orientation des axes du référentiel mobile par rapport au référentiel fixe : ce sont les trois angles d'Euler α, β, γ (pour un schéma illustrant ces trois angles d'Euler, se reporter à [103, 104], où les angles α, β, γ correspondent respectivement à ϕ, θ, χ et les référentiels $Gxyz$ et $GXYZ$ de notre étude correspondent respectivement à $OXYZ$ et $Oxyz$). On ajoute à ces coordonnées les coordonnées *internes* définies dans le référentiel mobile. Les coordonnées dépendent du choix du référentiel mobile choisi. On définit le *référentiel mobile de Jacobi* dont l'axe GZ s'oriente comme le vecteur \vec{R} et dont le plan GZX contient le vecteur \vec{r} (voir figure 2.3). On le désignera par référentiel "BF" (BF pour "Body (fixed) Frame"). Notons que l'axe GY reste toujours perpendiculaire au plan triatomique.

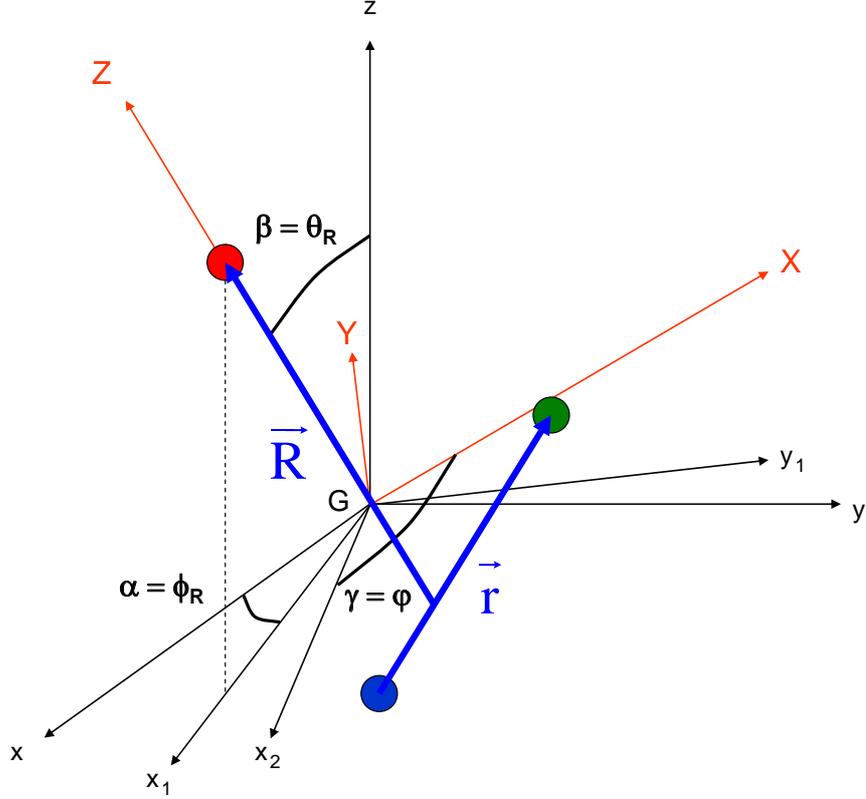


FIG. 2.3 – Référentiel mobile $GXYZ$ par rapport au référentiel fixe $Gxyz$. Les vecteurs de Jacobi ont été reportés sur la figure.

On note $\{\vec{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}}\}$ la représentation des vecteurs $\{\vec{R}, \vec{r}\}$ dans le référentiel mobile BF.

Les coordonnées cartésiennes sont données par :

$$\vec{R}^{\text{BF}} = \begin{pmatrix} R_X^{\text{BF}} \\ R_Y^{\text{BF}} \\ R_Z^{\text{BF}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ R \end{pmatrix} \quad \vec{r}^{\text{BF}} = \begin{pmatrix} r_X^{\text{BF}} \\ r_Y^{\text{BF}} \\ r_Z^{\text{BF}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \eta \\ 0 \\ r \cos \eta \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

où η est défini de la manière suivante :

$$\eta = \arccos \left(\frac{\vec{R} \cdot \vec{r}}{R r} \right). \quad (2.14)$$

Le potentiel total $V(\vec{R}, \vec{r})$ ne dépend en fait que des distances relatives interatomiques. Ainsi l'expression du potentiel peut s'écrire en fonction de trois coordonnées $\{R, r, \eta\}$ et non plus en fonction de six.

Les coordonnées sphériques qui décrivent $\{\vec{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}}\}$ sont :

$$\vec{R}^{\text{BF}} = \left\{ R, \hat{R}^{\text{BF}} = (\theta_R^{\text{BF}}, \phi_R^{\text{BF}}) \right\} \quad \vec{r}^{\text{BF}} = \left\{ r, \hat{r}^{\text{BF}} = (\theta_r^{\text{BF}}, \phi_r^{\text{BF}}) \right\}.$$

Le choix particulier du référentiel mobile de Jacobi implique que :

$$(\theta_R^{\text{BF}}, \phi_R^{\text{BF}}) = (0, 0) \quad (\theta_r^{\text{BF}}, \phi_r^{\text{BF}}) = (\eta, 0)$$

car d'une part \vec{R}^{BF} est orienté suivant GZ et d'autre part \vec{r}^{BF} est dans le plan GXZ .

Rotation spatiale

De manière générale, on passe d'un vecteur exprimé en coordonnées cartésiennes dans un référentiel 1 à un vecteur exprimé en coordonnées cartésiennes dans un référentiel 2 par une *rotation spatiale* définie par :

$$\begin{pmatrix} \vec{R}_2 \\ \vec{r}_2 \end{pmatrix} = \mathbb{R}_{1 \rightarrow 2}(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} \vec{R}_1 \\ \vec{r}_1 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

où :

$$\mathbb{R}_{1 \rightarrow 2}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \mathbb{R} & 0 \\ 0 & \mathbb{R} \end{pmatrix}$$

et

$$\mathbb{R} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix}.$$

On passe donc du référentiel fixe SF au référentiel mobile BF par une rotation spatiale :

$$\begin{pmatrix} \vec{R}^{\text{BF}} \\ \vec{r}^{\text{BF}} \end{pmatrix} = \mathbb{R}_{\text{SF} \rightarrow \text{BF}}(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} \vec{R}^{\text{SF}} \\ \vec{r}^{\text{SF}} \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Pour vérifier la relation entre (2.3) et (2.13) en utilisant (2.16), la rotation spatiale conduit aux trois angles d'Euler suivants :

$$\alpha = \phi_R^{\text{SF}} \quad \beta = \theta_r^{\text{SF}} \quad \gamma = \varphi. \quad (2.17)$$

Le dernier angle γ est choisi de telle façon que $\phi_r^{\text{BF}} = 0$ c'est-à-dire de telle sorte que le vecteur \vec{r} soit dans le plan GXZ . Il est égal à l'angle φ que fait \vec{r} avec l'axe intermédiaire Gx_2 . Les coordonnées $\{R, r, \eta, \alpha, \beta, \gamma\}$ constituent les *coordonnées de Jacobi dans le référentiel mobile*. Les coordonnées $\{R, r, \eta\}$ constituent les *coordonnées internes*.

Hamiltonien

Dans le référentiel mobile de Jacobi, le vecteur position \vec{R} est orienté comme l'axe GZ . Ceci implique que le moment cinétique orbital $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$ est perpendiculaire à \vec{R} et donc à l'axe GZ , qui conduit à $\vec{L} \cdot \vec{u}_R = 0$ où $\vec{u}_R = \vec{R}/R$ est le vecteur unitaire de l'axe GZ . Donc :

$$\hat{j}_Z \equiv \hat{j} \cdot \vec{u}_R = (\hat{J} - \hat{L}) \cdot \vec{u}_R = \hat{J} \cdot \vec{u}_R \equiv \hat{J}_Z.$$

Le Hamiltonien dans le référentiel mobile BF s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_{B-C}} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_{A-BC} R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_{B-C} r^2} + V(\vec{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}}),$$

où \hat{L}^2 et \hat{j}^2 sont maintenant exprimés dans le référentiel BF :

$$\hat{j}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \sin \eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\hat{j}_Z^2}{\sin^2 \eta} \qquad \hat{j}_Z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \eta^2}.$$

\hat{L}^2 a une dépendance plus compliquée. On utilisera le fait que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{j}$ pour avoir finalement :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_{B-C}} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) + \frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2\mu_{A-BC} R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_{B-C} r^2} + V(\vec{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}}). \quad (2.18)$$

Bornes d'intégration

Si on utilise les coordonnées de Jacobi $\{R, r, \eta, \alpha, \beta, \gamma\}$ pour exprimer les vecteurs $\{\vec{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}}\}$ dans le référentiel mobile, l'intégration d'une fonction arbitraire $F(\vec{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}})$ s'effectue de la manière suivante :

$$\iint d\vec{R}^{\text{BF}} d\vec{r}^{\text{BF}} F = \int_0^\infty R^2 dR \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \eta d\eta \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin \beta d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma F.$$

Fonctions de base

On va maintenant utiliser les fonctions propres des opérateurs :

$$\hat{h}, \hat{j}^2, \hat{j}_Z (\equiv \hat{J}_Z), \hat{J}^2, \hat{J}_z$$

pour former les fonctions de base $\Phi_{vj\Omega}^{JME}(\hat{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}})$. L'opérateur \hat{h} est le Hamiltonien de la diatomique isolée défini en (2.6). Les solutions bien adaptées à l'ensemble des opérateurs $\{\hat{j}^2, \hat{j}_Z \equiv \hat{J}_Z, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ sont les harmoniques sphériques couplées :

$$\begin{aligned} Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) &= \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \sqrt{2\pi} Y_j^\Omega(\hat{r}^{\text{BF}}) \\ &= \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \sqrt{2\pi} Y_j^\Omega(\eta, 0). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Les fonctions normalisées de Wigner [103, 104] :

$$\tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma)$$

sont fonctions propres de $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_Z\}$ et les fonctions $Y_j^\Omega(\hat{r}^{\text{BF}})$ sont fonction propres de \hat{j}^2 . Les fonctions dans (2.19) sont orthonormées car d'après [103, 104] :

$$\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin\beta d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma D_{M_1\Omega_1}^{J_1*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{M_2\Omega_2}^{J_2}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{8\pi^2}{2J_1+1} \delta_{J_1J_2} \delta_{M_1M_2} \delta_{\Omega_1\Omega_2}$$

et :

$$\int_0^\pi \sin\eta d\eta Y_j^\Omega(\eta, 0) Y_{j'}^\Omega(\eta, 0) = \frac{1}{2\pi} \delta_{jj'}.$$

On peut remarquer que :

$$\sqrt{2\pi} Y_j^\Omega(\hat{r}^{\text{BF}}) = P_j^\Omega(\eta) e^{i\Omega\phi_r^{\text{BF}}},$$

où $P_j^\Omega(\eta)$ est un polynôme de Legendre associé (on utilisera cette notation, on ne doit cependant pas oublier que les polynômes de Legendre sont des fonctions de $\cos\eta$). Or $\phi_r^{\text{BF}} = 0$ dans le référentiel mobile, donc :

$$\sqrt{2\pi} Y_j^\Omega(\hat{r}^{\text{BF}}) = P_j^\Omega(\eta)$$

et donc :

$$Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) = \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) P_j^\Omega(\eta). \quad (2.20)$$

Les fonctions $Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}})$ vérifient donc :

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 Y_{j\Omega}^{JM} &= \hbar^2 J(J+1) Y_{j\Omega}^{JM} & \hat{J}_z Y_{j\Omega}^{JM} &= \hbar M Y_{j\Omega}^{JM} \\ \hat{j}^2 Y_{j\Omega}^{JM} &= \hbar^2 j(j+1) Y_{j\Omega}^{JM} & \hat{j}_Z Y_{j\Omega}^{JM} &= \hbar \Omega Y_{j\Omega}^{JM}. \end{aligned}$$

Les fonctions de base s'écrivent finalement :

$$\Phi_{vj\Omega}^{JME}(\hat{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}}) = \frac{1}{r} \chi_{vj}(r) Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}).$$

Elles sont fonctions propres des opérateurs $\{\hat{h}, \hat{j}^2, \hat{j}_Z \equiv \hat{J}_Z, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ avec les valeurs propres $\{\varepsilon_{vj}, \hbar^2 j(j+1), \hbar\Omega, \hbar^2 J(J+1), \hbar M\}$, mais elles ne sont pas des fonctions de parité bien définie comme on peut le voir dans l'annexe C.

Inversion et permutation

Inversion Les fonctions de parité bien définie sont données par :

$$\begin{aligned} Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) &= \sqrt{2\pi} Y_j^\Omega(\hat{r}^{\text{BF}}) N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) \\ &= P_j^\Omega(\eta) N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) \end{aligned} \quad (2.21)$$

où :

$$N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\Omega 0})}} \left[\tilde{D}_{M\Omega}^{J*} + \epsilon_i (-1)^{J+\Omega} \tilde{D}_{M-\Omega}^{J*} \right]$$

sont les fonctions de Wigner de parité bien définie C.9 (voir annexe C).

Permutation Si les deux atomes de la diatomique sont identiques, on doit avoir une symétrie de permutation P . On voit tout de suite que $P Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i} = (-1)^j Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i}$ dû à la présence de $Y_j^\Omega(\hat{r}^{\text{BF}})$. On notera ces fonctions $Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i\epsilon_p}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}})$. Ainsi les fonctions de base de parité définie s'écrivent :

$$\Phi_{vj\Omega}^{JME\epsilon_i}(\hat{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}}) = \frac{1}{r} \chi_{vj}(r) Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}),$$

et les fonctions de base de permutation définie :

$$\Phi_{vj\Omega}^{JME\epsilon_i\epsilon_p}(\hat{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}}) = \frac{1}{r} \chi_{vj}(r) Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i\epsilon_p}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}).$$

On oubliera volontairement les indices ϵ_i et ϵ_p .

Les ondes partielles $\psi_{vj\Omega}^{JME}(\vec{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}})$ sont maintenant développées sur ces fonctions de base :

$$\psi_{vj\Omega}^{JME}(\vec{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}}) = \frac{1}{R} \sum_{v''j''\Omega''} \Phi_{v''j''\Omega''}^{JME}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) F_{v''j''\Omega'',vj\Omega}^{JME}(R). \quad (2.22)$$

Cette relation peut s'exprimer de manière plus compacte. Si on définit ψ_{BF}^{JME} le vecteur ligne contenant les $\psi_{vj\Omega}^{JME}(\vec{R}^{\text{BF}}, \vec{r}^{\text{BF}})$, Φ_{BF}^{JME} le vecteur ligne contenant les fonctions de base $\Phi_{v''j''\Omega''}^{JME}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}})$ et la matrice $\mathbb{F}_{\text{BF}}^{JME}$ dont les éléments sont $F_{v''j''\Omega'',vj\Omega}^{JME}(R)$, on peut réécrire (2.22) de la façon suivante :

$$\psi_{\text{BF}}^{JME} = \frac{1}{R} \Phi_{\text{BF}}^{JME} \mathbb{F}_{\text{BF}}^{JME}.$$

Equations couplées

Dans le Hamiltonien (2.18), on peut réécrire :

$$\begin{aligned} (\hat{J} - \hat{j})^2 &= \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_Z\hat{j}_Z - 2\hat{J}_X\hat{j}_X - 2\hat{J}_Y\hat{j}_Y \\ &= \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_Z\hat{j}_Z - \hat{J}_+\hat{j}_- - \hat{J}_-\hat{j}_+. \end{aligned}$$

Les opérateurs \hat{J}_+ , \hat{J}_- , \hat{j}_+ , \hat{j}_- sont définis par :

$$\begin{aligned}\hat{J}_+ &= \hat{J}_X + i \hat{J}_Y & \hat{j}_+ &= \hat{j}_X + i \hat{j}_Y \\ \hat{J}_- &= \hat{J}_X - i \hat{J}_Y & \hat{j}_- &= \hat{j}_X - i \hat{j}_Y,\end{aligned}$$

et agissent sur $Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) = \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) P_j^\Omega(\eta)$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\hat{J}_+ \tilde{D}_{M\Omega}^{J*} &= \Lambda_-(J, \Omega) \tilde{D}_{M\Omega-1}^{J*} & \hat{j}_+ P_j^\Omega &= \Lambda_+(j, \Omega) P_j^{\Omega+1} \\ \hat{J}_- \tilde{D}_{M\Omega}^{J*} &= \Lambda_+(J, \Omega) \tilde{D}_{M\Omega+1}^{J*} & \hat{j}_- P_j^\Omega &= \Lambda_-(j, \Omega) P_j^{\Omega-1},\end{aligned}$$

avec

$$\Lambda_\pm(\mathcal{J}, \Omega) = [\mathcal{J}(\mathcal{J} + 1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2}.$$

On a donc :

$$\begin{aligned}\left(\hat{J} - \hat{j}\right)^2 Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) &= [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2] Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) \\ &- [\Lambda_-(J, \Omega) \Lambda_-(j, \Omega)] Y_{j\Omega-1}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) \\ &- [\Lambda_+(J, \Omega) \Lambda_+(j, \Omega)] Y_{j\Omega+1}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}).\end{aligned}$$

Si on utilise (2.22) dans (2.2) utilisant le Hamiltonien (2.18), si on multiplie par $[\Phi_{v'j'\Omega'}^{JME}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}})]^*$ et si on intègre sur toutes les coordonnées sauf R , on obtient le système d'équations couplées différentielles suivantes [105, 106, 107] :

$$\begin{aligned}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{d^2}{dR^2} + \varepsilon_{v'j'} - E\right] F_{v'j'\Omega', vjl}^{JME}(R) \\ + \sum_{v''j''\Omega''} \frac{1}{2\mu_{A-BC}} \frac{\hat{L}_{v'j'\Omega', v''j''\Omega''}^{2JME}}{R^2} F_{v''j''\Omega'', vjl}^{JME}(R) \\ + \sum_{v''j''\Omega''} \mathcal{U}_{v'j'\Omega', v''j''\Omega''}^{JME}(R) F_{v''j''\Omega'', vjl}^{JME}(R) = 0,\end{aligned}$$

avec :

$$\hat{L}_{v'j'\Omega', v''j''\Omega''}^{2JME} = \hbar^2 \mathcal{C}_{\Omega'\Omega''}^{Jj} \delta_{v'v''} \delta_{j'j''}$$

où :

$$\mathcal{C}_{\Omega'\Omega''}^{Jj} = \begin{cases} J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2 & \text{si } \Omega'' = \Omega' \\ -\Lambda_\pm(J, \Omega) \Lambda_\pm(j, \Omega) & \text{si } \Omega'' = \Omega' \pm 1 \\ 0 & \text{si } \Omega'' \neq \Omega', \Omega' \pm 1 \end{cases}$$

et :

$$\begin{aligned}\mathcal{U}_{v'j'\Omega', v''j''\Omega''}^{JME}(R) &= \langle \Phi_{v'j'\Omega'}^{JME} | U(R, r, \eta) | \Phi_{v''j''\Omega''}^{JME} \rangle_{\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}} \\ &= \mathcal{U}_{v'j', v''j''}^{\Omega''}(R) \delta_{\Omega'\Omega''},\end{aligned}$$

où :

$$\mathcal{U}_{v'j',v''j''}^{\Omega''}(R) = \left\langle \frac{1}{r} \chi_{v'j'}(r) P_{j'\Omega''}(\eta) \left| U(R, r, \eta) \right| \frac{1}{r} \chi_{v''j''}(r) P_{j''\Omega''}(\eta) \right\rangle_{r,\eta}$$

Les équations se réécrivent de manière simplifiée :

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{\mathcal{C}_{\Omega'\Omega'}^{Jj}}{R^2} + \varepsilon_{v'j'} - E \right] F_{v'j'\Omega',vjl}^{JME}(R) \\ & + \sum_{\Omega''=\Omega'\pm 1} \frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{\mathcal{C}_{\Omega'\Omega''}^{Jj}}{R^2} F_{v'j'\Omega'',vjl}^{JME}(R) \\ & + \sum_{v''j''} \mathcal{U}_{v'j',v''j''}^{\Omega'}(R) F_{v''j''\Omega',vjl}^{JME}(R) = 0. \end{aligned}$$

Comparé au formalisme dans le référentiel fixe, on remarque que les éléments de \hat{L}^2 sont maintenant plus compliqués et non diagonaux. Par contre, les éléments de $\mathcal{U}_{v'j',v''j''}^{\Omega'}(R)$ sont plus simples : ils sont diagonaux en Ω et ne dépendent pas de J . On peut donc les calculer une seule fois. De plus, le calcul de ces éléments ne nécessitent que des intégrales sur deux coordonnées (r, η) dans le référentiel mobile au lieu de cinq $(r, \theta_R^{\text{BF}}, \phi_R^{\text{BF}}, \theta_r^{\text{BF}}, \phi_r^{\text{BF}})$ dans le référentiel fixe. Le couplage $\hbar^2 \mathcal{C}_{\Omega'\Omega''}^{Jj}/2\mu_{A-BC}R^2$ provient de la rotation de l'axe atome-diatome lors de la collision : c'est le couplage *rotationnel* ou couplage de *Coriolis*.

Chapitre 3

Formalisme réactif des collisions atome-diatome

3.1 Introduction

Après avoir vu le formalisme inélastique des collisions, nous allons traiter maintenant des collisions réactives. Lors d'une collision réactive, à la différence d'une collision inélastique, il peut y avoir *réarrangement* des atomes, c'est-à-dire cassure d'une liaison puis formation d'une nouvelle liaison donc d'une nouvelle molécule. On définit un *arrangement* de la façon suivante :

$$A + BC(v_i, j_i, m_{j_i}) \rightarrow \begin{cases} A + BC(v_f, j_f, m_{j_f}) & \text{arrangement } A \\ B + CA(v_f, j_f, m_{j_f}) & \text{arrangement } B \\ C + AB(v_f, j_f, m_{j_f}) & \text{arrangement } C. \end{cases}$$

Pour trois atomes identiques, on distingue les collisions énergétiquement élastiques (non réactives et réactives) et les collisions énergétiquement inélastiques (non réactives et réactives). On voit que les trois nombres quantiques $\{v, j, m_j\}$ ne suffisent plus, il faut rajouter un quatrième nombre quantique que l'on notera λ ($\lambda = A, B$ ou C) qui précisera l'arrangement dans lequel on se trouve. Ainsi, la réaction indiquée ci-dessus est dans l'arrangement initial $\lambda_i = A$ et peut se retrouver dans l'arrangement final $\lambda_f = A$ (collision non-réactive mais qui peut être soit élastique, soit inélastique), ou dans l'arrangement final $\lambda_f = B$ ou $\lambda_f = C$ (collision réactive qui peut être soit énergétiquement élastique, soit énergétiquement inélastique). On comprend également la nécessité de prendre en compte les différents arrangements dans le développement de la fonction d'onde totale, car pour représenter correctement un processus pour lequel par exemple $\lambda_i = A$ et $\lambda_f = B$, on ne peut plus se contenter des seules fonctions de base de l'arrangement A , composées notamment des fonctions rovibrationnelles de la molécule BC , car ces fonctions sont très mal adaptées pour représenter la molécule AC de l'arrangement B (il faudrait alors inclure des états du continuum de la molécule BC).

Nous allons présenter dans ce chapitre le formalisme utilisé pour décrire de manière théorique les collisions binaires atome-diatome. Comme dans le chapitre 2, il s'agit

d'un formalisme quantique exact indépendant du temps. Nous utiliserons les coordonnées hypersphériques de Delves–Fock [108, 109, 110] et de Smith–Whitten [111, 112, 113, 114] et le formalisme des collisions réactives. Ce chapitre sera très largement inspiré des articles de Johnson [115, 116, 117], de Pack et Parker et al. [118, 64, 119, 120, 67] et de Launay et al. [121, 65, 122, 66, 123, 124].

3.2 Dynamique en coordonnées de Jacobi pondérées

Nous nous placerons ici dans le référentiel fixe SF. Nous allons reprendre les coordonnées de Jacobi sur la figure 3.1, introduire les coordonnées de Jacobi pondérées et nous allons voir qu'elles ne sont pas bien adaptées au formalisme réactif.

Coordonnées de Jacobi

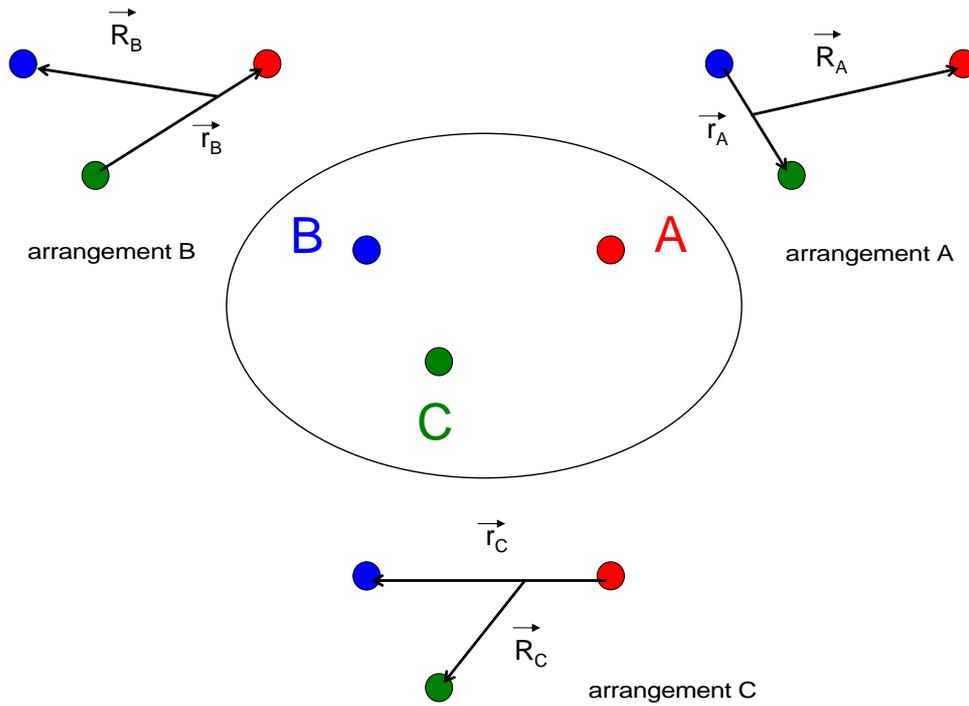


FIG. 3.1 – Vecteurs de Jacobi pour les trois arrangements possibles.

Dans ce chapitre, nous devons considérer les trois arrangements λ possibles. On peut généraliser la procédure du chapitre 2 pour trouver les vecteurs de Jacobi. Les vecteurs de Jacobi d'un arrangement λ sont donnés de manière générale par :

$$\vec{R}_G = \frac{1}{M} \sum_{\lambda} m_{\lambda} \vec{x}_{\lambda} \quad \vec{R}_{\lambda} = \vec{x}_{\lambda} - \frac{m_{\lambda+1} \vec{x}_{\lambda+1} + m_{\lambda+2} \vec{x}_{\lambda+2}}{m_{\lambda+1} + m_{\lambda+2}} \quad \vec{r}_{\lambda} = \vec{x}_{\lambda+2} - \vec{x}_{\lambda+1},$$

décrivant les positions des particules fictives de masses :

$$M = \sum_{\lambda} m_{\lambda} \quad \mu_{\lambda-\lambda+1 \lambda+2} = \frac{m_{\lambda}(m_{\lambda+1} + m_{\lambda+2})}{m_{\lambda} + m_{\lambda+1} + m_{\lambda+2}} \quad \mu_{\lambda-\lambda+1} = \frac{m_{\lambda}m_{\lambda+1}}{m_{\lambda} + m_{\lambda+1}}$$

où $\lambda, \lambda + 1, \lambda + 2$ sont les permutations cycliques correspondantes des atomes A, B, C (par exemple, si $\lambda = A, \lambda + 1 = B$ et $\lambda + 2 = C$, si $\lambda = B, \lambda + 1 = C$ et $\lambda + 2 = A$, et enfin si $\lambda = C, \lambda + 1 = A$ et $\lambda + 2 = B$).

De manière explicite, on a pour le centre de masse :

$$\vec{R}_G = \frac{m_A \vec{x}_A + m_B \vec{x}_B + m_C \vec{x}_C}{m_A + m_B + m_C} \quad M = m_A + m_B + m_C.$$

Pour l'arrangement A , on a :

$$\begin{aligned} \vec{R}_A &= \vec{x}_A - \frac{m_B \vec{x}_B + m_C \vec{x}_C}{m_B + m_C} & \mu_{A-BC} &= \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \\ \vec{r}_A &= \vec{x}_C - \vec{x}_B & \mu_{B-C} &= \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}, \end{aligned}$$

pour l'arrangement B , on a :

$$\begin{aligned} \vec{R}_B &= \vec{x}_B - \frac{m_C \vec{x}_C + m_A \vec{x}_A}{m_C + m_A} & \mu_{B-CA} &= \frac{m_B(m_C + m_A)}{m_A + m_B + m_C} \\ \vec{r}_B &= \vec{x}_A - \vec{x}_C & \mu_{C-A} &= \frac{m_C m_A}{m_C + m_A}, \end{aligned}$$

et pour l'arrangement C , on a :

$$\begin{aligned} \vec{R}_C &= \vec{x}_C - \frac{m_A \vec{x}_A + m_B \vec{x}_B}{m_A + m_B} & \mu_{C-AB} &= \frac{m_C(m_A + m_B)}{m_A + m_B + m_C} \\ \vec{r}_C &= \vec{x}_B - \vec{x}_A & \mu_{A-B} &= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \end{aligned}$$

De manière générale, les impulsions de Jacobi associées aux particules fictives pour l'arrangement λ sont :

$$\vec{P}_G = M \dot{\vec{R}}_G \quad \vec{P}_{\lambda} = \mu_{\lambda-\lambda+1 \lambda+2} \dot{\vec{R}} \quad \vec{p}_{\lambda} = \mu_{\lambda+1-\lambda+2} \dot{\vec{r}}$$

et les moments cinétiques de Jacobi sont donnés par :

$$\vec{L}_G = \vec{R}_G \times \vec{P}_G \quad \vec{L}_{\lambda} = \vec{R}_{\lambda} \times \vec{P}_{\lambda} \quad \vec{j}_{\lambda} = \vec{r}_{\lambda} \times \vec{p}_{\lambda},$$

où \vec{L}_{λ} est le moment cinétique orbital et \vec{j}_{λ} est le moment cinétique rotationnel de l'arrangement λ .

L'expression du Hamiltonien en coordonnées de Jacobi pour l'arrangement λ dans la représentation $\{ | \vec{R}_{\lambda} \rangle \otimes | \vec{r}_{\lambda} \rangle \}$ est donnée par :

$$\hat{H}_{\lambda} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\lambda-\lambda+1 \lambda+2}} \nabla_{\vec{R}_{\lambda}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\lambda+1-\lambda+2}} \nabla_{\vec{r}_{\lambda}}^2 + V(\vec{R}_{\lambda}, \vec{r}_{\lambda}).$$

Pour un arrangement donné λ , on voit que l'on obtient deux coefficients différents devant l'opérateur $\nabla_{\vec{R}_\lambda}^2$ et $\nabla_{\vec{r}_\lambda}^2$, ce qui est gênant pour généraliser l'étude. Dans ce formalisme, on décrit donc le mouvement de deux particules fictives de masses différentes par deux vecteurs à trois dimensions. On va procéder à un changement de variables pour lequel on étudiera le mouvement d'une seule et unique particule fictive de masse réduite donnée et décrite par un vecteur généralisé à six dimensions. Ainsi, on obtiendra une expression théorique du Hamiltonien beaucoup plus symétrique.

Coordonnées de Jacobi pondérées

Définissons les coordonnées de Jacobi pondérées de la manière suivante :

$$\vec{\tilde{R}}_\lambda = d_\lambda \vec{R}_\lambda \qquad \vec{\tilde{r}}_\lambda = d_\lambda^{-1} \vec{r}_\lambda,$$

où d_λ est un facteur de pondération. L'expression de l'énergie cinétique (pour l'arrangement A par exemple) s'écrit :

$$\hat{T}_A = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} d_A^2 \nabla_{\vec{\tilde{R}}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{B-C}} d_A^{-2} \nabla_{\vec{\tilde{r}}_A}^2$$

et on souhaite qu'il prenne la forme générale :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla_{\vec{\tilde{R}}_A}^2 + \nabla_{\vec{\tilde{r}}_A}^2 \right).$$

En identifiant , on obtient :

$$\mu = \mu_{A-BC} d_A^{-2} \qquad \mu = \mu_{B-C} d_A^2$$

d'où :

$$\mu = (\mu_{A-BC} \mu_{B-C})^{1/2} = \left(\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right)^{1/2}$$

$$d_A = \left(\frac{\mu_{A-BC}}{\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{\mu_{A-BC}}{\mu_{B-C}} \right)^{1/4}.$$

On déduit de même les coefficients d_B et d_C en partant des deux autres arrangements.

On trouve de manière générale :

$$d_\lambda = \left[\frac{m_\lambda}{\mu} \left(1 - \frac{m_\lambda}{M} \right) \right]^{1/2} \qquad \mu = \left(\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right)^{1/2}.$$

Il faut donc considérer les deux vecteurs pondérés à trois dimensions comme une seule entité, c'est-à-dire comme un vecteur généralisé à six dimensions qui décrit une seule super-particule fictive de masse réduite μ . On pourrait d'ailleurs adopter la notation suivante pour insister sur le fait que l'on commence déjà à symétriser le problème :

$$\vec{\tilde{R}}_\lambda = \left(\vec{\tilde{R}}_\lambda, \vec{\tilde{r}}_\lambda \right) = \left(\tilde{R}_{\lambda_x}, \tilde{R}_{\lambda_y}, \tilde{R}_{\lambda_z}, \tilde{r}_{\lambda_x}, \tilde{r}_{\lambda_y}, \tilde{r}_{\lambda_z} \right).$$

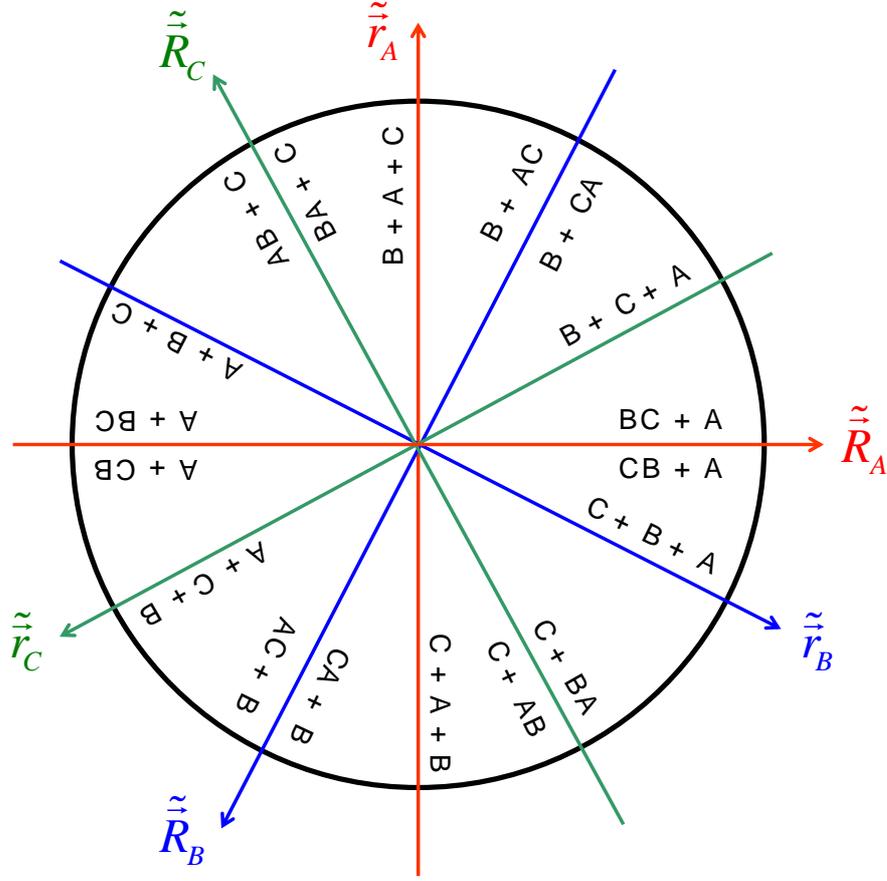


FIG. 3.2 – Angles de rotation cinématique pour les différents arrangements pour une configuration triatomique linéaire.

Rotation cinématique

Si on exprime $\{\tilde{R}_B, \tilde{r}_B\}$ en fonction de $\{\tilde{R}_A, \tilde{r}_A\}$, on peut montrer que :

$$\begin{pmatrix} \tilde{R}_B \\ \tilde{r}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\left[\frac{m_A m_B}{(m_A+m_C)(m_B+m_C)}\right]^{1/2} & -\left[\frac{m_C(m_A+m_B+m_C)}{(m_A+m_C)(m_B+m_C)}\right]^{1/2} \\ \left[\frac{m_C(m_A+m_B+m_C)}{(m_A+m_C)(m_B+m_C)}\right]^{1/2} & -\left[\frac{m_A m_B}{(m_A+m_C)(m_B+m_C)}\right]^{1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{R}_A \\ \tilde{r}_A \end{pmatrix}$$

ou de manière plus condensée :

$$\begin{pmatrix} \tilde{R}_B \\ \tilde{r}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \Phi_{A \rightarrow B} & \sin \Phi_{A \rightarrow B} \\ -\sin \Phi_{A \rightarrow B} & \cos \Phi_{A \rightarrow B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{R}_A \\ \tilde{r}_A \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

où l'angle $\Phi_{A \rightarrow B}$ qui varie entre π et $3\pi/2$ est donné par $\tan \Phi_{A \rightarrow B} = m_C/\mu$. La transformation (3.1) est une rotation dans un espace à six dimensions que l'on appelle *rotation cinématique* [111]. On peut se convaincre de la relation (3.1) sur la

figure 3.2, où $\tilde{\vec{R}}_B$ est bien une combinaison linéaire de $\tilde{\vec{R}}_A$ et $\tilde{\vec{r}}_A$.

De manière générale, on a :

$$\vec{\mathcal{R}}_{\lambda+1} = \mathbb{T}(\Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1}) \vec{\mathcal{R}}_{\lambda}$$

soit :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda+1} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda+1} \end{pmatrix} &= \mathbb{T}(\Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1}) \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} & \sin \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} \\ -\sin \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} & \cos \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.2)$$

où :

$$\tan \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} = m_{\lambda+2}/\mu \quad \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} \in [\pi, 3\pi/2].$$

Les angles $\Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1}$ sont reportés sur la figure 3.3. La rotation cinématique inverse s'utilise avec l'angle $\Phi_{\lambda+1 \rightarrow \lambda} = -\Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1}$:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda} \end{pmatrix} &= \mathbb{T}(\Phi_{\lambda+1 \rightarrow \lambda}) \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda+1} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda+1} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} & -\sin \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} \\ \sin \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} & \cos \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda+1} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda+1} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.3)$$

La somme des angles cinématiques vaut :

$$\Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} + \Phi_{\lambda+1 \rightarrow \lambda+2} + \Phi_{\lambda+2 \rightarrow \lambda} = 4\pi. \quad (3.4)$$

Grâce à la forme (3.2), on remarque tout de suite une propriété intéressante sur laquelle nous reviendrons plus tard :

$$(\tilde{\vec{R}}_{\lambda+1})^2 + (\tilde{\vec{r}}_{\lambda+1})^2 = (\tilde{\vec{R}}_{\lambda})^2 + (\tilde{\vec{r}}_{\lambda})^2 \quad \forall \lambda, \quad (3.5)$$

car la matrice de rotation cinématique est unitaire et donc la norme est conservée. Cette norme est une quantité invariante quel que soit l'arrangement choisi.

Dans le cas où trois atomes sont identiques, les trois masses sont les mêmes et donc :

$$\mu = \frac{m}{\sqrt{3}} \quad d_{\lambda} = d = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} = 1.07457.$$

Les coordonnées de Jacobi pondérées diffèrent donc très peu des coordonnées de Jacobi. De plus, les angles cinématiques sont égaux :

$$\begin{aligned} \Phi_{\lambda \rightarrow \lambda+1} &= \Phi_{\lambda+1 \rightarrow \lambda+2} = \Phi_{\lambda+2 \rightarrow \lambda} \\ &= \arctan\left(\frac{m}{\mu}\right) = \arctan(\sqrt{3}) = \frac{4\pi}{3}. \end{aligned}$$

Les seules coordonnées de Jacobi que nous utiliserons désormais dans ce chapitre seront les *coordonnées de Jacobi pondérées*. On oubliera volontairement les tildes sur les vecteurs pour ne pas alourdir les notations.

Hamiltonien

On a choisi la pondération de telle sorte que le Hamiltonien s'écrive d'une manière générale, quel que soit l'arrangement :

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla_{\vec{R}_\lambda}^2 + \nabla_{\vec{r}_\lambda}^2 \right) + V(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda). \quad (3.6)$$

Si on pose :

$$\nabla_{\vec{R}_\lambda}^2 \equiv \nabla_{\vec{R}_\lambda}^2 + \nabla_{\vec{r}_\lambda}^2,$$

on peut réécrire (3.6) de manière plus compacte :

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}_\lambda}^2 + V(\vec{R}_\lambda).$$

Cette interprétation est plus judicieuse car elle souligne le fait que l'on décrit plus une super-particule fictive de même masse μ par un vecteur à six dimensions plutôt que deux particules fictives de masses différentes par deux vecteurs différents. C'est ainsi qu'il faut interpréter la pondération des coordonnées de Jacobi.

Si on exprime (3.6) en coordonnées sphériques dans le référentiel fixe :

$$\vec{R}_\lambda^{\text{SF}} = \left\{ R_\lambda, \hat{R}_\lambda^{\text{SF}} = (\theta_{R_\lambda}^{\text{SF}}, \phi_{R_\lambda}^{\text{SF}}) \right\} \quad \vec{r}_\lambda^{\text{SF}} = \left\{ r_\lambda, \hat{r}_\lambda^{\text{SF}} = (\theta_{r_\lambda}^{\text{SF}}, \phi_{r_\lambda}^{\text{SF}}) \right\},$$

on obtient :

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} R_\lambda + \frac{1}{r_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} r_\lambda \right) + \frac{\hat{L}_\lambda^2}{2\mu R_\lambda} + \frac{\hat{j}_\lambda^2}{2\mu r_\lambda} + V(\vec{R}_\lambda^{\text{SF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{SF}}),$$

avec :

$$\hat{L}_\lambda^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta_{R_\lambda}^{\text{SF}}} \frac{\partial}{\partial \theta_{R_\lambda}^{\text{SF}}} \sin \theta_{R_\lambda}^{\text{SF}} \frac{\partial}{\partial \theta_{R_\lambda}^{\text{SF}}} + \frac{\hat{L}_{z_\lambda}^2}{\sin^2(\theta_{R_\lambda}^{\text{SF}})} \quad \hat{L}_{z_\lambda}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi_{R_\lambda}^{\text{SF} 2}},$$

et :

$$\hat{j}_\lambda^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta_{r_\lambda}^{\text{SF}}} \frac{\partial}{\partial \theta_{r_\lambda}^{\text{SF}}} \sin \theta_{r_\lambda}^{\text{SF}} \frac{\partial}{\partial \theta_{r_\lambda}^{\text{SF}}} + \frac{\hat{j}_{z_\lambda}^2}{\sin^2(\theta_{r_\lambda}^{\text{SF}})} \quad \hat{j}_{z_\lambda}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi_{r_\lambda}^{\text{SF} 2}}.$$

Fonctions de base

On va utiliser les fonctions propres des opérateurs :

$$\hat{h}_\lambda, \hat{L}_\lambda^2, \hat{j}_\lambda^2, \hat{J}_\lambda^2, \hat{J}_{z_\lambda}$$

pour former les fonctions de base $\Phi_{\lambda v j l}^{JME}(\hat{R}_\lambda^{\text{SF}}, \hat{r}_\lambda^{\text{SF}})$, \hat{h}_λ étant le Hamiltonien de la diatomique isolée de l'arrangement λ . On obtient les fonctions de base :

$$\Phi_{\lambda v j l}^{JME}(\hat{R}_\lambda^{\text{SF}}, \hat{r}_\lambda^{\text{SF}}) = \frac{1}{r_\lambda} \chi_{\lambda v j}(r_\lambda) Y_{j l}^{JM}(\hat{R}_\lambda^{\text{SF}}, \hat{r}_\lambda^{\text{SF}}),$$

qui sont fonctions propres de $\{\hat{h}_\lambda, \hat{L}_\lambda^2, \hat{j}_\lambda^2, \hat{J}_\lambda^2, \hat{J}_{z_\lambda}\}$ avec les valeurs propres $\{\varepsilon_{\lambda v j}, \hbar^2 l(l+1), \hbar^2 j(j+1), \hbar^2 J(J+1), \hbar M\}$ et où $Y_{jl}^{JM}(\hat{R}_\lambda^{\text{SF}}, \hat{r}_\lambda^{\text{SF}})$ sont les harmoniques sphériques couplées de l'arrangement λ . On développe la fonction d'onde totale de la manière suivante en prenant en compte tous les arrangements possibles dans le développement :

$$\psi_{\lambda v j l}^{JME}(\vec{R}_\lambda^{\text{SF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{SF}}) = \sum_{\lambda'' v'' j'' l''} \frac{1}{R_{\lambda''}} \Phi_{\lambda'' v'' j'' l''}^{JME}(\hat{R}_{\lambda''}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda''}^{\text{SF}}) F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda''}). \quad (3.7)$$

Equations couplées

On obtient les équations couplées suivantes [125] :

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR_{\lambda'}^2} + \frac{\hbar^2 l'(l'+1)}{2\mu R_{\lambda'}^2} + \varepsilon_{\lambda' v' j'} - E \right] F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda'}) \\ + \sum_{v'' j'' l''} \mathcal{U}_{v' j' l', v'' j'' l''}^{JME \lambda'}(R_{\lambda'}) F_{\lambda' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda'}) \\ + \sum_{\lambda'' \neq \lambda'} \sum_{v'' j'' l''} \mathcal{W}_{\lambda' v' j' l', \lambda'' v'' j'' l''}^{JME} F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda'}) = 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

où les éléments de matrice de couplage sont :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{v' j' l', v'' j'' l''}^{JME \lambda'}(R_{\lambda'}) &= \langle \Phi_{\lambda' v' j' l'}^{JME} | U | \Phi_{\lambda' v'' j'' l''}^{JME} \rangle_{\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}}} \\ &= \iint d\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}} d\vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}} \Phi_{\lambda' v' j' l'}^{JME}(\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}}) U(\vec{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}}) \Phi_{\lambda' v'' j'' l''}^{JME}(\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}}) \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{\lambda' v' j' l', \lambda'' v'' j'' l''}^{JME} F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda'}) &= \\ R_{\lambda'} \left\langle \Phi_{\lambda' v' j' l'}^{JM}(\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}}) \right| \\ (H - E) \left| \frac{1}{R_{\lambda''}} \Phi_{\lambda'' v'' j'' l''}^{JME}(\hat{R}_{\lambda''}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda''}^{\text{SF}}) F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda''}) \right\rangle_{\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}}} \\ &= R_{\lambda'} \iint d\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}} d\vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}} \Phi_{\lambda' v' j' l'}^{JME}(\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}}) (H - E) \\ &\quad \frac{1}{R_{\lambda''}} \Phi_{\lambda'' v'' j'' l''}^{JME}(\hat{R}_{\lambda''}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda''}^{\text{SF}}) F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda''}). \end{aligned}$$

Ici, le système d'équations couplées est du type intégro-différentiel et non du type différentiel. Le terme $\mathcal{W}_{\lambda' v' j' l', \lambda'' v'' j'' l''}^{JME} F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda'})$ est un terme non local et son évaluation est très difficile car, bien que $R_{\lambda'}$ soit fixe, $\vec{R}_{\lambda''}$ ne l'est pas et a une dépendance compliquée en $\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda'}^{\text{SF}}$ (variables d'intégration). Tout ceci provient du fait que les fonctions de base de l'arrangement λ' ne sont pas adaptées aux arrangements $\lambda'' \neq \lambda'$. Les coordonnées de Jacobi pondérées ne sont donc pas adaptées au formalisme réactif. Nous allons introduire d'autres coordonnées, beaucoup mieux adaptées à ce formalisme.

3.3 Dynamique en coordonnées de Delves–Fock

3.3.1 Dans le référentiel fixe Gxyz

Coordonnées

Pour un arrangement λ , on définit :

$$\begin{aligned} \rho &= (R_\lambda^2 + r_\lambda^2)^{1/2} & r_\lambda &= \rho \sin \omega_\lambda \\ \omega_\lambda &= \arctan \left(\frac{r_\lambda}{R_\lambda} \right) & R_\lambda &= \rho \cos \omega_\lambda, \end{aligned} \quad (3.9)$$

où $\rho \in [0; +\infty]$ et $\omega_\lambda \in [0; \pi/2]$. Les coordonnées de Delves–Fock [108, 109, 110] dans le référentiel fixe SF sont données par :

$$\rho, \hat{\rho}_\lambda^{\text{SF}} \equiv \omega_\lambda, \theta_{R_\lambda}^{\text{SF}}, \phi_{R_\lambda}^{\text{SF}}, \theta_{r_\lambda}^{\text{SF}}, \phi_{r_\lambda}^{\text{SF}} \equiv \omega_\lambda, \hat{R}_\lambda^{\text{SF}}, \hat{r}_\lambda^{\text{SF}}$$

où le rayon ρ est appelé *rayon hypersphérique* ou *hyperrayon*. C'est la quantité invariante définie en (3.5). $\hat{\rho}_\lambda^{\text{SF}}$ désigne les cinq *angles hypersphériques* ou *hyperangles* dans le référentiel fixe. Contrairement à ρ , les hyperangles dépendent de l'arrangement λ .

Hamiltonien

Si on utilise les coordonnées de Delves–Fock dans le référentiel fixe pour décrire les vecteurs $\{\vec{R}_\lambda^{\text{SF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{SF}}\}$, le Hamiltonien est donné par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{\hat{\Lambda}^2(\hat{\rho}_\lambda^{\text{SF}})}{2\mu\rho^2} + V(\rho, \hat{\rho}_\lambda^{\text{SF}}) \quad (3.10)$$

où $\hat{\Lambda}^2(\hat{\rho}_\lambda^{\text{SF}})$ est un opérateur différentiel du second ordre appelé carré du *grand moment angulaire* [112] dont la forme analytique dépend du choix des hyperangles. Ses fonctions propres sont appelées *harmoniques hypersphériques*. Elles généralisent les harmoniques sphériques dans l'espace usuel à trois dimensions. Cet opérateur commute avec \hat{J}^2 et \hat{J}_z . Dans ce système de coordonnées, le carré du grand moment angulaire s'exprime par :

$$\hat{\Lambda}^2(\hat{\rho}_\lambda^{\text{SF}}) = -\frac{\hbar^2}{\sin^2(2\omega_\lambda)} \frac{\partial}{\partial\omega_\lambda} \sin^2(2\omega_\lambda) \frac{\partial}{\partial\omega_\lambda} + \frac{\hat{L}_\lambda^2}{\cos^2 \omega_\lambda} + \frac{\hat{j}_\lambda^2}{\sin^2 \omega_\lambda}$$

où \hat{L}_λ^2 et \hat{j}_λ^2 sont exprimés dans le référentiel fixe SF.

Bornes d'intégration

Si on utilise les coordonnées de Delves–Fock $\{\rho, \hat{\rho}_\lambda^{\text{SF}}\}$ pour exprimer les vecteurs $\{\vec{R}_\lambda^{\text{SF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{SF}}\}$ dans le référentiel fixe, l'intégration d'une fonction arbitraire $F(\vec{R}_\lambda^{\text{SF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{SF}})$

s'effectue de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
\iint d\vec{R}_\lambda^{\text{SF}} d\vec{r}_\lambda^{\text{SF}} F &= \frac{1}{4} \int_0^\infty \rho^5 d\rho \int_0^{\pi/2} \sin^2(2\omega_\lambda) d\omega_\lambda \int d\hat{R}_\lambda^{\text{SF}} \int d\hat{r}_\lambda^{\text{SF}} F \\
&= \frac{1}{4} \int_0^\infty \rho^5 d\rho \int_0^{\pi/2} \sin^2(2\omega_\lambda) d\omega_\lambda \\
&\quad \int_0^\pi \sin \theta_{R_\lambda}^{\text{SF}} d\theta_{R_\lambda}^{\text{SF}} \int_0^{2\pi} d\phi_{R_\lambda}^{\text{SF}} \int_0^\pi \sin \theta_{r_\lambda}^{\text{SF}} d\theta_{r_\lambda}^{\text{SF}} \int_0^{2\pi} d\phi_{r_\lambda}^{\text{SF}} F.
\end{aligned}$$

Fonctions de base

Les fonctions de base à ρ fixé sont données par :

$$\Phi_{\lambda v j l}^{JME}(\rho; \hat{\rho}_\lambda^{\text{SF}}) = \frac{2 \chi_{\lambda v j}(\rho; \omega_\lambda)}{\sin 2\omega_\lambda} Y_{j l}^{JM}(\hat{R}_\lambda^{\text{SF}}, \hat{r}_\lambda^{\text{SF}})$$

La fonction $\chi_{\lambda v j}(\rho; \omega_\lambda)$ est solution de l'équation :

$$\left\{ \frac{1}{2\mu\rho^2} \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{d\omega_\lambda^2} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{\sin^2 \omega_\lambda} \right) + v(\rho; \omega_\lambda) \right\} \chi_{\lambda v j}(\rho; \omega_\lambda) = \varepsilon_{\lambda v j}(\rho) \chi_{\lambda v j}(\rho; \omega_\lambda),$$

où $v(\rho; \omega_\lambda)$ est l'énergie potentielle de la diatomique $v(r_\lambda)$ exprimée en coordonnée hypersphérique. $\chi_{\lambda v j}(\rho; \omega_\lambda)$ caractérise ainsi l'état vibrationnel de la diatomique en coordonnées hypersphériques pour un état rotationnel donné. L'énergie rovibrationnelle hypersphérique $\varepsilon_{\lambda v j}(\rho)$ n'est pas égale à l'énergie rovibrationnelle de la diatomique $\varepsilon_{\lambda v j}$ car le potentiel $v(\rho; \omega_\lambda)$ pour un ρ fixé ne correspond pas exactement au potentiel $v(r_\lambda)$. Le développement de l'onde partielle est donné par :

$$\psi_{\lambda v j l}^{JME} = \frac{2}{\rho^{5/2}} \sum_{\lambda'' v'' j'' l''} \frac{\chi_{\lambda'' v'' j''}(\rho; \omega_{\lambda''})}{\sin 2\omega_{\lambda''}} Y_{j'' l''}^{JM}(\hat{R}_{\lambda''}^{\text{SF}}, \hat{r}_{\lambda''}^{\text{SF}}) F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME (1,2)}(\rho).$$

3.3.2 Dans le référentiel mobile BF_λ

Il existe maintenant plusieurs référentiels mobiles adaptés à un arrangement donné. On notera BF_λ le référentiel mobile de Jacobi dont l'axe GZ s'oriente comme le vecteur \vec{R}_λ et dont le plan GXZ contient le vecteur \vec{r}_λ . On notera $\alpha_\lambda, \beta_\lambda, \gamma_\lambda$ les trois angles d'Euler orientant le référentiel BF_λ par rapport au référentiel SF.

Coordonnées

Les coordonnées de Delves–Fock dans le référentiel mobile BF_λ sont données par :

$$\rho, \hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}} \equiv \omega_\lambda, \eta_\lambda, \alpha_\lambda, \beta_\lambda, \gamma_\lambda$$

L'angle η_λ correspond à l'angle η défini par (2.14) pour l'arrangement λ :

$$\eta_\lambda = \arccos \left(\frac{\vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda}{R_\lambda r_\lambda} \right).$$

Les angles d'Euler définis par (2.17) s'écrivent pour l'arrangement λ :

$$\alpha_\lambda = \phi_{R_\lambda}^{\text{SF}} \quad \beta_\lambda = \theta_{R_\lambda}^{\text{SF}} \quad \gamma_\lambda = \varphi_\lambda. \quad (3.11)$$

Hamiltonien

Si on utilise les coordonnées de Delves–Fock dans le référentiel mobile pour décrire les vecteurs $\{\vec{R}_\lambda^{\text{BF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{BF}}\}$, le Hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{\hat{\Lambda}^2(\hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}})}{2\mu\rho^2} + V(\rho, \omega_\lambda, \eta_\lambda). \quad (3.12)$$

L'expression du carré du grand moment angulaire est donné par :

$$\hat{\Lambda}^2(\hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}}) = -\frac{\hbar^2}{\sin^2(2\omega_\lambda)} \frac{\partial}{\partial\omega_\lambda} \sin^2(2\omega_\lambda) \frac{\partial}{\partial\omega_\lambda} + \frac{\hat{L}_\lambda^2}{\cos^2\omega_\lambda} + \frac{\hat{j}_\lambda^2}{\sin^2\omega_\lambda},$$

où cette fois \hat{L}_λ^2 et \hat{j}_λ^2 sont exprimés dans le référentiel BF_λ .

Bornes d'intégration

Si on utilise les coordonnées de Delves–Fock $\{\rho, \hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}}\}$ pour exprimer les vecteurs $\{\vec{R}_\lambda^{\text{BF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{BF}}\}$ dans le référentiel mobile, l'intégration d'une fonction arbitraire $F(\vec{R}_\lambda^{\text{BF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{BF}})$ s'effectue de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \iint d\vec{R}_\lambda^{\text{BF}} d\vec{r}_\lambda^{\text{BF}} F &= \frac{1}{4} \int_0^\infty \rho^5 d\rho \int_0^{\pi/2} \sin^2(2\omega_\lambda) d\omega_\lambda \int d\hat{R}_\lambda^{\text{BF}} \int d\hat{r}_\lambda^{\text{BF}} F \\ &= \frac{1}{4} \int_0^\infty \rho^5 d\rho \int_0^{\pi/2} \sin^2(2\omega_\lambda) d\omega_\lambda \\ &\quad \int_0^\pi \sin\eta_\lambda d\eta_\lambda \int_0^{2\pi} d\alpha_\lambda \int_0^\pi \sin\beta_\lambda d\beta_\lambda \int_0^{2\pi} d\gamma_\lambda F. \end{aligned}$$

Fonctions de base

Les fonctions de base à ρ fixé sont données par :

$$\Phi_{\lambda v j \Omega_\lambda}^{JME}(\rho; \hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}}) = \frac{2 \chi_{\lambda v j}(\rho; \omega_\lambda)}{\sin 2\omega_\lambda} Y_{j \Omega_\lambda}^{JM}(\hat{R}_\lambda^{\text{BF}}, \hat{r}_\lambda^{\text{BF}}),$$

avec :

$$Y_{j \Omega_\lambda}^{JM}(\hat{R}_\lambda^{\text{BF}}, \hat{r}_\lambda^{\text{BF}}) = \tilde{D}_{M \Omega_\lambda}^{J*}(\alpha_\lambda, \beta_\lambda, \gamma_\lambda) P_j^{\Omega_\lambda}(\eta_\lambda).$$

et où Ω_λ est la projection de \hat{J} sur le vecteur de Jacobi \vec{R}_λ (axe GZ_λ). Le développement de l'onde partielle est donné par :

$$\psi_{\lambda v j l}^{JME} = \frac{2}{\rho^{5/2}} \sum_{\lambda'' v'' j'' \Omega_{\lambda''}} \frac{\chi_{\lambda'' v'' j''}(\rho; \omega_{\lambda''})}{\sin 2\omega_{\lambda''}} Y_{j'' \Omega_{\lambda''}}^{JM}(\hat{R}_{\lambda''}^{\text{BF}}, \hat{r}_{\lambda''}^{\text{BF}}) F_{\lambda'' v'' j'' \Omega_{\lambda''}, \lambda v j l}^{JME(1,2)}(\rho).$$

3.4 Dynamique en coordonnées de Smith–Whitten

Les coordonnées de Smith–Whitten [111, 112, 113, 114] sont automatiquement définies dans le référentiel mobile BF. Elles sont plus subtiles que les précédentes coordonnées. Elles font intervenir notamment la notion importante de rotation cinématique et s’ajustent aux axes principaux d’inertie du système triatomique pour chaque configuration.

Coordonnées

On cherche à créer deux vecteurs [64], tel que :

$$\begin{pmatrix} \vec{Q} \\ \vec{q} \end{pmatrix} = \mathbb{T}(\phi_\lambda) \begin{pmatrix} \vec{R}_\lambda \\ \vec{r}_\lambda \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

où \mathbb{T} est défini par (3.2). L’angle cinématique ϕ_λ devient ici une variable continue à part entière (voir figure 3.3). L’angle ϕ_λ peut varier de 0 à 2π . On définit un angle ϕ_i où l’indice $i = A, B, C$ précise son origine, c’est-à-dire à partir de quel vecteur \vec{R}_i il est compté. Dans notre étude on considérera que l’arrangement initial est l’arrangement A . Donc $\phi_i = \phi_A$. Si on utilise un autre arrangement $\lambda \neq i$, on a la relation suivante qui lie ϕ_λ à ϕ_i :

$$\phi_\lambda = \phi_i - \Phi_{i \rightarrow \lambda}. \quad (3.14)$$

De manière plus explicite, on peut choisir trois différents sets de Jacobi pour une même configuration spatiale des trois atomes. Si on convient que l’arrangement initial est l’arrangement A et si on part de ce set de Jacobi, les deux vecteurs \vec{Q} et \vec{q} sont trouvés grâce à la relation :

$$\begin{pmatrix} \vec{Q} \\ \vec{q} \end{pmatrix} = \mathbb{T}(\phi_A) \begin{pmatrix} \vec{R}_A \\ \vec{r}_A \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Pour trouver les deux vecteurs \vec{Q} et \vec{q} , si on utilise le set B de Jacobi, on a :

$$\begin{pmatrix} \vec{Q} \\ \vec{q} \end{pmatrix} = \mathbb{T}(\phi_B) \begin{pmatrix} \vec{R}_B \\ \vec{r}_B \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

On doit utiliser un angle ϕ_B défini par (3.14) pour reproduire l’angle ϕ_A du set A de Jacobi :

$$\phi_B = \phi_A - \Phi_{A \rightarrow B} = \phi_A - 4\pi/3.$$

De même, si on utilise le set C de Jacobi, on a :

$$\begin{pmatrix} \vec{Q} \\ \vec{q} \end{pmatrix} = \mathbb{T}(\phi_C) \begin{pmatrix} \vec{R}_C \\ \vec{r}_C \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

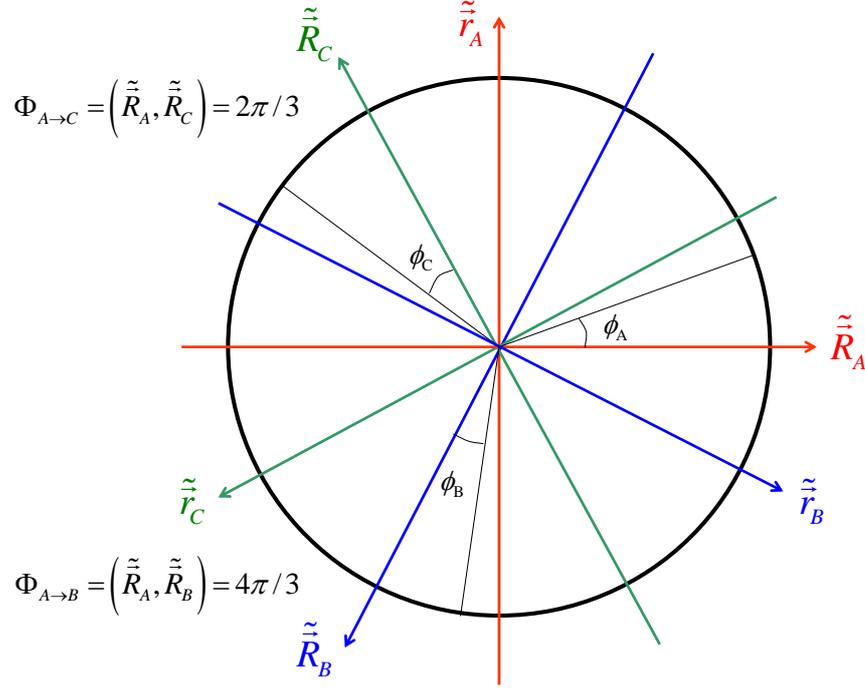


FIG. 3.3 – Angles de rotations cinématiques variables pour une configuration triato-
linéaire.

et on doit utiliser un angle ϕ_C défini par (3.14) pour reproduire l'angle ϕ_A du set A de Jacobi :

$$\phi_C = \phi_A - \Phi_{A \rightarrow C} = \phi_A - 8\pi/3 = \phi_A - 2\pi/3.$$

Pour vérifier la relation (3.14), on part de l'arrangement B par exemple. On a d'après (3.13) et (3.14) :

$$\begin{aligned} \mathbb{T}(\phi_B) \begin{pmatrix} \vec{R}_B \\ \vec{r}_B \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos \phi_B & \sin \phi_B \\ -\sin \phi_B & \cos \phi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R}_B \\ \vec{r}_B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\phi_A - \Phi_{A \rightarrow B}) & \sin(\phi_A - \Phi_{A \rightarrow B}) \\ -\sin(\phi_A - \Phi_{A \rightarrow B}) & \cos(\phi_A - \Phi_{A \rightarrow B}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R}_B \\ \vec{r}_B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \phi_A & \sin \phi_A \\ -\sin \phi_A & \cos \phi_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \Phi_{A \rightarrow B} & -\sin \Phi_{A \rightarrow B} \\ \sin \Phi_{A \rightarrow B} & \cos \Phi_{A \rightarrow B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R}_B \\ \vec{r}_B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \phi_A & \sin \phi_A \\ -\sin \phi_A & \cos \phi_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \Phi_{B \rightarrow A} & \sin \Phi_{B \rightarrow A} \\ -\sin \Phi_{B \rightarrow A} & \cos \Phi_{B \rightarrow A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R}_B \\ \vec{r}_B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \phi_A & \sin \phi_A \\ -\sin \phi_A & \cos \phi_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R}_A \\ \vec{r}_A \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \vec{Q} \\ \vec{q} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

On montre donc que l'on retrouve toujours \vec{Q} et \vec{q} quel que soit l'arrangement λ des coordonnées de Jacobi dont on part pour décrire une même configuration spatiale des trois atomes. Ils sont donc indépendants de λ . Nous verrons que ceci est normal car ces deux vecteurs caractérisent les moments principaux d'inertie du système triatomique, qui sont des grandeurs *indépendantes* des arrangements et dépendantes seulement de la configuration spatiale des trois atomes. L'angle $\phi = \phi_A$ caractérise en fait l'angle de la rotation cinématique qui permet d'obtenir les deux vecteurs \vec{Q} et \vec{q} à partir des deux vecteurs \vec{R}_A et \vec{r}_A . La relation (3.14) permet d'obtenir l'angle de la rotation cinématique ϕ_B ou ϕ_C à partir de l'angle ϕ_A et ainsi obtenir les deux vecteurs \vec{Q} et \vec{q} à partir des deux vecteurs \vec{R}_B et \vec{r}_B ou \vec{R}_C et \vec{r}_C .

On cherche maintenant l'expression littérale de ϕ_λ . On va donc chercher dans (3.13) les deux vecteurs \vec{Q} et \vec{q} définis par une valeur de ϕ_λ bien déterminée (on gardera pour l'instant la notation générale ϕ_λ). On veut transformer ce paramètre en une véritable coordonnée. On choisit ϕ_λ de telle façon à maximiser l'amplitude Q^2 de \vec{Q} pour chaque configuration (signalons que du fait de (3.13), $Q^2 + q^2 = R_\lambda^2 + r_\lambda^2$ et que $\max(Q^2) \leq R_\lambda^2 + r_\lambda^2 = \rho^2$). Quand l'atome λ ($\lambda = A, B, C$) est très loin de la diatomique, on sait que $\{\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda\}$ est le bon set de Jacobi à utiliser et on a $R_\lambda \gg r_\lambda$. On veut donc que \vec{Q} approche \vec{R}_λ . D'après (3.13), on a :

$$Q^2 = \vec{Q} \cdot \vec{Q} = \left(\cos \phi_\lambda \vec{R}_\lambda + \sin \phi_\lambda \vec{r}_\lambda \right)^2$$

et la dérivée doit s'annuler :

$$\frac{dQ^2}{d\phi_\lambda} = 2 \cos 2\phi_\lambda \vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda + \sin 2\phi_\lambda [r_\lambda^2 - R_\lambda^2] = 0$$

pour :

$$\tan 2\phi_\lambda = \left[\frac{2\vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda}{R_\lambda^2 - r_\lambda^2} \right]. \quad (3.18)$$

On peut maintenant trouver les amplitudes Q et q des vecteurs \vec{Q} et \vec{q} . Il suffit de remplacer la valeur trouvée en (3.18) dans (3.13). On a :

$$Q = \left\{ \frac{1}{2} (R_\lambda^2 + r_\lambda^2) + \frac{1}{2} \left[(R_\lambda^2 - r_\lambda^2)^2 + \left(2\vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2}$$

$$q = \left\{ \frac{1}{2} (R_\lambda^2 + r_\lambda^2) - \frac{1}{2} \left[(R_\lambda^2 - r_\lambda^2)^2 + \left(2\vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2}.$$

Notons également que maximiser Q^2 revient également à minimiser q^2 . En utilisant la valeur de ϕ_λ définie par (3.18) dans (3.13), on trouve que :

$$\vec{Q} \cdot \vec{q} = 0, \quad (3.19)$$

autrement dit, $\{\vec{Q}, \vec{q}\}$ est un système orthogonal de vecteurs. On peut donc définir un repère orthogonal $\{\vec{u}_Q, \vec{u}_q\}$ dont les vecteurs unitaires sont :

$$\vec{u}_Q = \frac{\vec{Q}}{Q} \qquad \vec{u}_q = \frac{\vec{q}}{q}.$$

On définit également le référentiel BF_Q (voir figure 3.4) constitué des vecteurs unitaires $\{\vec{u}_q, \vec{u}_Y, \vec{u}_Q\}$, où \vec{u}_Y est le vecteur unitaire de l'axe GY . Quand $R_\lambda \gg r_\lambda$, on a $\vec{Q} \rightarrow \pm \vec{R}_\lambda$. Donc \vec{Q} s'aligne avec \vec{R}_λ . Par contre, \vec{q} ne s'aligne pas avec \vec{r}_λ , du fait de l'orthogonalité des deux vecteurs. Et donc le système $\{\vec{Q}, \vec{q}\}$ n'est plus adapté à la description de la dynamique dans la partie asymptotique.

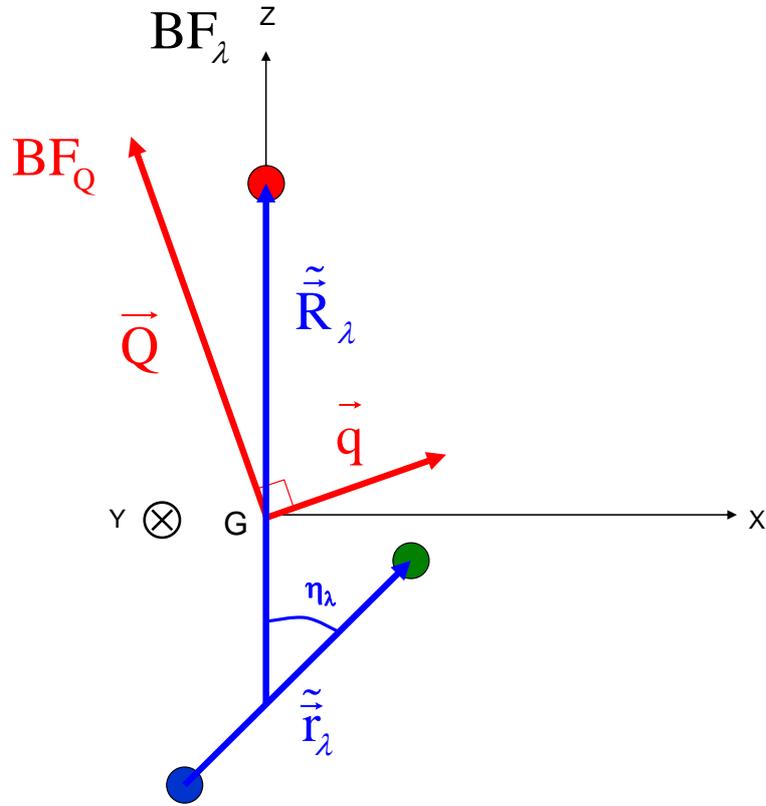


FIG. 3.4 – Référentiel BF_Q et référentiel BF_λ .

Le vecteur \vec{Q} se situe dans le plan GXZ de BF_λ d'après (3.13) puisqu'il est une combinaison linéaire des vecteurs \vec{R}_λ et \vec{r}_λ . Connaissant les coordonnées cartésiennes de ces deux vecteurs dans BF_λ (2.13), on déduit les coordonnées cartésiennes de \vec{Q} dans ce référentiel :

$$\vec{Q} = \begin{pmatrix} Q_{X_\lambda} \\ 0 \\ Q_{Z_\lambda} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_\lambda \sin \phi_\lambda \sin \eta_\lambda \\ 0 \\ R_\lambda \cos \phi_\lambda + r_\lambda \sin \phi_\lambda \cos \eta_\lambda \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

Dans le référentiel BF_Q , le vecteur \vec{Q} a pour coordonnées cartésiennes :

$$\vec{Q} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ Q \end{pmatrix}.$$

La rotation spatiale $\mathbb{R}_{\text{BF}_\lambda \rightarrow \text{BF}_Q}(\alpha_{\lambda \rightarrow Q} = 0, \beta_{\lambda \rightarrow Q}, \gamma_{\lambda \rightarrow Q} = 0)$ d'angle $\beta_{\lambda \rightarrow Q}$ autour de l'axe GY du référentiel BF_λ qui amène l'axe GZ le long de \vec{Q} est donné par :

$$\vec{Q} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta_{\lambda \rightarrow Q} & 0 & -\sin \beta_{\lambda \rightarrow Q} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta_{\lambda \rightarrow Q} & 0 & \cos \beta_{\lambda \rightarrow Q} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_{X_\lambda} \\ 0 \\ Q_{Z_\lambda} \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

En utilisant (3.20) et (3.21), on déduit :

$$\begin{aligned} \sin \beta_{\lambda \rightarrow Q} &= \frac{r_\lambda \sin \phi_\lambda \sin \eta_\lambda}{Q} \\ \cos \beta_{\lambda \rightarrow Q} &= \frac{R_\lambda \cos \phi_\lambda + r_\lambda \sin \phi_\lambda \cos \eta_\lambda}{Q} \end{aligned}$$

d'où :

$$\tan \beta_{\lambda \rightarrow Q} = \frac{r_\lambda \sin \phi_\lambda \sin \eta_\lambda}{R_\lambda \cos \phi_\lambda + r_\lambda \sin \phi_\lambda \cos \eta_\lambda}. \quad (3.22)$$

Dans le repère orthogonal $\{\vec{u}_Q, \vec{u}_q\}$, on définit :

$$\begin{aligned} \rho &= (Q^2 + q^2)^{1/2} & q &= \rho \sin(\theta/2) \\ \theta &= 2 \arctan \left(\frac{q}{Q} \right) & Q &= \rho \cos(\theta/2). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Les domaines de variation des coordonnées $\rho, \theta, \phi_\lambda$ sont :

$$\rho \in [0; +\infty] \quad \theta \in [0; \pi/2] \quad \phi_\lambda \in [0; 2\pi]. \quad (3.24)$$

Les coordonnées de Smith–Whitten (légèrement modifiées par rapport à [117, 64]) sont données par :

$$\rho, \hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}} \equiv \theta, \phi_\lambda, \alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q$$

où les angles d'Euler sont donnés par :

$$\alpha_Q = \alpha_\lambda \quad \beta_Q = \beta_\lambda + \beta_{\lambda \rightarrow Q} \quad \gamma_Q = \gamma_\lambda.$$

Récapitulons les relations de passage entre coordonnées de Smith–Whitten et coordonnées de Jacobi pondérées :

$$\begin{aligned} \rho &= \left(\vec{R}_\lambda^2 + \vec{r}_\lambda^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ \theta &= 2 \arctan \left\{ \left(\frac{(R_\lambda^2 + r_\lambda^2) - \left[(R_\lambda^2 - r_\lambda^2)^2 + (2\vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda)^2 \right]^{1/2}}{(R_\lambda^2 + r_\lambda^2) + \left[(R_\lambda^2 - r_\lambda^2)^2 + (2\vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda)^2 \right]^{1/2}} \right)^{1/2} \right\} \\ \phi_\lambda &= \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2\vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda}{R_\lambda^2 - r_\lambda^2} \right), \end{aligned}$$

et les relations de passage inverses :

$$\begin{aligned} R_\lambda &= \frac{\rho}{\sqrt{2}} [1 + \cos \theta \cos(2\phi_\lambda)]^{1/2} \\ r_\lambda &= \frac{\rho}{\sqrt{2}} [1 - \cos \theta \cos(2\phi_\lambda)]^{1/2} \\ \cos \eta_\lambda &= \frac{\cos \theta \sin 2\phi_\lambda}{[1 - \cos^2 \theta \cos^2(2\phi_\lambda)]^{1/2}}. \end{aligned}$$

Axes principaux et instantanés d'inertie

On peut utiliser une autre interprétation de ces coordonnées hypersphériques. Si on exprime les vecteurs \vec{R}_λ et \vec{r}_λ en coordonnées cartésiennes dans le repère BF_Q , on a, en inversant la relation (3.13), en utilisant (3.3) et en utilisant (3.23) :

$$\begin{aligned} R_{\lambda q} &= \left(\cos \phi_\lambda \vec{Q} - \sin \phi_\lambda \vec{q} \right) \cdot \vec{u}_q & r_{\lambda q} &= \left(\sin \phi_\lambda \vec{Q} + \cos \phi_\lambda \vec{q} \right) \cdot \vec{u}_q \\ &= -q \sin \phi_\lambda & &= q \cos \phi_\lambda \\ &= -\rho \sin(\theta/2) \sin \phi_\lambda & &= \rho \sin(\theta/2) \cos \phi_\lambda \\ R_{\lambda Y} &= 0 & r_{\lambda Y} &= 0 \\ R_{\lambda Q} &= \left(\cos \phi_\lambda \vec{Q} - \sin \phi_\lambda \vec{q} \right) \cdot \vec{u}_Q & r_{\lambda Q} &= \left(\sin \phi_\lambda \vec{Q} + \cos \phi_\lambda \vec{q} \right) \cdot \vec{u}_Q \\ &= Q \cos \phi_\lambda & &= Q \sin \phi_\lambda \\ &= \rho \cos(\theta/2) \cos \phi_\lambda & &= \rho \cos(\theta/2) \sin \phi_\lambda. \end{aligned}$$

Sachant que l'on traite deux particules fictives de masse μ caractérisées par les vecteurs \vec{R}_λ et \vec{r}_λ , les éléments diagonaux du tenseur d'inertie dans le référentiel BF_Q sont donnés par :

$$\begin{aligned} I_q &= \mu \{ (R_{\lambda Y}^2 + R_{\lambda Q}^2) + (r_{\lambda Y}^2 + r_{\lambda Q}^2) \} \\ I_Y &= \mu \{ (R_{\lambda Q}^2 + R_{\lambda q}^2) + (r_{\lambda Q}^2 + r_{\lambda q}^2) \} \\ I_Q &= \mu \{ (R_{\lambda q}^2 + R_{\lambda Y}^2) + (r_{\lambda q}^2 + r_{\lambda Y}^2) \} \end{aligned}$$

et les éléments non-diagonaux par :

$$\begin{aligned} I_{YQ} &= I_{QY} = -\mu \{ R_{\lambda Y} R_{\lambda Q} + r_{\lambda Y} r_{\lambda Q} \} \\ I_{Qq} &= I_{qQ} = -\mu \{ R_{\lambda Q} R_{\lambda q} + r_{\lambda Q} r_{\lambda q} \} \\ I_{qY} &= I_{Yq} = -\mu \{ R_{\lambda q} R_{\lambda Y} + r_{\lambda q} r_{\lambda Y} \}. \end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} I_q & I_{qY} & I_{qQ} \\ I_{Yq} & I_Y & I_{YQ} \\ I_{Qq} & I_{QY} & I_Q \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \mu \rho^2 \cos^2(\theta/2) & 0 & 0 \\ 0 & \mu \rho^2 & 0 \\ 0 & 0 & \mu \rho^2 \sin^2(\theta/2) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \mu Q^2 & 0 & 0 \\ 0 & \mu(Q^2 + q^2) & 0 \\ 0 & 0 & \mu q^2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Le référentiel BF_Q constitue à chaque fois le *référentiel principal d'inertie* pour une configuration $\{\rho, \theta, \phi_\lambda\}$ donnée des trois atomes. Pour chaque configuration, q^2 est minimal et Q^2 est maximal. L'axe de moindre inertie est donc l'axe GQ et l'axe de moyenne inertie est Gq . L'axe de plus grande inertie étant bien sûr l'axe GY car $Q^2 + q^2 > Q^2, q^2$. Remarquons que $I_Y = I_q + I_Q$ dû au fait que les trois atomes doivent être dans le plan perpendiculaire à l'axe GY .

De manière générale, le système triatomique est de type toupie asymétrique. Quand $Q \gg q$, ce qui est le cas quand les trois atomes sont proches d'une configuration linéaire (c'est-à-dire lorsque θ approche 0) ou bien quand un des atomes est très éloigné des deux autres (comme dans la zone asymptotique), on a $I_Q \ll I_q \approx I_Y$ et le système s'approche d'une toupie symétrique allongée ("prolate symmetric top") dont l'axe GQ est l'axe de symétrie. Quand $Q \approx q$, (c'est-à-dire lorsque θ approche $\pi/2$) on a $I_Q \approx I_q < I_Y$ et le système s'approche d'une toupie symétrique aplatie ("oblate symmetric top") dont l'axe GY est l'axe de symétrie.

En conclusion, les coordonnées de Smith–Whitten décrivent plus directement les tenseurs d'inertie du système triatomique que ses coordonnées, contrairement aux coordonnées de Jacobi qui décrivent de manière plus intuitive les trois particules. La rotation cinématique d'angle ϕ_λ dans (3.13) transforme un set de vecteurs de Jacobi $\{\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda\}$ en un set orthogonal de vecteurs $\{\vec{Q}, \vec{q}\}$ qui s'alignent avec les axes principaux d'inertie de la triatomique dans le plan.

Hamiltonien

On supposera dans la suite que l'arrangement d'origine est l'arrangement A . Pour trouver les deux vecteurs \vec{Q} et \vec{q} , on utilisera donc le set de Jacobi $\{\vec{R}_A, \vec{r}_A\}$. On posera $\phi = \phi_i = \phi_A$. Cet angle sera donc compté à partir du vecteur \vec{R}_A .

En utilisant la procédure établie par Podolsky [126], Johnson [115, 116, 117] a établi l'expression du Hamiltonien en coordonnée hypersphérique de Smith–Whitten :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{\hat{\Lambda}^2(\hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}})}{2\mu\rho^2} + V(\rho, \theta, \phi) \quad (3.25)$$

où, cette fois, le carré du grand moment angulaire $\hat{\Lambda}^2(\hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}})$ s'écrit dans le système de coordonnées choisi :

$$\hat{\Lambda}^2(\hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}}) = \hat{\Lambda}_0^2(\theta, \phi) + \frac{4\hat{J}_Z^2}{\sin^2\theta} + \mathcal{R}$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda}_0^2(\theta, \phi) &= -\frac{4\hbar^2}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\hbar^2}{\cos^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \\ \mathcal{R} &= -\frac{2i\hbar \sin\theta \hat{J}_Y}{\cos^2\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{\hat{J}_X^2 - \hat{J}_Z^2}{\cos^2\theta/2} + \frac{\hat{J}_Y^2}{\cos^2\theta}. \end{aligned}$$

Les composantes $\hat{J}_X, \hat{J}_Y, \hat{J}_Z$ sont celles de l'opérateur moment angulaire total dans le référentiel BF_Q . Les solutions de l'opérateur $\hat{\Lambda}_0^2(\theta, \phi) + \frac{4\hat{J}_Z^2}{\sin^2\theta}$ sont les fonctions $\mathcal{Y}_{K\nu}^{\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta, \phi)$ (voir annexe B), appelées *pseudo-harmoniques hypersphériques* (PHH), contrairement aux *harmoniques hypersphériques* qui elles sont fonctions propres du carré du grand moment angulaire $\hat{\Lambda}^2(\theta, \phi)$ [112]. On peut réécrire (3.25) sous forme plus compacte :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \mathcal{H} + \mathcal{C} \quad (3.26)$$

avec :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu\rho^2} \left\{ \hat{\Lambda}_0^2(\theta, \phi) + \frac{4\hat{J}_Z^2}{\sin^2\theta} \right\} + V(\rho, \theta, \phi) \quad (3.27)$$

et :

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2\mu\rho^2} \mathcal{R}.$$

On appelle \mathcal{H} le Hamiltonien interne. Il fait intervenir la déformation des trois atomes pour un ρ donné ainsi que la rotation autour de l'axe GZ du référentiel mobile BF_Q et l'énergie potentielle. Le terme \mathcal{C} contient le couplage de Coriolis et les termes rotationnels restants.

Bornes d'intégration

Si on utilise les coordonnées de Smith–Whitten $\{\rho, \hat{\rho}_\lambda^{\text{BF}}\}$ pour exprimer les vecteurs $\{\vec{R}_\lambda^{\text{BF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{BF}}\}$ dans le référentiel mobile, l'intégration d'une fonction arbitraire $F(\vec{R}_\lambda^{\text{BF}}, \vec{r}_\lambda^{\text{BF}})$ s'effectue de la manière suivante :

$$\iint d\vec{R}_\lambda^{\text{BF}} d\vec{r}_\lambda^{\text{BF}} F = \frac{1}{16} \int_0^\infty \rho^5 d\rho \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin(2\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\alpha_Q \int_0^\pi \sin\beta_Q d\beta_Q \int_0^{2\pi} d\gamma_Q F.$$

Fonctions de base

Considérons maintenant les fonctions de base suivantes à cinq dimensions, de parité et permutation bien définies, pour un rayon hypersphérique ρ fixé :

$$\Phi_{k\Omega}^{JM\epsilon_i\sigma}(\rho; \hat{\rho}^{\text{BF}}) = N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) \varphi_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho; \theta, \phi), \quad (3.28)$$

où $N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q)$ sont les fonctions de Wigner normalisées de parité bien définie déjà introduites dans le chapitre 2 et où $\sigma = \{\epsilon_p, \sigma_r\}$, σ_r indiquant la représentation irréductible A ou E du groupe de permutation (S_3) pour trois particules.

Lorsque l'on applique le Hamiltonien interne (3.27) \mathcal{H} sur $\Phi_{k\Omega}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho; \hat{\rho}^{\text{BF}})$, seul le terme \hat{J}_Z^2 agit sur $N_{\Omega}^{JME\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q)$, les autres termes agissant sur $\varphi_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho; \theta, \phi)$, car l'opérateur \hat{J}_Z ne dépend que des angles d'Euler $\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q$. Donc, comme :

$$\hat{J}_Z^2 \Phi_{k\Omega}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho; \hat{\rho}^{\text{BF}}) = \hbar^2 \Omega^2 \Phi_{k\Omega}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho; \hat{\rho}^{\text{BF}})$$

on peut définir un Hamiltonien interne $\mathcal{H}^{\Omega}(\rho; \theta, \phi)$ à ρ fixé, défini pour une valeur de Ω :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\Omega}(\rho; \theta, \phi) &= \frac{1}{2\mu\rho^2} \left\{ \hat{\Lambda}_0^2(\theta, \phi) + \frac{4\hbar^2\Omega^2}{\sin^2\theta} \right\} + V(\rho; \theta, \phi) \\ &= \frac{1}{2\mu\rho^2} \left\{ -\frac{4\hbar^2}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\hbar^2}{\cos^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{4\hbar^2\Omega^2}{\sin^2\theta} \right\} + V(\rho; \theta, \phi). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Les fonctions $\varphi_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho; \theta, \phi)$ sont les fonctions propres de cet Hamiltonien $\mathcal{H}^{\Omega}(\rho; \theta, \phi)$ avec les valeurs propres $\varepsilon_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho)$, k représentant le numéro de la valeur propre et de la fonction propre pour un Ω donné. Les $\varepsilon_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho)$ sont appelées *énergies adiabatiques hypersphériques* et les fonctions $\varphi_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho; \theta, \phi)$ sont appelées *fonctions adiabatiques hypersphériques* ou encore *états de surface*. Ces fonctions décrivent les mouvements de déformation de la triatomique à ρ fixé dans le potentiel $V(\rho; \theta, \phi)$. On a donc :

$$\mathcal{H}^{\Omega}(\rho; \theta, \phi) \varphi_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho; \theta, \phi) = \varepsilon_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho) \varphi_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho; \theta, \phi). \quad (3.30)$$

L'équation (3.30) est résolue par une méthode VBR (*Variational Basis Representation*). La base choisie pour représenter les états de surface est celle des PHH $\mathcal{Y}_{K\nu}^{\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta, \phi)$, définie auparavant et dans l'annexe B, et telle que :

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{4\hbar^2}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\hbar^2}{\cos^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{4\hbar^2\Omega^2}{\sin^2\theta} \right\} \mathcal{Y}_{K\nu}^{\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta, \phi) \\ = \hbar^2 K(K+4) \mathcal{Y}_{K\nu}^{\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (3.31)$$

avec

$$K = \nu + 2\Omega + 4n; \quad \nu \text{ et } n \in \mathbb{N}.$$

Pour chaque valeur du triplet $\{\Omega, \epsilon_i, \sigma\}$, on a des valeurs particulières pour ν , n (et donc K), ainsi que pour $\mathcal{Y}_{K\nu}^{\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta, \phi)$. Le Hamiltonien interne (3.29) est donc calculé en utilisant la base des PHH et ensuite diagonalisé pour chaque valeur de ρ . Les énergies et fonctions propres trouvées sont les énergies et fonctions adiabatiques décrites en (3.30).

Représentation diabatique par secteurs de la fonction d'onde

On se reportera au chapitre 10 pour la différence entre représentation adiabatique et diabatique par secteurs.

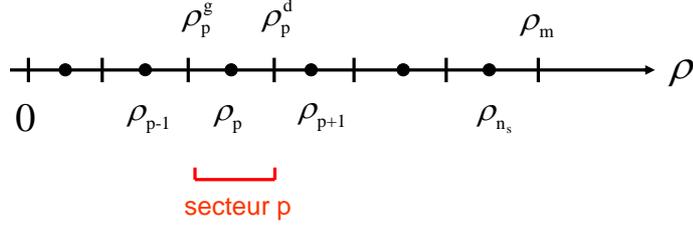


FIG. 3.5 – L’axe des ρ est fragmenté en petits secteurs.

On segmente l’axe des ρ $[0, \rho_m]$ en n_s petits secteurs comme sur la figure 3.5, n_s étant le nombre de secteurs total utilisé. ρ_m est la distance de “matching”, c’est-à-dire la distance à laquelle on procède à la comparaison entre la zone interne (en coordonnées hypersphériques) et la zone externe asymptotique (en coordonnées de Jacobi pondérées). Ceci sera expliqué plus en détail dans le chapitre 4. ρ_{n_s} est le milieu du dernier secteur. Sur chaque secteur $[\rho_p^g, \rho_p^d]$ centré en ρ_p , l’onde partielle $\psi_{\lambda\nu j l}^{JME}(\rho, \hat{\rho}^{BF})$ est développée sur la base $\Phi_{k''\Omega''}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho; \hat{\rho}^{BF})$ définie *au milieu du secteur* de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \psi_{\lambda\nu j l}^{JME}(\rho, \hat{\rho}^{BF}) &= \frac{1}{\rho^{5/2}} \sum_{k''\Omega''}^{n_{ch}} \Phi_{k''\Omega''}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{BF}) F_{k''\Omega'', \lambda\nu j l}^{JME}(\rho_p; \rho) \\ &= \frac{1}{\rho^{5/2}} \sum_{k''\Omega''}^{n_{ch}} N_{\Omega''}^{JM\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) \varphi_{k''}^{\Omega''\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \theta, \phi) F_{k''\Omega'', \lambda\nu j l}^{JME}(\rho_p; \rho), \end{aligned} \quad (3.32)$$

où n_{ch} est le nombre total de canaux hypersphériques utilisé (nombre total de fonctions de base utilisé) qui est la somme de tous les canaux hypersphériques pour chaque valeur de Ω'' . Les éléments $F_{k''\Omega'', \lambda\nu j l}^{JME}(\rho_p; \rho)$ sont les composantes hyperradiales associées aux fonctions de base $\Phi_{k''\Omega''}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{BF})$ qui décrivent la solution particulière correspondant à l’état initial atome-diatome $\{\lambda\nu j l\}$. On peut réécrire ceci sous forme matricielle *pour chaque secteur p*. Si on définit ψ_{hyp}^{JME} le vecteur ligne contenant les $\psi_{\lambda\nu j l}^{JME}(\rho, \hat{\rho}^{BF})$, Φ_{hyp}^{JME} le vecteur ligne contenant les fonctions de base $\Phi_{k''\Omega''}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{BF})$ et la matrice \mathbb{F}_{hyp}^{JME} dont les éléments sont $F_{k''\Omega'', \lambda\nu j l}^{JME}(\rho_p; \rho)$, on a :

$$\psi_{hyp}^{JME} = \frac{1}{\rho^{5/2}} \Phi_{hyp}^{JME} \mathbb{F}_{hyp}^{JME}.$$

Equations couplées

Pour chaque bloc $\{J, M, E, \Omega, \epsilon_i, \sigma\}$, on a un système d'équations différentielles couplées à résoudre :

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{(15/4)\hbar^2}{2\mu\rho^2} - E \right] F_{k'\Omega', \lambda\nu j l}^{JME}(\rho_p; \rho) \\ + \sum_{k''} \mathcal{H}_{k'k''}^{\Omega'}(\rho_p; \rho) F_{k''\Omega', \lambda\nu j l}^{JME}(\rho_p; \rho) \\ + \sum_{k''} \sum_{\Omega'' \neq \Omega'} \mathcal{C}_{k'\Omega', k''\Omega''}^J(\rho_p; \rho) F_{k''\Omega'', \lambda\nu j l}^{JME}(\rho_p; \rho) = 0, \end{aligned} \quad (3.33)$$

avec des couplages provenant, d'une part, de la variation de $\mathcal{H}(\rho)$ autour de ρ_p :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{k'k''}^{\Omega'}(\rho_p; \rho) &= \langle \varphi_{k'}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) | \mathcal{H}^{\Omega'}(\rho; \theta, \phi) | \varphi_{k''}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) \rangle_{\theta, \phi} \\ &= \langle \varphi_{k'}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) | \mathcal{H}^{\Omega'}(\rho; \theta, \phi) - \mathcal{H}^{\Omega'}(\rho_p; \theta, \phi) | \varphi_{k''}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) \rangle_{\theta, \phi} \\ &\quad + \varepsilon_{k''}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p) \delta_{k'k''} \end{aligned} \quad (3.34)$$

et provenant, d'autre part, de \mathcal{C} qui connecte les états de différents Ω :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{k'\Omega', k''\Omega''}^J(\rho_p; \rho) &= \langle \Phi_{k'\Omega'}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}}) | \mathcal{C} | \Phi_{k''\Omega''}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}}) \rangle_{\hat{\rho}^{\text{BF}}} \\ &= -\frac{1}{2\mu\rho^2} \left\langle \Phi_{k'\Omega'}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}}) \left| \frac{2i\hbar \sin \theta \hat{J}_Y}{\cos^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right| \Phi_{k''\Omega''}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}}) \right\rangle_{\hat{\rho}^{\text{BF}}} \\ &\quad + \frac{1}{2\mu\rho^2} \left\langle \Phi_{k'\Omega'}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}}) \left| \frac{\hat{J}_X^2 - \hat{J}_Z^2}{\cos^2 \theta / 2} \right| \Phi_{k''\Omega''}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}}) \right\rangle_{\hat{\rho}^{\text{BF}}} \\ &\quad + \frac{1}{2\mu\rho^2} \left\langle \Phi_{k'\Omega'}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}}) \left| \frac{\hat{J}_Y^2}{\cos^2 \theta} \right| \Phi_{k''\Omega''}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}}) \right\rangle_{\hat{\rho}^{\text{BF}}} \\ &= -\frac{1}{2\mu\rho^2} \left\langle \varphi_{k'}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) \left| \frac{2i\hbar \sin \theta}{\cos^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right| \varphi_{k''}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) \right\rangle_{\theta, \phi} \\ &\quad \left\langle N_{\Omega'}^{JM\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) \left| \hat{J}_Y \right| N_{\Omega''}^{JM\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) \right\rangle_{\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q} \\ &+ \frac{1}{2\mu\rho^2} \left\langle \varphi_{k'}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) \left| \frac{1}{\cos^2 \theta / 2} \right| \varphi_{k''}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) \right\rangle_{\theta, \phi} \\ &\quad \left\langle N_{\Omega'}^{JM\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) \left| \hat{J}_X^2 - \hat{J}_Z^2 \right| N_{\Omega''}^{JM\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) \right\rangle_{\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q} \\ &+ \frac{1}{2\mu\rho^2} \left\langle \varphi_{k'}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) \left| \frac{1}{\cos^2 \theta} \right| \varphi_{k''}^{\Omega' \epsilon_i \sigma}(\rho_p; \theta, \phi) \right\rangle_{\theta, \phi} \\ &\quad \left\langle N_{\Omega'}^{JM\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) \left| \hat{J}_Y^2 \right| N_{\Omega''}^{JM\epsilon_i}(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q) \right\rangle_{\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Les termes qui correspondent à des intégrales sur θ, ϕ sont calculés une fois pour chaque secteur p . Les termes qui correspondent à des intégrales sur $\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q$

sont obtenus de manière analytique [103, 104] grâce aux propriétés des opérateurs $\hat{J}^2, \hat{J}_X, \hat{J}_Y, \hat{J}_Z$ sur les matrices de rotation de Wigner.

Chapitre 4

Propagation et analyse asymptotique

Nous nous sommes arrêtés aux équations couplées pour chaque région de l'espace. Pour accéder aux grandeurs observables comme les probabilités de réaction, les sections efficaces, les taux de collision, il faut comparer ce que l'on a obtenu dans la région interne (région réactive où les trois atomes sont proches les uns des autres) et ce que l'on doit obtenir dans la région externe (région asymptotique où l'atome et la diatomique sont éloignés). On parle souvent de "matching", raccordement entre la partie réactive et la partie asymptotique.

4.1 Zone externe : analyse asymptotique

En l'absence de champs extérieurs, les opérateurs \hat{J}^2, \hat{J}_z commutent avec le Hamiltonien \hat{H} . Comme déjà mentionné dans le chapitre 2 (formule (2.1)), on peut développer une onde stationnaire de diffusion d'énergie E bien définie de la façon suivante :

$$\Psi_{\lambda v j m_j}^E(\vec{k}_{\lambda v j}, \vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) = \sum_{J M l m_l m_j} \mathcal{C}_{J M l m_l m_j}(\vec{k}_{v j}) \psi_{\lambda v j l}^{J M E}(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) \quad (4.1)$$

où $\psi_{\lambda v j l}^{J M E}(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda)$ correspond à une onde partielle. La somme sur les six indices n'est en fait qu'une somme sur quatre indices car J dépend de j et l , et M dépend de m_j et m_l . Le problème est ainsi allégé car le Hamiltonien ne couple pas les composantes de valeurs de J et M différentes. Par ailleurs, la forme asymptotique de (4.1) pourra s'écrire comme une combinaison linéaire d'une onde plane $e^{i\vec{k}_{\lambda v j} \cdot \vec{R}_\lambda}$ décrivant le mouvement relatif initial atome-diatome, associée à la fonction rovibrationnelle initiale de la diatomique $\phi_{\lambda v j m}(\vec{r}_\lambda)$ d'énergie $\varepsilon_{\lambda v j}$ et une somme d'ondes sphériques sortantes décrivant toutes les diffusions ou les réactions possibles, associées à toutes les fonctions rovibrationnelles possibles de la diatomique $\phi_{\lambda' v' j' m'}(\vec{r}_{\lambda'})$ d'énergie $\varepsilon_{\lambda' v' j'}$. Le

développement asymptotique en ondes sortantes donne donc :

$$\begin{aligned} \Psi_{\lambda v j m_j}^{E (+)}(\vec{k}_{\lambda v j}, \vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) &\xrightarrow{R_\lambda \rightarrow \infty} e^{i\vec{k}_{\lambda v j} \vec{R}_\lambda} \phi_{\lambda v j m_j}(\vec{r}_\lambda) \\ &+ \sum_{\lambda' v' j' m'_j} \frac{e^{i k_{\lambda' v' j'} R_{\lambda'}}}{R_{\lambda'}} f_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j}^{(+)}(\vec{k}_{\lambda v j}; \hat{R}_{\lambda'}) \phi_{\lambda' v' j' m'_j}(\vec{r}_{\lambda'}). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Le terme $f_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j}^{(+)}(\vec{k}_{\lambda v j}; \hat{R}_{\lambda'})$ correspond à l'amplitude de diffusion dans la direction $\hat{R}_{\lambda'}$ pour un vecteur d'onde initial $\vec{k}_{\lambda v j}$. Nous verrons plus loin comment elle est reliée aux grandeurs observables. Rappelons que l'énergie totale se conserve et est donnée par :

$$E = \frac{\hbar^2 k_{\lambda v j}^2}{2\mu_{a-d}} + \varepsilon_{\lambda v j}.$$

L'onde plane dans (4.2) peut se développer de la manière suivante :

$$e^{i\vec{k}_{\lambda v j} \vec{R}_\lambda} = 4\pi \sum_{lm_l} i^l j_l(k_{\lambda v j} R_\lambda) [Y_l^{m_l}(\hat{k}_{\lambda v j})]^* Y_l^{m_l}(\hat{R}_\lambda).$$

Comme :

$$Y_j^{m_j}(\hat{r}_\lambda) Y_l^{m_l}(\hat{R}_\lambda) = \sum_{JM} \langle j, l; m_j, m_l | JM \rangle Y_{jl}^{JM}(\hat{r}_\lambda, \hat{R}_\lambda),$$

on a :

$$\begin{aligned} \phi_{\lambda v j m_j}(\vec{r}_\lambda) Y_l^{m_l}(\hat{R}_\lambda) &= \sum_{JM} \langle j, l; m_j, m_l | JM \rangle \frac{1}{r_\lambda} \chi_{vj}(r_\lambda) Y_{jl}^{JM}(\hat{r}_\lambda, \hat{R}_\lambda) \\ &= \sum_{JM} \langle j, l; m_j, m_l | JM \rangle \Phi_{\lambda v j l}^{JME}(\hat{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda), \end{aligned}$$

et donc :

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}_{\lambda v j} \vec{R}_\lambda} \phi_{\lambda v j m_j}(\vec{r}_\lambda) &= 4\pi \sum_{J M l m_l} i^l \langle j, l; m_j, m_l | JM \rangle [Y_l^{m_l}(\hat{k}_{\lambda v j})]^* \\ &\quad j_l(k_{\lambda v j} R_\lambda) \Phi_{\lambda v j l}^{JME}(\hat{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda). \end{aligned}$$

Quand $x \rightarrow \infty$, on a :

$$j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{\sin(x - l\pi/2)}{x} = \frac{i}{2x} [e^{-i(x-l\pi/2)} - e^{i(x-l\pi/2)}].$$

Donc le comportement asymptotique s'écrit :

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}_{\lambda v j} \vec{R}_\lambda} \phi_{\lambda v j m_j}(\vec{r}_\lambda) &\xrightarrow{R_\lambda \rightarrow \infty} 2\pi i \sum_{J M l m_l} i^l \langle j, l; m_j, m_l | JM \rangle [Y_l^{m_l}(\hat{k}_{\lambda v j})]^* \\ &\quad \frac{1}{k_{\lambda v j} R_\lambda} [e^{-i(\vec{k}_{\lambda v j} \vec{R}_\lambda - l\pi/2)} - e^{i(\vec{k}_{\lambda v j} \vec{R}_\lambda - l\pi/2)}] \Phi_{\lambda v j l}^{JME}(\hat{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda). \end{aligned} \quad (4.3)$$

On rappelle dans (4.1) que :

$$\psi_{\lambda v j l}^{JME}(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) = \sum_{\lambda' v' j' l'} \frac{1}{R_{\lambda'}} \Phi_{\lambda' v' j' l'}^{JME}(\hat{R}_{\lambda'}, \vec{r}_{\lambda'}) F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda'}) \quad (4.4)$$

où les fonctions radiales s'écrivent quand $R_{\lambda'} \rightarrow \infty$:

$$F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda'}) \xrightarrow{R_{\lambda'} \rightarrow \infty} \frac{1}{k_{\lambda' v' j'}^{1/2}} e^{-i(k_{\lambda' v' j'} R_{\lambda'} - l' \pi / 2)} \delta_{\lambda' \lambda} \delta_{v' v} \delta_{j' j} \delta_{l' l} - \frac{1}{k_{\lambda' v' j'}^{1/2}} e^{i(k_{\lambda' v' j'} R_{\lambda'} - l' \pi / 2)} S_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J. \quad (4.5)$$

On peut interpréter la forme asymptotique de (4.5) comme la superposition d'une onde sphérique entrante initiale $e^{-i(\vec{k}_{\lambda v j} \vec{R}_\lambda - l \pi / 2)}$ qui va atteindre la zone de réaction et une onde sphérique sortante $e^{i(\vec{k}_{\lambda' v' j'} \vec{R}_{\lambda'} - l' \pi / 2)}$ correspondant à une diffusion élastique, inélastique ou réactive dont l'amplitude est proportionnelle à un certain coefficient $S_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J$. Par définition, ce coefficient est un élément de la *matrice de diffusion* \mathbb{S}^J . Ces éléments de matrice caractérisent en quelque sorte la "réponse" de l'interaction (ou du potentiel). On "envoie" une onde plane incidente caractérisée par les nombres quantiques initiaux $\{\lambda, v, j, l\}$ et on récupère une onde plane diffusée de nombres quantiques finaux $\{\lambda', v', j', l'\}$. A noter l'exposant J pour spécifier l'onde partielle correspondante. On introduit un facteur de normalisation $1/k_{\lambda' v' j'}^{1/2}$ pour raisonner sur des ondes sphériques de flux unité. Ainsi, la matrice \mathbb{S}^J est unitaire et on peut donc facilement raisonner en termes de probabilité. La probabilité d'un processus collisionnel d'un état quantique vers un autre est simplement donné par :

$$P_{\lambda v j l \rightarrow \lambda' v' j' l'} = |S_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J|^2.$$

Comme la matrice \mathbb{S}^J est unitaire, on a bien :

$$\sum_{\lambda' v' j' l'} P_{\lambda v j l \rightarrow \lambda' v' j' l'} = 1.$$

Pour obtenir les coefficients du développement de (4.1), on identifie de part et d'autre de l'égalité (4.2) les ondes planes entrantes $e^{-i(\vec{k}_{\lambda v j} \vec{R}_\lambda - l \pi / 2)}$, en utilisant (4.3) et connaissant maintenant la forme asymptotique des ondes partielles $\psi_{\lambda v j l}^{JME}(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda)$ donnée par (4.4) et (4.5). Ainsi, on obtient :

$$\mathcal{C}_{JM l m_l j m_j}(\vec{k}_{\lambda v j}) = \sum_{l m_l} \frac{2\pi i}{k_{\lambda v j}^{1/2}} i^l \langle j, l; m_j, m_l | JM \rangle [Y_l^{m_l}(\hat{k}_{\lambda v j})]^*$$

qui n'est qu'une somme sur l, m_l car les valeurs de J, M sont fixées pour un onde partielle donnée et les valeurs de j, m_j se déduisent des règles habituelles de composition des harmoniques sphériques. (4.1) s'écrit maintenant :

$$\Psi_{\lambda v j m_j}^E(\vec{k}_{\lambda v j}, \vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) = \sum_{JM l m_l} \frac{2\pi i}{k_{\lambda v j}^{1/2}} i^l \langle j, l; m_j, m_l | JM \rangle [Y_l^{m_l}(\hat{k}_{\lambda v j})]^* \psi_{\lambda v j l}^{JME}(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda). \quad (4.6)$$

En retranchant (4.3) de (4.6), on peut identifier l'expression de l'amplitude de diffusion. On obtient :

$$f_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j}^{(+)}(\vec{k}_{\lambda v j}; \hat{R}_{\lambda'}) = \frac{2\pi i}{k_{\lambda v j}^{1/2} k_{\lambda' v' j'}^{1/2}} \sum_{JM l m_l l' m_{l'}} i^{l-l'} T_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J \quad (4.7)$$

$$[Y_l^{m_l}(\hat{k}_{\lambda v j})]^* \langle j, l; m_j, m_l | JM \rangle [Y_{l'}^{m_{l'}}(\hat{R}_{\lambda'})]^* \langle j', l'; m'_j, m'_{l'} | JM \rangle$$

où $T_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J = (\delta_{\lambda' \lambda} \delta_{v' v} \delta_{j' j} \delta_{l' l} - S_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J)$ est un élément de la *matrice de transition*. On utilise aussi la notation matricielle $\mathbb{T}^J = \mathbb{I} - \mathbb{S}^J$. D'un point de vue numérique, lors de l'analyse asymptotique de l'amplitude de diffusion, on préfère travailler avec des fonctions réelles plutôt qu'avec des grandeurs complexes. Les conditions aux limites des fonctions radiales (4.5) s'écrivent maintenant lorsque $R_{\lambda'} \rightarrow \infty$:

$$F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME}(R_{\lambda'}) \xrightarrow{R_{\lambda'} \rightarrow \infty} \frac{1}{k_{\lambda' v' j'}^{1/2}} \sin(k_{\lambda' v' j'} R_{\lambda'} - l' \pi / 2) \delta_{\lambda' \lambda} \delta_{v' v} \delta_{j' j} \delta_{l' l}$$

$$- \frac{1}{k_{\lambda' v' j'}^{1/2}} \cos(k_{\lambda' v' j'} R_{\lambda'} - l' \pi / 2) K_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J. \quad (4.8)$$

L'élément $K_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J$ est un élément de la *matrice de réactance* \mathbb{K}^J . Les fonctions :

$$F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME (1)}(R_{\lambda'}) = \frac{1}{k_{\lambda' v' j'}^{1/2}} \sin(k_{\lambda' v' j'} R_{\lambda'} - l' \pi / 2) \delta_{\lambda' \lambda} \delta_{v' v} \delta_{j' j} \delta_{l' l}$$

$$F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME (2)}(R_{\lambda'}) = \frac{1}{k_{\lambda' v' j'}^{1/2}} \cos(k_{\lambda' v' j'} R_{\lambda'} - l' \pi / 2) \delta_{\lambda' \lambda} \delta_{v' v} \delta_{j' j} \delta_{l' l} \quad (4.9)$$

sont respectivement les éléments des matrices représentant les fonctions régulières et irrégulières asymptotiques du mouvement radial (matrice diagonale).

4.2 Zone interne : résolution des équations différentielles couplées

4.2.1 Méthode de la propagation de la dérivée logarithmique

Plusieurs méthodes existent [127], [128] pour résoudre les systèmes d'équations différentielles couplées rencontrés dans les chapitres 2 et 3. Il existe deux approches principales. Soit on résoud numériquement le système d'équations couplées, dans sa forme différentielle ou intégrale, dans ce cas on parle de méthode utilisant une approximation de la solution ("approximate-solution approach"), soit on approxime d'une manière suffisamment acceptable la matrice potentielle et on résoud exactement le système d'équations couplées, dans ce cas on parle de méthode utilisant une approximation du potentiel ("approximate-potential approach"). Il existe deux types de résolution parmi ces deux approches. Soit on propage la fonction d'onde, c'est-à-dire on suit pas-à-pas la fonction, de la région interne à la région asymptotique.

Dans ce cas là, il existe les méthodes de type “approximation de la solution” [129, 130, 131, 132, 133] et de type “approximation du potentiel” [134, 135, 136, 137]. Soit on propage la dérivée logarithmique de la fonction d’onde ou l’inverse de la dérivée logarithmique (matrice \mathbb{R}). Dans ce cas là, il existe les méthodes de type “approximation de la solution” [138, 139, 101, 140, 141, 142, 143], de type “approximation du potentiel” [144, 145, 146, 147, 148], et de type “hybride” [102].

Nous avons utilisé dans notre étude la méthode de la dérivée logarithmique de Johnson [101] modifiée par Manoloupoulos [102]. Nous reprendrons ici très brièvement le contenu et les explications de ces articles. On doit donc résoudre le système d’équations couplées suivant, en utilisant la notation matricielle de (2.11) :

$$\mathbb{F}''(R) = \mathbb{W}(R) \mathbb{F}(R). \quad (4.10)$$

La fonction d’onde radiale $\mathbb{F}(R)$ est une matrice carrée, chacune de ses colonnes étant une solution linéaire indépendante du problème. En principe, on doit avoir une infinité d’équations couplées à résoudre, mais pour des raisons pratiques on ne retient qu’un nombre fini de fonctions de base. La *matrice dérivée logarithmique* est définie par :

$$\mathbb{Z}(R) = \mathbb{F}'(R) \mathbb{F}^{-1}(R). \quad (4.11)$$

C’est cette matrice qui est propagée directement plutôt que la fonction d’onde radiale elle-même pour éviter des problèmes d’instabilité qui peuvent se produire lorsque l’on commence dans la région classiquement interdite. De plus, on n’a pas de problème de normalisation de la fonction d’onde car elle est la même au numérateur et au dénominateur dans (4.11) et donc elle est compensée. Si on dérive l’équation (4.11) et qu’on utilise la relation (4.10), on obtient l’équation matricielle de Ricatti :

$$\mathbb{Z}'(R) = \mathbb{W}(R) - \mathbb{Z}^2(R).$$

Si on divise l’espace des R en secteurs $[a, b]$, c étant le milieu de ce secteur, la matrice \mathbb{Z} en b peut être obtenue connaissant la matrice \mathbb{Z} en a . Pour cela, il faut décomposer le secteur en deux sous-secteurs $[a, c]$ et $[c, b]$. On a les relations de récurrence suivantes :

$$\mathbb{Z}(c) = \hat{\mathcal{Y}}_4(a, c) - \hat{\mathcal{Y}}_3(a, c) \left[\mathbb{Z}(a) + \hat{\mathcal{Y}}_1(a, c) \right]^{-1} \hat{\mathcal{Y}}_2(a, c) \quad (4.12)$$

$$\mathbb{Z}(b) = \hat{\mathcal{Y}}_4(c, b) - \hat{\mathcal{Y}}_3(c, b) \left[\mathbb{Z}(c) + \hat{\mathcal{Y}}_1(c, b) \right]^{-1} \hat{\mathcal{Y}}_2(c, b). \quad (4.13)$$

Les expressions des quantités $\hat{\mathcal{Y}}_1, \hat{\mathcal{Y}}_2, \hat{\mathcal{Y}}_3, \hat{\mathcal{Y}}_4$ sont données dans [102] et dépendent de la largeur du secteur $[a, b]$ ainsi que de $\mathbb{W}(R)$. Ainsi, si on connaît la valeur de \mathbb{Z} en $R = 0$, on peut *propager* la matrice dérivée logarithmique de proche en proche et atteindre la zone externe asymptotique. Comme en $R = 0$ on se situe dans la zone classiquement interdite, les fonctions d’onde doivent être nulles : on choisit donc $\mathbb{F}(R = 0) = \mathbb{O}$. On choisit également $\mathbb{F}'(R = 0) = \mathbb{I}$ (où \mathbb{I} est la matrice unité et \mathbb{O} la

matrice nulle). Ainsi, $\mathbb{Z}(R = 0) = \infty \mathbb{I}$. On remarque également que la matrice $\mathbb{Z}(R)$ est réelle et symétrique quel que soit R , car d'après les relations de récurrence (4.12) et (4.13), si on prend la transposée de la matrice \mathbb{Z} à gauche, cela redonne la matrice \mathbb{Z} (en utilisant les propriétés des transposées de matrices, le fait que $\hat{\mathcal{Y}}_2 = \hat{\mathcal{Y}}_3$ et que l'on part d'une matrice \mathbb{Z} initiale réelle et symétrique).

4.2.2 Propagation de la matrice \mathbb{Z} en coordonnées de Smith–Whitten

En coordonnées hypersphériques, la variable de propagation est le rayon hypersphérique ρ . Le développement de la fonction d'onde est un développement de type adiabatique par secteur et non adiabatique pur, comme dans le cas des collisions inélastiques où la base ne change pas d'un secteur à un autre. On a donc une matrice dérivée logarithmique qui dépend du secteur où l'on se trouve :

$$\mathbb{Z}(\rho_p; \rho) = \mathbb{F}'(\rho_p; \rho) \mathbb{F}^{-1}(\rho_p; \rho). \quad (4.14)$$

Comme les bases adiabatiques changent d'un secteur à un autre, il faut donc procéder à un changement de base lorsque l'on change de secteur. Si on considère un secteur $[\rho_p^g; \rho_p^d]$ (respectivement bord gauche et droit du secteur p), centré en ρ_p et le secteur suivant $[\rho_{p+1}^g; \rho_{p+1}^d]$ centré en ρ_{p+1} , la fonction radiale ainsi que sa dérivée au bord gauche du secteur $p + 1$ sont reliées au bord droit du secteur p par :

$$\begin{aligned} \mathbb{F}(\rho_{p+1}; \rho = \rho_{p+1}^g) &= \mathbb{U}(\rho_{p+1}; \rho_p) \mathbb{F}(\rho_p; \rho = \rho_p^d) \\ \mathbb{F}'(\rho_{p+1}; \rho = \rho_{p+1}^g) &= \mathbb{U}(\rho_{p+1}; \rho_p) \mathbb{F}'(\rho_p; \rho = \rho_p^d) \end{aligned} \quad (4.15)$$

où les éléments de la matrice de changement de base $\mathbb{U}(\rho_{p+1}; \rho_p)$ sont donnés par :

$$U_{k\Omega, k'\Omega'}(\rho_{p+1}; \rho_p) = \langle \Phi_{k\Omega}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_{p+1}; \hat{\rho}^{\text{BF}}) | \Phi_{k'\Omega'}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}}) \rangle_{\hat{\rho}^{\text{BF}}}.$$

Si on substitue les relations (4.15) dans (4.14) et on utilise les propriétés des matrices inverses, on obtient :

$$\mathbb{Z}(\rho_{p+1}; \rho = \rho_{p+1}^g) = \mathbb{U}(\rho_{p+1}; \rho_p) \mathbb{Z}(\rho_p; \rho = \rho_p^d) \mathbb{U}^{-1}(\rho_{p+1}; \rho_p).$$

Comme la base $\Phi_{k\Omega}^{JME\epsilon_i\sigma}(\rho_p; \hat{\rho}^{\text{BF}})$ n'est pas une base complète, la matrice de changement de base $\mathbb{U}^{-1}(\rho_{p+1}; \rho_p) \neq {}^t\mathbb{U}(\rho_{p+1}; \rho_p)$ et la matrice $\mathbb{Z}(\rho_{p+1}; \rho_{p+1}^g)$ n'est plus symétrique. Par conséquent, à la fin de la propagation, la matrice de réactance n'est plus symétrique et la matrice de diffusion n'est plus unitaire. Il faut donc prendre garde à bien choisir un nombre suffisant de fonctions de base dans le développement de la fonction d'onde pour que la symétrie ne soit pas détruite.

On obtient la matrice \mathbb{Z} à une distance ρ_m suffisamment grande où le potentiel a atteint son comportement asymptotique pour chaque arrangement. On doit maintenant procéder au “matching” proprement dit, c'est-à-dire relier la partie interne (la dérivée logarithmique) avec la partie externe (les solutions asymptotiques). Le

problème est que l'étude de la partie interne a été réalisée en coordonnées hypersphériques, alors que l'étude de la partie externe n'est réalisable qu'en coordonnées de Jacobi pondérées. On pourrait transformer directement la matrice \mathbb{Z} obtenue en coordonnées hypersphériques en matrice \mathbb{Z} obtenue en coordonnées de Jacobi pondérées, mais cette tâche s'avère difficile car pour travailler à R_{λ_m} constant pour évaluer les solutions asymptotiques et comme $R_{\lambda_m} = \rho_m \cos \omega_\lambda$, il faut travailler à ρ_m variable. Il faut donc évaluer la matrice \mathbb{Z} en différents rayons hypersphériques et utiliser à chaque fois des fonctions adiabatiques différentes. Il est préférable de procéder de manière inverse. On va travailler à ρ_m constant et à R_{λ_m} variable. Connaissant les solutions asymptotiques en coordonnées de Jacobi pondérées, c'est-à-dire les fonctions radiales (4.9) $F_{\lambda'v'j'l,\lambda vjl}^{JME(1,2)}(R_{\lambda'_m})$ et leurs dérivées $\left(F_{\lambda'v'j'l,\lambda vjl}^{JME(1,2)}(R_{\lambda'_m})\right)'$, on va obtenir les fonctions hyperradiales correspondantes $F_{\lambda'v'j'l,\lambda vjl}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m)$ et leurs dérivées $\left(F_{\lambda'v'j'l,\lambda vjl}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m)\right)'$ ¹. L'obtention des fonctions et dérivées hyperradiales asymptotiques s'effectue en plusieurs étapes. Ceci va être expliqué dans les prochains paragraphes. Il faut notamment obtenir la correspondance entre les indices $\{\lambda, v, j, l\}$ caractérisant les états atome-diatome et les indices $\{k, \Omega\}$ caractérisant les états hypersphériques. Après cela, on peut obtenir les fonctions $F_{k'\Omega',\lambda vjl}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m)$ et leurs dérivées $\left(F_{k'\Omega',\lambda vjl}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m)\right)'$. Si on les note sous forme matricielle $\mathbb{F}_{hyp}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m)$ et $\mathbb{F}'_{hyp}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m)$, on peut déduire de la relation suivante :

$$\mathbb{Z}^J = \left[\left(\mathbb{F}_{hyp}^{JME(1)}(\rho_{n_s}; \rho_m) \right)' - \left(\mathbb{F}_{hyp}^{JME(2)}(\rho_{n_s}; \rho_m) \right)' \mathbb{K}^J \right] \left[\mathbb{F}_{hyp}^{JME(1)}(\rho_{n_s}; \rho_m) - \mathbb{F}_{hyp}^{JME(2)}(\rho_{n_s}; \rho_m) \mathbb{K}^J \right]^{-1},$$

la matrice de réactance \mathbb{K}^J :

$$\mathbb{K}^J = \left[\mathbb{Z}^J \mathbb{F}_{hyp}^{JME(2)}(\rho_{n_s}; \rho_m) - \left(\mathbb{F}_{hyp}^{JME(2)}(\rho_{n_s}; \rho_m) \right)' \right]^{-1} \left[\mathbb{Z}^J \mathbb{F}_{hyp}^{JME(1)}(\rho_{n_s}; \rho_m) - \left(\mathbb{F}_{hyp}^{JME(1)}(\rho_{n_s}; \rho_m) \right)' \right].$$

¹Le canal élastique nécessite en réalité un traitement particulier et n'est pas donné par les fonctions (4.9). Dans la zone asymptotique, on suppose que ρ_m est suffisamment grand pour que l'interaction entre l'atome et la diatomique soit décrit par un potentiel isotrope $U(R_\lambda) = -C_6^{a-d}(r_\lambda = r_{\lambda_{eq}})/R_\lambda^6$ (le coefficient C_6^{a-d} est défini dans le chapitre 5 et $r_{\lambda_{eq}}$ est la distance d'équilibre de la diatomique). Ainsi on considère qu'il n'y a plus de couplages dans cette région et qu'il n'y a plus de collisions inélastiques qui se produisent. La fonction d'onde radiale élastique est solution de l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR_\lambda^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_\lambda^2} + U(R_\lambda) \right) F_{\lambda vjl,\lambda vjl}^{JME}(R_\lambda) = \frac{\hbar^2 k_{\lambda vj}^2}{2\mu} F_{\lambda vjl,\lambda vjl}^{JME}(R_\lambda)$$

Cette équation est résolue jusqu'à une certaine distance, typiquement lorsque l'interaction atome-diatome $U(R_\lambda)$ devient négligeable devant l'énergie de collision $\hbar^2 k_{\lambda vj}^2/2\mu$. A ultra-basse énergie, l'énergie de collision étant très faible, il faut résoudre l'équation radiale jusqu'à de très grandes distances. On utilise la méthode de de Vogelaere [129] pour résoudre cette équation.

Les matrices de diffusion et transition sont obtenues par :

$$\mathbb{S}^J = [\mathbb{I} + i\mathbb{K}^J] [\mathbb{I} - i\mathbb{K}^J]^{-1} \quad \mathbb{T}^J = \mathbb{I} - \mathbb{S}^J.$$

4.2.3 Passage des coordonnées de Jacobi SF à Delves-Fock SF

La première étape consiste à obtenir l'équivalent hypersphérique des fonctions asymptotiques en coordonnées de Jacobi pondérées. A ρ_m , on doit avoir d'une part pour l'onde partielle décrivant la solution particulière $\{\lambda, v, j, l\}$:

$$\begin{aligned} \psi_{\lambda v j l}^{JME} &= \frac{2}{\rho^{5/2}} \sum_{\lambda'' v'' j'' l''} \frac{\chi_{\lambda'' v'' j''}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda''})}{\sin 2\omega_{\lambda''}} Y_{j'' l''}^{JM}(\hat{R}_{\lambda''}^{\text{SF}}, \hat{r}_{\lambda''}^{\text{SF}}) \\ &\quad \times F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME (1,2)}(\rho_{n_s}; \rho) \Big|_{\rho=\rho_m}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

et d'autre part :

$$\begin{aligned} \psi_{\lambda v j l}^{JME} &= \sum_{\lambda'' v'' j'' l''} \frac{1}{R_{\lambda''}} \Phi_{\lambda'' v'' j'' l''}^{JME}(\hat{R}_{\lambda''}^{\text{SF}}, \vec{r}_{\lambda''}^{\text{SF}}) F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_{\lambda''}) \Big|_{\rho=\rho_m} \\ &= \frac{1}{R_{\lambda}} \frac{\chi_{\lambda v j}(r_{\lambda})}{r_{\lambda}} Y_{j l}^{JM}(\hat{R}_{\lambda}^{\text{SF}}, \hat{r}_{\lambda}^{\text{SF}}) F_{\lambda v j l, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_{\lambda}) \Big|_{\rho=\rho_m} \\ &= \frac{2}{\rho^2} \frac{\chi_{\lambda v j}(r_{\lambda})}{\sin 2\omega_{\lambda}} Y_{j l}^{JM}(\hat{R}_{\lambda}^{\text{SF}}, \hat{r}_{\lambda}^{\text{SF}}) F_{\lambda v j l, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_{\lambda}) \Big|_{\rho=\rho_m}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

où on a utilisé le fait que l'on a uniquement des éléments diagonaux dans (4.9). En multipliant (4.16) et (4.17) par $[\chi_{\lambda' v' j'}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda}) Y_{j' l'}^{JM}(\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \hat{r}_{\lambda'}^{\text{SF}})]^*$, en les identifiant, en utilisant les relations d'orthogonalité des fonctions $Y_{j l}^{JM}(\hat{R}_{\lambda}^{\text{SF}}, \hat{r}_{\lambda}^{\text{SF}})$ et $\chi_{\lambda v j}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda})$, et en intégrant sur toutes les coordonnées sauf ρ , on obtient :

$$\begin{aligned} F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME (1,2)}(\rho_{n_s}; \rho) &= \rho^{1/2} \left\langle \chi_{\lambda' v' j'}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda}) \left| \chi_{\lambda v j}(r_{\lambda}) F_{\lambda v j l, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_{\lambda}) \right\rangle_{\omega_{\lambda}} \Big|_{\rho=\rho_m} \\ &\quad \times \delta_{j' j} \delta_{l' l} \delta_{\lambda' \lambda} \end{aligned}$$

et pour les dérivées :

$$\begin{aligned} &\left(F_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^{JME (1,2)}(\rho_{n_s}; \rho) \right)' \\ &= \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \rho^{1/2} \left\langle \chi_{\lambda' v' j'}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda}) \left| \chi_{\lambda v j}(r_{\lambda}) F_{\lambda v j l, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_{\lambda}) \right\rangle_{\omega_{\lambda}} \right\} \Big|_{\rho=\rho_m} \delta_{j' j} \delta_{l' l} \delta_{\lambda' \lambda} \\ &= \left\langle \chi_{\lambda' v' j'}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda}) \left| \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \rho^{1/2} \chi_{\lambda v j}(r_{\lambda}) F_{\lambda v j l, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_{\lambda}) \right\} \right\rangle_{\omega_{\lambda}} \Big|_{\rho=\rho_m} \delta_{j' j} \delta_{l' l} \delta_{\lambda' \lambda}. \end{aligned}$$

On a utilisé le fait que dans la région asymptotique il n'y ait pas de recouvrement entre différents arrangements. La dérivée partielle par rapport à ρ doit être effectuée avec prudence car les coordonnées R_λ et r_λ dépendent de ρ d'après (10.1). On a :

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \rho^{1/2} \chi_{\lambda v j}(r_\lambda) F_{\lambda v j l, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_\lambda) \right\} = \rho^{1/2} \left\{ \cos \omega_\lambda \chi_{\lambda v j}(r_\lambda) \left(F_{\lambda v j l, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_\lambda) \right)' \right. \\ \left. + \sin \omega_\lambda \chi'_{\lambda v j}(r_\lambda) F_{\lambda v j l, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_\lambda) \right\} + \frac{1}{2 \rho^{1/2}} \chi_{\lambda v j}(r_\lambda) F_{\lambda v j l, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(R_\lambda).$$

4.2.4 Passage des coordonnées de Delves–Fock SF à Delves–Fock BF $_\lambda$

La deuxième étape consiste à passer du référentiel fixe au référentiel mobile en effectuant le changement (C.10) dans (4.16) :

$$Y_{j'v'}^{JM}(\hat{R}_{\lambda'}^{\text{SF}}, \hat{r}_{\lambda'}^{\text{SF}}) = \sum_{\Omega_{\lambda'}} \mathcal{C}_{v'\Omega_{\lambda'}}^{\epsilon_i} Y_{j'\Omega_{\lambda'}}^{JM\epsilon_i}(\hat{R}_{\lambda'}^{\text{BF}}, \hat{r}_{\lambda'}^{\text{BF}}).$$

Les coefficients $\mathcal{C}_{v'\Omega_{\lambda'}}^{\epsilon_i}$ sont donnés par (C.11), la seule différence étant la dépendance en λ' mais cela ne change rien au formalisme. On pose :

$$F_{\lambda'v'j'\Omega_{\lambda'}, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m) = \sum_{v'} \mathcal{C}_{v'\Omega_{\lambda'}}^{\epsilon_i} F_{\lambda'v'j'v', \lambda v j l}^{JME (1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m).$$

pour obtenir le développement attendu de l'onde partielle :

$$\psi_{\lambda v j l}^{JME} = \frac{1}{\rho_m^{5/2}} \sum_{\lambda'v'j'\Omega_{\lambda'}} \chi_{\lambda'v'\Omega_{\lambda'}}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda'}) Y_{j'\Omega_{\lambda'}}^{JM\epsilon_i}(\hat{R}_{\lambda'}^{\text{BF}}, \hat{r}_{\lambda'}^{\text{BF}}) F_{\lambda'v'j'\Omega_{\lambda'}, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m) \\ = \frac{1}{\rho_m^{5/2}} \sum_{\lambda'v'j'\Omega_{\lambda'}} \chi_{\lambda'v'\Omega_{\lambda'}}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda'}) P_{j'\Omega_{\lambda'}}^{\Omega_{\lambda'}}(\eta_{\lambda'}) N_{\Omega_{\lambda'}}^{JM\epsilon_i}(\alpha_{\lambda'}, \beta_{\lambda'}, \gamma_{\lambda'}) \\ F_{\lambda'v'j'\Omega_{\lambda'}, \lambda v j l}^{JME (1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m).$$

4.2.5 Passage des coordonnées de Delves–Fock BF $_\lambda$ à Smith–Whitten

La troisième étape consiste à passer du référentiel BF $_\lambda$ en coordonnées de Delves–Fock au référentiel BF $_Q$ en coordonnées de Smith–Whitten. Pour passer dans le référentiel BF $_Q$, il faut réorienter l'axe de moindre inertie GZ le long de \vec{Q} (et non plus le long de \vec{R}_λ) par une rotation autour de l'axe commun GY (perpendiculaire au plan triatomique) d'angle $\beta_{\lambda \rightarrow Q}$ défini en (3.22), souvent très petit. La matrice de transformation est décrite par :

$$U_{\lambda''v''j''\Omega'', \lambda'v'j'\Omega_{\lambda'}}^J = \left\langle \chi_{\lambda''v''j''}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda''}) P_{j''\Omega''}^{\Omega''}(\eta_{\lambda''}) \middle| d_{\Omega''\Omega_{\lambda'}}^J(\beta_{\lambda' \rightarrow Q}) \left| \chi_{\lambda'v'j'}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda'}) P_{j'\Omega_{\lambda'}}^{\Omega_{\lambda'}}(\eta_{\lambda'}) \right\rangle_{\omega_{\lambda'}, \eta_{\lambda'}}$$

où $d_{\Omega''\Omega'}^J(\beta_{\lambda'\rightarrow Q})$ représente la rotation d'angle $\beta_{\lambda'\rightarrow Q}$ autour de l'axe GY , donné par la formule (3.55) de [103]. On obtient donc :

$$F_{\lambda''v''j''\Omega'',\lambda v j l}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m) = \sum_{\lambda'v'j'\Omega'} U_{\lambda''v''j''\Omega'',\lambda'v'j'\Omega'}^J F_{\lambda'v'j'\Omega',\lambda v j l}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m).$$

et la fonction d'onde s'écrit maintenant :

$$\psi_{\lambda v j l}^{JME} = \frac{1}{\rho_m^{5/2}} \sum_{\lambda''v''j''\Omega''} \chi_{\lambda''v''\Omega''}(\rho_{n_s}; \omega_{\lambda''}) P_{j''}^{\Omega''}(\eta_{\lambda''}) N_{\Omega''}^{JM\epsilon_i}(\alpha_{\lambda''}, \beta_{\lambda''}, \gamma_{\lambda''}) \times F_{\lambda''v''j''\Omega'',\lambda v j l}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m).$$

A une distance de matching ρ_m suffisamment grande, lorsque le potentiel ne dépend plus de l'angle η_λ , chaque fonction adiabatique $\varphi_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}(\rho_{n_s}; \theta, \phi)$, évaluée en ρ_{n_s} et pour une valeur donnée de Ω , converge vers un état $\chi_{\lambda v \Omega}(\rho_{n_s}; \omega_\lambda) P_j^\Omega(\eta_\lambda)$ bien particulier. On peut avoir ainsi la correspondance entre les états hypersphériques et les états rovibrationnels d'un arrangement :

$$\{k'', \Omega''\} \longleftrightarrow \{\lambda'', v'', j'', \Omega''\} \\ F_{k''\Omega'',\lambda v j l}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m) \longleftrightarrow F_{\lambda''v''j''\Omega'',\lambda v j l}^{JME}(\rho_{n_s}; \rho_m).$$

Cette procédure doit être également réalisée pour les dérivées $(F_{\lambda'v'j'l',\lambda v j l}^{JME(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho_m))'$.

4.3 Grandeurs observables

On se place dans le référentiel fixe. Un jet de molécules préparées dans un état $\{\lambda, v, j, m_j\}$ d'énergie $\varepsilon_{\lambda,v,j,m_j}$ est envoyé sur des atomes se situant au centre du référentiel ; l'énergie relative entre les deux ensembles étant égale à l'énergie de collision E_{coll} . On note F_i le flux incident de particules, c'est-à-dire le nombre de particules N traversant par unité de temps une surface unité S , perpendiculaire à la direction des particules incidentes. On dispose d'un détecteur suffisamment éloigné de la zone d'interaction, dont l'ouverture est vue par le centre du référentiel sous un angle $d\Omega = \sin \theta_R d\theta_R d\phi_R$ dans la direction (θ_R, ϕ_R) . Le nombre dn de molécules diffusées par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction (θ_R, ϕ_R) et dans l'état $\{\lambda', v', j', m'_j\}$ est donné par :

$$dn = F_i \sigma(\theta_R, \phi_R)_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j} d\Omega, \quad (4.18)$$

où $\sigma(\theta_R, \phi_R)_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j}$ est la section efficace différentielle d'état à état. Elles s'exprime en fonction de l'amplitude de diffusion par :

$$\sigma(\theta_R, \phi_R)_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j} = \frac{k_{\lambda' v' j'}}{k_{\lambda v j}} \left| f_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j}^{(+)}(\vec{k}_{\lambda v j}; \hat{R}_{\lambda'}) \right|^2.$$

La section intégrale d'état à état est alors donnée par :

$$\sigma_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j} = \int d\Omega \sigma(\theta_R, \phi_R)_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j} \quad (4.19)$$

$$= \frac{k_{\lambda' v' j'}}{k_{\lambda v j}} \int d\Omega \left| f_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j}^{(+)}(\vec{k}_{\lambda v j}; \hat{R}_{\lambda'}) \right|^2. \quad (4.20)$$

D'un point de vue expérimental, il se trouve qu'il est difficile de préparer les molécules dans un état magnétique m_j donné et de procéder à l'analyse suivant les états magnétiques m'_j . On est donc amené à moyennner les sections efficaces sur les états magnétiques initiaux m_j et de les sommer sur les états magnétiques finals m'_j :

$$\sigma_{\lambda v j \rightarrow \lambda' v' j'} = \frac{1}{2j+1} \sum_{m_j m'_j} \sigma_{\lambda v j m_j \rightarrow \lambda' v' j' m'_j}. \quad (4.21)$$

Dans ces expressions $\vec{k}_{\lambda v j}$ représente le vecteur d'onde associé au mouvement relatif initial de la collision entre l'atome et la molécule dans l'état $\{\lambda, v, j\}$ (la valeur de m_j étant maintenant inutile) et $\vec{k}_{\lambda' v' j'}$ le vecteur d'onde relatif final. En remplaçant (4.7) dans (4.20), des simplifications se produisent grâce aux relations d'orthogonalité des coefficients de Clebsch–Gordan et des harmoniques sphériques. On obtient alors :

$$\sigma_{\lambda v j \rightarrow \lambda' v' j'} = \frac{\pi}{(2j+1)k_{\lambda v j}^2} \sum_{J, l, l'} (2J+1) |T_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J|^2. \quad (4.22)$$

Les sections efficaces énergétiquement élastiques (avec ou sans réarrangement) sont données par :

$$\begin{aligned} \sigma^{el} &= \sigma_{\lambda v j \rightarrow \lambda v j} \\ &= \frac{\pi}{(2j+1)k_{\lambda v j}^2} \sum_{J, l} (2J+1) |T_{\lambda v j l, \lambda v j l}^J|^2 \\ &= \frac{\pi}{(2j+1)k_{\lambda v j}^2} \sum_{J, l} (2J+1) |1 - S_{\lambda v j l, \lambda v j l}^J|^2, \end{aligned} \quad (4.23)$$

et les sections efficaces énergétiquement inélastiques (avec ou sans réarrangement) par :

$$\begin{aligned} \sigma^{in} &= \sum_{\lambda' v' j' \neq \lambda v j} \sigma_{\lambda v j \rightarrow \lambda' v' j'} \\ &= \sum_{\lambda' v' j' \neq \lambda v j} \frac{\pi}{(2j+1)k_{\lambda v j}^2} \sum_{J, l, l'} (2J+1) |T_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J|^2 \\ &= \frac{\pi}{(2j+1)k_{\lambda v j}^2} \sum_{J, l, l'} (2J+1) \sum_{\lambda' v' j' \neq \lambda v j} |S_{\lambda' v' j' l', \lambda v j l}^J|^2 \\ &= \frac{\pi}{(2j+1)k_{\lambda v j}^2} \sum_{J, l, l'} (2J+1) \left(1 - |S_{\lambda v j l, \lambda v j l}^J|^2 \right) \end{aligned} \quad (4.24)$$

car $T_{ij} = -S_{ij}$ si $i \neq j$. On exprimera les taux de collision élastiques et inélastiques, à une énergie de collision E_{coll} donnée, de la manière suivante :

$$K^{el} = \sigma^{el} \cdot v = \sigma^{el} \sqrt{\frac{2E_{coll}}{\mu_{a-d}}} \quad K^{in} = \sigma^{in} \cdot v = \sigma^{in} \sqrt{\frac{2E_{coll}}{\mu_{a-d}}} \quad (4.25)$$

où v désigne la vitesse relative des deux particules.

4.4 Symétrie des fonctions d'onde et ondes partielles

Lorsque deux atomes d'une molécule diatomique sont identiques, il se trouve que les nombres quantiques rotationnels de la diatomique composée d'atomes bosoniques sont *pairs* et d'atomes fermioniques *impairs*. Pour expliquer cela, il faut développer la fonction d'onde totale de la diatomique :

$$\begin{aligned} \Psi &= \psi^{el} \cdot \psi^{nuc} = \psi_{spat}^{el} \cdot \psi_{spin}^{el} \cdot \psi_{spat}^{nuc} \cdot \psi_{spin}^{nuc} \\ &= \psi_{spat}^{el} \cdot \psi_{spin}^{el} \cdot \psi_{spat-vib}^{nuc} \cdot \psi_{spat-rot}^{nuc} \cdot \psi_{spin}^{nuc} \end{aligned}$$

et regarder ce qu'il se passe quand on permute les deux noyaux. Dans notre étude de collision entre un alcalin et une diatomique d'alcalins, on se limite au cas des noyaux dont le spin nucléaire total ainsi que sa projection sur l'axe de quantification sont maximaux, au cas où le spin électronique total ainsi que sa projection sont maximaux et au cas où le spin total ainsi que sa projection sont maximaux. Ainsi, $F = F_{max} = I + S$ et $M_F = +F_{max}$. Dans ce cas de figure, seule intervient la surface électronique quartet, sans aucune contribution des surfaces doublet. La fonction d'onde électronique de l'état fondamental de la surface quartet des trois atomes se corrèle à un état 2S de l'atome et un état $^3\Sigma_u^+$ de la diatomique dans la partie asymptotique atome-diatome (*simple continuum*) et à trois états 2S dans la partie asymptotique atome-atome-atome (*double continuum*). La partie de spin nucléaire ψ_{spin}^{nuc} est symétrique lors de la permutation de deux noyaux, ne donnant pas de changement dans la fonction d'onde totale. La partie spatiale nucléaire $\psi_{spat-vib}^{nuc} \cdot \psi_{spat-rot}^{nuc}$ impose un facteur $(-1)^j$ lors de la permutation des deux noyaux (provenant de la fonction rotationnelle, la fonction vibrationnelle reste la même). La partie de spin électronique ψ_{spin}^{el} est symétrique lors de la permutation de deux noyaux, ne donnant pas de changement. La partie spatiale électronique ψ_{spat}^{el} est déterminée par le symbole $^3\Sigma_u^+$ de la diatomique. Lorsque l'on permute les deux noyaux, on peut penser que cela n'affecte que la partie spatiale nucléaire ψ_{spat}^{nuc} de la fonction d'onde. Il ne faut pas oublier que la partie spatiale électronique dépend de manière paramétrique des noyaux car nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de Born–Oppenheimer (justifiée par les très faibles énergies de collision). Par exemple pour une diatomique à deux électrons, la fonction d'onde spatiale électronique s'écrit $\psi_{spat}^{el}(R_A, R_B; r_1^A, r_2^B)$, R_A, R_B décrivant la position des deux noyaux. Quand on permute deux noyaux dans $\psi_{spat-rot}^{nuc}$, ils sont également permutés dans ψ_{spat}^{el} , changeant

automatiquement le comportement de la fonction d'onde électronique car les électrons suivent automatiquement leurs noyaux. Pour juste permuter les noyaux sans permuter les électrons, il faut faire revenir à leur place les électrons, ce qui est réalisé en appliquant une inversion par rapport au centre de masse et une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de rotation de la diatomique. L'effet de l'inversion est exprimé par un facteur ± 1 si le caractère en indice du terme électronique est g ou u alors que l'effet de la réflexion est exprimé par un facteur ± 1 si le caractère en exposant est \pm . Le terme électronique est ${}^3\Sigma_u^+$; il y a donc un facteur multiplicatif $(-1) \times (+1) = (-1)$ supplémentaire lors de la permutation des deux noyaux, à rajouter à $(-1)^j$.

Au final, la permutation de deux noyaux ajoute un terme multiplicatif $(-1)^{j+1}$ à la fonction d'onde totale de la diatomique dans notre cas. Si les atomes sont de caractère bosonique, les noyaux sont de caractère fermionique et la fonction d'onde totale doit être antisymétrique lors de l'échange de deux noyaux. Les valeurs prises par j doivent par conséquent être *pairs* afin que $(-1)^{j+1} = -1$. Si les atomes sont de caractère fermionique, les noyaux sont de caractère bosonique et la fonction d'onde totale doit être symétrique lors de l'échange de deux noyaux. Les valeurs prises par j doivent être *impairs* pour que $(-1)^{j+1} = +1$.

Dans l'expression (4.22) de la section efficace intégrale, on doit calculer chaque contribution des ondes partielles J . Pour une valeur donnée de J , et si on fixe le niveau rotationnel initial j de la molécule, les nombres quantiques l dans le développement de la somme de (4.22) ne peuvent prendre que des valeurs satisfaisant l'inégalité du triangle tel que $|J - j| \leq l \leq J + j$. Pour chaque onde partielle, il faut également ajouter la symétrie d'inversion lorsqu'il n'y a pas de champs extérieurs. On note souvent Π le signe de $\epsilon_i = (-1)^{j+l}$ et on résume une onde partielle de parité définie par J^Π . Il faut enfin connaître la valeur de $\epsilon_i (-1)^J$ quand $\Omega = 0$ (voir formule (C.9)). Si elle vaut $+1$ (c'est-à-dire quand J est pair et Π est positif ou J est impair et Π négatif), les fonctions de Wigner de parité bien définie existent. Si elle vaut -1 (c'est-à-dire quand J est pair et Π est négatif ou J est impair et Π positif), elles n'existent pas. Dans le premier cas, on doit tenir compte de la projection $\Omega = 0$ et on parle dans la littérature de "parity favoured" (parité favorisée), dans le deuxième cas, on ne doit pas tenir compte de $\Omega = 0$ et on parle de "parity unfavoured" (parité non favorisée).

Dans le cas des bosons et pour une onde partielle J donnée, comme dans notre étude le nombre quantique rotationnel initial est $j = 0$, on a $l = J$ et $\epsilon_i = (-1)^{j+l} = (-1)^J$. $\Pi = +$ si J est pair et $\Pi = -$ si J est impair. De ce fait on a automatiquement une symétrie "parity favoured". Le tableau (4.1) résume ces considérations de symétrie. Dans le cas des fermions, comme dans notre étude le nombre quantique rotationnel initial est $j = 1$, on a $|J - 1| \leq l \leq J + 1$ et $\epsilon_i = (-1)^{1+l}$. Quand l est pair, $\Pi = -$ et quand l est impair, $\Pi = +$. Comme pour une même valeur de J on peut avoir deux parités différentes suivant la valeur prise par l , on doit donc distinguer les ondes partielles correspondant à $\epsilon_i (-1)^J = +1$ ("parity favoured") de celles correspondant

J^Π	0^+	1^-	2^+	3^-
l	0	1	2	3
Ω	0	0,1	0,1,2	0,1,2,3

FIG. 4.1 – Ondes partielles, système bosonique, $j = 0$.

J^Π	0^+	1^-	2^+	3^-
l	1	0,2	1,3	2,4
Ω	0	0,1	0,1,2	0,1,2,3

J^Π	1^+	2^-	3^+
l	1	2	3
Ω	1	1,2	1,2,3

FIG. 4.2 – Ondes partielles, système fermionique, $j = 1$. Le tableau de gauche correspond à $\epsilon_i (-1)^J = +1$ et le tableau de droite à $\epsilon_i (-1)^J = -1$.

à $\epsilon_i (-1)^J = -1$ (“parity unfavoured”). Le tableau (4.2) résume ces considérations de symétrie.

A ultra-basse énergie, seule l’onde partielle J^Π correspondant à l’onde $l = 0$ du mouvement relatif atome-diatome est dominante, les ondes partielles contenant les autres valeurs de l étant négligeables. En effet, l’énergie de collision est tellement petite que la barrière centrifuge créée par les autres valeurs de $l > 0$ empêche toute approche de l’atome de la diatomique. Dans le cas des bosons et pour $j = 0$, seule l’onde 0^+ est importante alors que dans le cas des fermions et pour $j = 1$ seule l’onde 1^- l’est. Comme il faut utiliser deux valeurs de Ω en ce qui concerne les fermions pour l’onde 1^- alors qu’une suffit en ce qui concerne les bosons pour l’onde 0^+ , le calcul pour des systèmes fermioniques est deux fois plus long que pour des systèmes bosoniques à ultra-basse énergie concernant ces niveaux rotationnels initiaux. D’une manière générale pour tout système de trois atomes identiques, l’onde $l = 0$ nécessaire pour décrire le comportement aux ultra-basses énergies correspond à une onde partielle $J^\Pi = j^\Pi$ (Π étant le signe de $(-1)^j$ dans ce cas), le nombre de Ω nécessaire étant de $j + 1$. Ceci est beaucoup plus complexe que pour des collisions atome-atome à ultra-basse énergie car la molécule possède une structure interne rotationnelle et l’onde partielle prépondérante en dépend.

4.5 Comportement aux ultra-basses énergies

4.5.1 Lois de seuil de Wigner

En 1948, Wigner [149] montra qu’à ultra-basse température, les sections efficaces se comportent de manière tout à fait particulières. Il démontra que les sections efficaces sont proportionnelles aux vecteurs d’onde initial et final par la relation ² :

$$\sigma_{i \rightarrow f} \propto k_i^{2l_i - 1} k_f^{2l_f + 1} \quad (4.26)$$

²Cette expression n’est valable que pour des potentiels qui décroissent plus vite que le potentiel centrifuge à grande distance, c’est-à-dire pour des potentiels se comportant en $-1/R^n$; $n > 2$.

où l_i et l_f sont respectivement les nombres quantiques correspondant au moment cinétique orbital initial et final du mouvement relatif atome-diatome et k_i et k_f sont les normes des vecteurs d'onde initial et final associés. De manière similaire, E_i (que l'on note souvent E_{coll}) et E_f désigne respectivement l'énergie cinétique de translation initiale et finale. Pour les sections efficaces élastiques, $k_i = k_f$ et $l_i = l_f$. D'où :

$$\sigma_{i \rightarrow f} \propto k_i^{4l_i}. \quad (4.27)$$

Or :

$$k_i = \left(\frac{2\mu_{a-d}E_i}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad (4.28)$$

d'où :

$$\sigma^{el} \propto E_i^{2l_i}.$$

Et pour le taux de collision, on obtient :

$$K^{el} \propto E_i^{2l_i + \frac{1}{2}}.$$

Pour les sections efficaces inélastiques (et dans le cas d'une relaxation), si ε_i désigne l'énergie interne initiale de la molécule, et $\varepsilon_f < \varepsilon_i$ l'énergie interne finale, et si on se place à ultra-basse température, on a $k_i \ll k_f$ et $E_i \ll E_f$, ($\forall i, f; i \neq f$). En première approximation, on pose que k_f est constante par rapport à k_i c'est-à-dire ne varie pas quand k_i varie. On obtient donc :

$$\begin{aligned} \sigma_{i \rightarrow f} &\propto k_i^{2l_i-1} \propto E_i^{l_i - \frac{1}{2}}, \quad (\forall i, f; i \neq f) \\ \sigma^{in} &= \sum_f \sigma_{i \rightarrow f}, \quad (\forall i, f; i \neq f) \\ &\propto E_i^{l_i - \frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Et pour les taux de collision, on obtient :

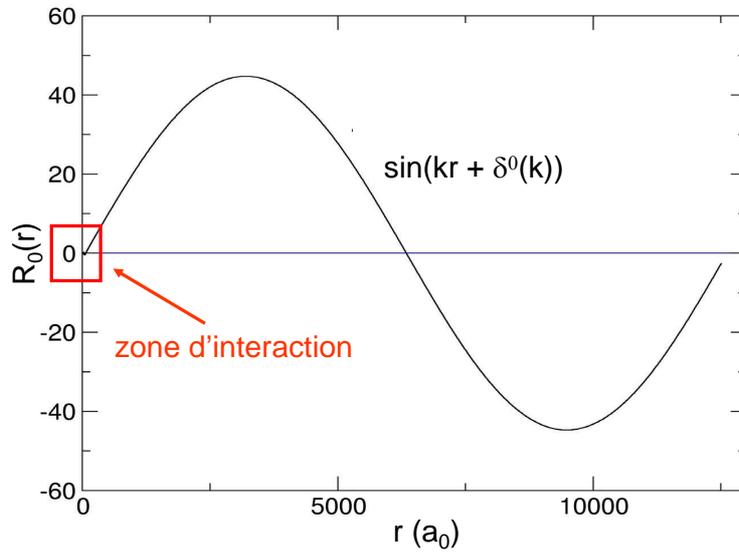
$$\begin{aligned} K_{i \rightarrow f} &\propto E_i^{l_i} \\ K^{in} &= \sum_f K_{i \rightarrow f}, \quad (\forall i, f; i \neq f) \\ &\propto E_i^{l_i}. \end{aligned}$$

Ainsi, à ultra-basse énergie, lorsque $l_i = 0$, les sections efficaces élastiques et inélastiques se comportent en :

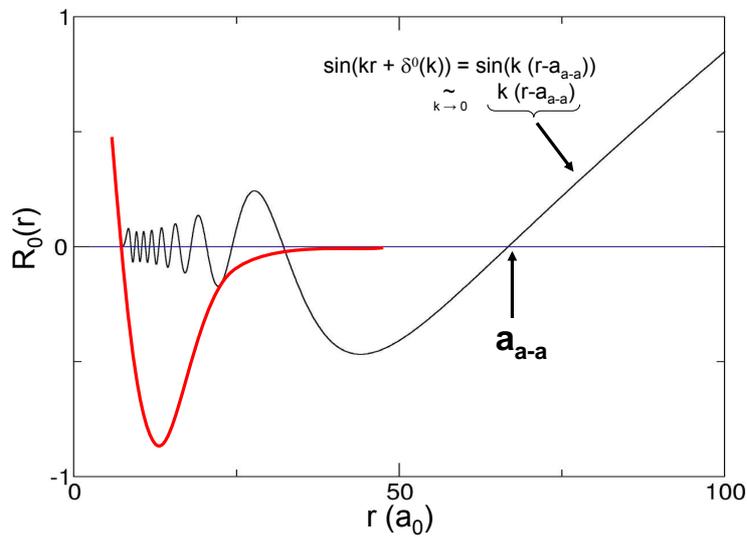
$$\sigma^{el} \propto const. \quad \sigma^{in} \propto E_{coll}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.30)$$

et les taux de collision élastiques et inélastiques en :

$$K^{el} \propto E_{coll}^{\frac{1}{2}} \quad K^{in} \propto const. \quad (4.31)$$



(a) Zone asymptotique



(b) Zone d'interaction

FIG. 4.3 – Comportement de la fonction radiale atome-atome à ultra-basse énergie pour un potentiel diatomique arbitraire.

4.5.2 Longueur de diffusion

Longueur de diffusion atome-atome

On rappelle brièvement la théorie de la diffusion atome-atome par un potentiel $V(r)$ pour une énergie de collision E . Les solutions de l'équation de Schrödinger peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire de produits d'harmoniques sphériques $Y_l^{m_l}(\hat{r})$ (plus précisément de polynômes de Legendre $P_l(\cos \theta)$) et de fonctions radiales $R_l(r)$ solutions de :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_l(r)}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu_{a-a}}{\hbar^2} V(r) \right] R_l(r) = 0$$

où :

$$k^2 = \frac{2\mu_{a-a}}{\hbar^2} E_{coll}$$

et μ_{a-a} est la masse réduite atome-atome. D'une part, la forme asymptotique de $R_l(r)$ (si $V(r)$ diminue plus vite que $1/r$ quand $r \rightarrow \infty$) s'écrit :

$$R_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{r} \sin(kr - l\pi/2 + \delta^l(k)) \quad (4.32)$$

où $\delta^l(k)$ est le *déphasage* dans l'onde l créé par le potentiel. Il contient toute l'information de la diffusion. La fonction d'onde totale est développée sur la base des polynômes de Legendre. La forme asymptotique de ces fonctions est :

$$\Psi^+(\vec{k}, \vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{i}{2kr} \sum_{l=0}^{\infty} (-i)^l (2l+1) P_l(\cos \theta) [e^{-ikr} e^{il\pi/2} - S^l(k) e^{ikr} e^{-il\pi/2}] \quad (4.33)$$

où l'on a posé :

$$S^l(k) = e^{2i\delta^l(k)}. \quad (4.34)$$

D'autre part, la fonction d'onde totale doit vérifier les conditions aux limites asymptotiques :

$$\Psi^+(\vec{k}, \vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{ikz} + \frac{f^+(\theta)}{r} e^{ikr} \quad (4.35)$$

où le premier terme correspond à la particule libre non diffusée qui se déplace selon l'axe Oz (onde plane) et le deuxième à la particule diffusée par le potentiel (onde sphérique sortante). L'amplitude de diffusion f^+ dépend ici uniquement de l'angle θ . La section efficace différentielle de diffusion s'écrit :

$$\sigma(\theta, \phi) = \sigma(\theta) = |f_k^+(\theta)|^2.$$

On déduit l'amplitude de diffusion en faisant $\Psi^+(\vec{k}, \vec{r}) - e^{ikz}$ en utilisant (4.33) et (4.35). En identifiant, on trouve :

$$f_k^+(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(k) P_l(\cos \theta)$$

où :

$$f_l(k) = \frac{1}{k} \sqrt{(2l+1)} e^{i\delta^l(k)} \sin \delta^l(k).$$

On déduit :

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta^l(k)} \sin \delta^l(k) P_l(\cos \theta) \right|^2.$$

La section efficace intégrale de diffusion est donnée par :

$$\begin{aligned} \sigma &= \int d\Omega \sigma(\theta) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \sigma(\theta) \\ &= \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l,l'=0}^{\infty} (2l+1) (2l'+1) e^{i(\delta^l(k)-\delta^{l'}(k))} \sin \delta^l(k) \sin \delta^{l'}(k) \int d\Omega P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \right| \\ &= \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l,l'=0}^{\infty} \frac{4\pi (2l+1) (2l'+1)}{2l+1} e^{i(\delta^l(k)-\delta^{l'}(k))} \sin \delta^l(k) \sin \delta^{l'}(k) \delta_{ll'} \right|, \end{aligned}$$

du fait de :

$$\begin{aligned} \int d\Omega P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \\ &= 2\pi \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}. \end{aligned}$$

On a finalement :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\delta^l(k)). \quad (4.36)$$

Le déphasage $\delta^l(k)$ dépend de l'énergie et bien sûr du potentiel. Lorsque $k \rightarrow 0$, on a $\delta^l(k) = n_l \pi$; $n_l \in \mathbb{N}$. Ceci constitue le théorème de Levinson.

On définit la *longueur de diffusion atome-atome* par l'expression suivante ($l=0$ quand $k \rightarrow 0$)³ :

$$a_{a-a} = \lim_{k \rightarrow 0} -\frac{\tan \delta^0(k)}{k} \simeq \lim_{k \rightarrow 0} -\frac{\delta^0(k)}{k} \quad (4.37)$$

³Cette expression n'est valable que pour des potentiels se comportant en $-1/R^n$; $n \geq 3$ à grande distance.

La quantité a_{a-a} a les dimensions d'une longueur, mais peut être aussi bien positive, négative, nulle qu'infinie. Le comportement des sections efficaces à ultra-basse énergie dans (4.36) devient constant et s'exprime par :

$$\sigma \xrightarrow[k \rightarrow 0]{} 4\pi a_{a-a}^2$$

La longueur de diffusion contient toute l'information nécessaire pour décrire la section efficace dans ce domaine d'énergie. On donne une définition graphique de la longueur de diffusion sur la figure 4.3. Les fonctions radiales asymptotiques $R_l(r)$ dans (4.32) s'écrivent quand $k \rightarrow 0$ et $l = 0$:

$$\sin(kr + \delta^0(k)) = \sin k(r - a_{a-a}) \xrightarrow[k \rightarrow 0]{} k(r - a_{a-a}).$$

La fonction radiale asymptotique se comporte donc comme une droite. Son prolongement vers la zone du potentiel (qui n'est pas le vrai comportement de la fonction $R_0(r)$ dans cette région) coupe l'axe des abscisses au point $r = a_{a-a}$.

Longueur de diffusion atome-diatome

Lorsqu'une collision purement élastique se produit, la longueur de diffusion est réelle mais lorsque la collision est non élastique, la longueur de diffusion devient complexe [150, 151]. On étend la définition (4.34) :

$$S_{ii}^J(k) = e^{2i\delta^J(k)}, \quad (4.38)$$

où le nombre quantique l a été remplacé par le nombre quantique J et $S_{ii}^J(k)$ caractérise un élément diagonal de \mathbb{S}^J . Si on considère la possibilité d'avoir des collisions non élastiques, il faut que la probabilité élastique $|S_{ii}^J(k)|^2$ soit inférieure à l'unité et donc imposer un coefficient réel $\eta < 1$ qui contient l'information sur tous les effets non élastiques. Si on souhaite conserver la notation de (4.38), on peut imposer au déphasage d'être complexe en posant $\delta^J(k) = Re(\delta^J) + i Im(\delta^J)$:

$$S_{ii}^J(k) = \eta e^{2i\delta^J(k)} = e^{2i[Re(\delta^J) + i Im(\delta^J)]}. \quad (4.39)$$

On définit la *longueur de diffusion atome-diatome* quand $k \rightarrow 0$ par le nombre complexe :

$$a_{a-d} = Re(a_{a-d}) + i Im(a_{a-d}) = \alpha - i \beta = \lim_{k \rightarrow 0} -\frac{\delta^{\tilde{J}}(k)}{k}, \quad (4.40)$$

où \tilde{J} est l'onde partielle contenant $l = 0$, c'est-à-dire l'onde prépondérante à ultra-basse énergie. La partie imaginaire $Im(a_{a-d}) = -\beta$ doit être négative car β doit être positif pour assurer que la probabilité élastique $P^{el} = |S_{ii}^{\tilde{J}}(k)|^2 = e^{-4k\beta} \leq 1$. Si on développe l'expression de $S_{ii}^{\tilde{J}}(k) = \exp[2i\delta^{\tilde{J}}(k)]$ en puissance de k , on obtient :

$$S_{ii}^{\tilde{J}}(k) \approx 1 + 2i\delta^{\tilde{J}}(k) = 1 - 2ik[\alpha - i \beta]. \quad (4.41)$$

On montre que l'on peut exprimer les sections efficaces élastiques et inélastiques quand $k \rightarrow 0$ en fonction de la longueur de diffusion a_{a-d} . On utilise (4.41) dans (4.23) :

$$\begin{aligned}\sigma^{el} &= \frac{\pi}{k^2} |1 - 1 + 2ik[\alpha - i\beta]|^2 \\ &= 4\pi |\alpha - i\beta|^2 \\ &= 4\pi |a_{a-d}|^2\end{aligned}$$

et dans (4.24) :

$$\begin{aligned}\sigma^{in} &= \frac{\pi}{k^2} (1 - |1 - 2ik[\alpha - i\beta]|^2) \\ &= \frac{\pi}{k^2} (1 - ([1 - 2k\beta]^2 + [2k\alpha]^2)) \\ &= \frac{\pi}{k^2} (1 - 1 - 4k^2\beta^2 + 4k\beta - 4k^2\alpha^2) \\ &= \frac{4\pi}{k} (-k\beta^2 + \beta - k\alpha^2) \\ &= \frac{4\pi\beta}{k} \quad \text{si } k \rightarrow 0.\end{aligned}$$

On déduit pour les taux de collision :

$$K^{el} = \frac{4\pi |a_{a-d}|^2}{\mu_{a-d}} k \qquad K^{in} = \frac{4\pi}{\mu_{a-d}} \beta.$$

On peut donner une autre définition de la longueur de diffusion atome-diatome (4.40) à partir de la matrice de transition :

$$a_{a-d} = \frac{1}{2i} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{T_{ii}^{\tilde{J}}(k)}{k}, \quad (4.42)$$

où $T_{ii}^{\tilde{J}}(k)$ caractérise un élément diagonal de $\mathbb{T}^{\tilde{J}}$. Si on développe (4.42) dans (4.23) et (4.24), on retrouve les expressions des sections et des taux en fonction de a_{a-d} .

Chapitre 5

Surfaces d'énergie potentielle

Pour étudier la collision (incluant les collisions réactives) entre un atome et une diatomique, on a besoin d'une surface d'énergie potentielle globale qui caractérise les interactions électroniques entre les trois atomes. Généralement obtenir ces surfaces est très coûteux en temps de calcul et elles sont relativement difficiles à calculer rigoureusement même pour un système à trois atomes. Dans un premier temps, l'énergie potentielle est calculée pour un nombre donné de géométries (c'est-à-dire pour différentes configurations des trois atomes). La difficulté est de tenir compte de l'influence de tous les électrons sur chacun des autres. Ceci n'étant pas réalisable, il faut procéder le plus souvent à des approximations initiales que l'on améliore éventuellement par la suite. Nous n'entrerons pas plus en détail dans les différentes méthodes existantes pour évaluer les points *ab initio*. Dans le chapitre 9 nous utiliserons le logiciel MOLPRO [152] pour le calcul des points *ab initio* utilisés pour le terme à trois corps. Nous utiliserons une méthode couplé cluster CCSD(T) [153]. La méthode SAPT (Symmetry-Adapted Perturbation Theory) [154] a été utilisée pour le calcul des termes à deux corps dans [155]. Dans un deuxième temps, il faut trouver une fonction de trois variables qui interpole et qui extrapole tous ces points correctement, pour obtenir la surface globale recherchée. Une deuxième difficulté apparaît ici car il est généralement assez délicat de procéder à ce calcul.

5.1 Energie potentielle totale

5.1.1 Décomposition de l'énergie potentielle totale

De manière générale, l'énergie potentielle totale d'un système triatomique est développée de la manière suivante :

$$V_{tot}(r_1, r_2, r_3) = V_1 + V_2(r_1, r_2, r_3) + V_3(r_1, r_2, r_3).$$

Le terme V_1 est le *terme à un corps* et correspond à la somme des énergies des trois atomes lorsqu'ils sont séparés (c'est-à-dire à l'énergie de dissociation des trois atomes). L'énergie d'un atome isolé est souvent prise égale à zéro (c'est ce que nous ferons dans notre étude) donc le terme V_1 est également égal à zéro.

Le terme $V_2(r_1, r_2, r_3)$ est le *terme à deux corps* (terme “additif”). Il correspond à la somme de l’énergie potentielle des trois paires de diatomiques $v(r_1)$, $v(r_2)$ et $v(r_3)$. Chacun de ces termes ne dépend que de la distance interatomique entre les deux atomes considérés.

Le terme $V_3(r_1, r_2, r_3)$ est le *terme à trois corps* (terme “non-additif”). Il contient les corrélations entre les trois atomes. Dans la pratique, V_{tot} est calculé pour une configuration $\{r_1, r_2, r_3\}$ donnée puis on lui retranche $V_2(r_1, r_2, r_3)$ pour en déduire $V_3(r_1, r_2, r_3)$.

5.1.2 Comportement asymptotique atome-atome

La partie à longue portée de l’énergie potentielle diatomique pour la paire d’atomes 1 et 2 par exemple, est développée de la manière suivante :

$$v(r_3) \rightarrow -\frac{C_6^{a-a}}{r_3^6} - \frac{C_8^{a-a}}{r_3^8} - \frac{C_{10}^{a-a}}{r_3^{10}} + \mathcal{O}(r_3^{-11}) \quad (5.1)$$

où les coefficients C_n^{a-a} sont les coefficients de dispersion atome-atome.

5.1.3 Comportement asymptotique atome-diatome

Lorsque que l’on décrit un atome et une diatomique avec les coordonnées de Jacobi (R, r, η) , la partie à longue portée de l’énergie potentielle totale ($R \gg r$) est développée de la manière suivante [156] :

$$V_{tot}(R, r, \eta) \rightarrow -\frac{C_6^{a-d}(r, \eta)}{R^6} - \frac{C_8^{a-d}(r, \eta)}{R^8} - \frac{C_{10}^{a-d}(r, \eta)}{R^{10}} + \mathcal{O}(R^{-11}), \quad (5.2)$$

où les coefficients C_n^{a-d} sont les coefficients de dispersion atome-diatome. La formule ci-dessus est aussi bien valable quand r est petit ou grand.

5.1.4 Comportement asymptotique atome-atome-atome

Quand les trois atomes sont séparés, la partie à longue portée du terme à trois corps provient de différentes contributions. Le plus connu et le plus important est le terme triple-dipôle ATM (Axilrod–Teller–Muto) [157] :

$$V_3(r_1, r_2, r_3) \rightarrow Z_{111} W_{111}(r_1, r_2, r_3) \quad (5.3)$$

où :

$$W_{111}(r_1, r_2, r_3) = \frac{3(1 + 3 \cos \phi_1 \cos \phi_2 \cos \phi_3)}{r_1^3 r_2^3 r_3^3}$$

où ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 sont les angles opposés aux distances r_1, r_2, r_3 dans le triangle triatomique.

5.2 Procédure d'interpolation et d'extrapolation

Pour obtenir une expression globale de l'énergie potentielle totale, on utilise une procédure d'interpolation et d'extrapolation [158] des points *ab initio*. Dans ce but, la méthode RKHS (Reproducing Kernel Hilbert Space) [159], [160], [161], est souvent utilisée. Elle a d'ailleurs déjà servie pour différents systèmes triatomiques comme Na_3 [162], Li_3 [163] et K_3 [78]. Nous décrivons ici très brièvement cette méthode. On utilisera des points *ab initio* choisis de manière judicieuse pour différentes géométries plutôt qu'une grille de points *ab initio*. Les coordonnées utilisées seront les coordonnées interatomiques car contrairement aux coordonnées de Jacobi elles conduisent à des expressions symétrisées et contrairement aux coordonnées hypersphériques, elles ne conduisent pas à des situations où deux des trois atomes sont proches l'un de l'autre, conduisant à une énergie très grande.

5.2.1 Terme à trois corps

Pour obtenir l'expression du terme à trois corps, on doit utiliser ce que l'on appelle un "distancelike reproducing kernel" à une dimension, que l'on notera dRK1D. Il existe aussi des "anglelike reproducing kernel" à une dimension (aRK1D) mais on ne les utilisera pas dans cette étude. La forme mathématique du dRK1D est :

$$q^{n,m}(x, x') = n^2 B(m+1, n) x_{>}^{-m-1} {}_2F_1\left(-n+1, m+1; n+m+1; \frac{x_{<}}{x_{>}}\right),$$

où n et m sont respectivement des entiers avec $n \geq 1$ et $m \geq 0$, $x_{<}$ et $x_{>}$ sont respectivement la valeur inférieure et supérieure du couple (x, x') , $B(m+1, n)$ est la fonction Beta et ${}_2F_1$ est la fonction hypergéométrique de Gauss. Si on pose $\mathbf{r} = \{r_1, r_2, r_3\}$, le terme à trois corps s'écrit pour ces trois distances interatomiques :

$$V_3(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \alpha_j^3 \left\{ \frac{1}{3!} \sum_{\{123\}} P_{\{123\}}^j Q^{n,m}(\mathbf{r}^j, \mathbf{r}) \right\}, \quad (5.4)$$

où N est le nombre de points *ab initio*, \mathbf{r}^j correspond au $j^{\text{ième}}$ point *ab initio* calculé (j est en aucun cas une puissance), $V_3(\mathbf{r}^j)$ sa valeur, et où $Q^{n,m}(\mathbf{r}^j, \mathbf{r})$ correspond à un "distancelike reproducing kernel" à trois dimensions, que l'on notera dRK3D, et défini comme un produit tensoriel du dRK1D :

$$Q^{n,m}(\mathbf{r}^j, \mathbf{r}) = q^{n,m}(r_1^j, r_1) q^{n,m}(r_2^j, r_2) q^{n,m}(r_3^j, r_3).$$

Lorsque l'on permute deux atomes, on doit retrouver la même valeur du terme à trois corps car on traite un système de trois atomes identiques. Cette condition est réalisée en effectuant une somme sur toutes les permutations possibles entre deux

atomes dans (5.4). On pourrait réécrire explicitement (5.4) de la manière suivante :

$$V_3(r_1, r_2, r_3) = \sum_{j=1}^N \alpha_j^3 \left\{ \frac{1}{3!} (q^{n,m}(r_1^j, r_1) q^{n,m}(r_2^j, r_2) q^{n,m}(r_3^j, r_3) \right. \\ + q^{n,m}(r_1^j, r_1) q^{n,m}(r_3^j, r_2) q^{n,m}(r_2^j, r_3) \\ + q^{n,m}(r_2^j, r_1) q^{n,m}(r_3^j, r_2) q^{n,m}(r_1^j, r_3) \\ + q^{n,m}(r_2^j, r_1) q^{n,m}(r_1^j, r_2) q^{n,m}(r_3^j, r_3) \\ + q^{n,m}(r_3^j, r_1) q^{n,m}(r_1^j, r_2) q^{n,m}(r_2^j, r_3) \\ \left. + q^{n,m}(r_3^j, r_1) q^{n,m}(r_2^j, r_2) q^{n,m}(r_1^j, r_3) \right\}.$$

Les coefficients α_j^3 dans (5.4) sont obtenus en résolvant le système d'équations suivant :

$$V_3(\mathbf{r}^k) = \sum_{j=1}^N \alpha_j^3 \left\{ \frac{1}{3!} \sum_{\{123\}} P_{\{123\}}^j Q^{n,m}(\mathbf{r}^j, \mathbf{r}^k) \right\}.$$

Connaissant les N points *ab initio*, ce système d'équations est résolu une seule fois. On reporte ces coefficients dans (5.4) et on obtient donc la surface d'interpolation pour les termes à trois corps. On a choisi conformément à [162] $n = 2$ et $m = 2$ pour que le terme dominant dans le terme à trois corps soit :

$$V_3(r_1, r_2, r_3) \approx \frac{1}{r_1^3 r_2^3 r_3^3}$$

en accord avec la forme de la partie à longue portée du terme triple-dipôle ATM que nous avons mentionné auparavant.

5.2.2 Terme à deux corps

Si on note r^i le i^{eme} point *ab initio* calculé et $v(r^i)$ sa valeur, la courbe d'énergie potentielle d'une diatomique $v(r)$ est donnée par :

$$v(r) = \sum_{i=1}^M \alpha_i^2 q^{n,m}(r^i, r), \quad (5.5)$$

si on a M points *ab initio*. Les coefficients α_i^2 dans (5.5) est obtenu en résolvant le système d'équations suivant :

$$v(r^k) = \sum_{i=1}^M \alpha_i^2 q^{n,m}(r^i, r^k).$$

Quand r tend vers l'infini, on a la forme asymptotique suivante :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v(r) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{C_{2(k+m+1)}}{r^{2(k+m+1)}}$$

On a choisi conformément à [162] $n = 2$ et $m = 2$ pour que l'énergie potentielle de la diatomique prenne une forme du type :

$$v(r) \approx -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8}.$$

Le terme à deux corps est finalement donné par :

$$V_2(r_1, r_2, r_3) = v(r_1) + v(r_2) + v(r_3)$$

et est naturellement symétrique lorsque l'on permute deux atomes.

Des recommandations sont également apportées par Cvitaš et al. [164] pour avoir la meilleure façon d'obtenir des surfaces d'énergie potentielle triatomiques qui se séparent correctement en trois atomes ou en un atome et une diatomique.

Chapitre 6

Système Na + Na₂

Nous allons étudier dans ce chapitre le processus collisionnel $\text{Na}(^2\text{S}) + \text{Na}_2(^3\Sigma_u^+)$. C'est le premier système alcalin + dialcalin qui a été étudié par notre groupe [76] en collaboration avec le groupe de chimie théorique de Durham. Ce système avait été choisi car il était le seul pour lequel il existait une surface d'énergie potentielle [162] dans la littérature. Le contenu de ce chapitre fait amplement référence à l'article [77].

6.1 Structure électronique et interactions. Surface d'énergie potentielle de Na₃

Atome de Na

L'atome de sodium est composé de 11 électrons et d'un noyau composé de 11 protons et de 12 neutrons. La configuration électronique de son niveau fondamental est $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. On donne les caractéristiques principales du sodium dans le tableau 6.1. Le noyau de ^{23}Na est un *fermion* alors que l'atome est un *boson*.

isotope	^{23}Na
masse (<i>au</i>)	41907.8
abondance (%)	100
spin électronique S	1/2
spin nucléaire I	3/2
spin total F	2

TAB. 6.1 – Caractéristiques de l'atome de Na. On ne retient que la valeur maximale des spins.

Etat triplet $^3\Sigma_u^+$ de Na₂

D'un point de vue expérimental, il est plus intéressant de travailler avec des dialcalins dans les états triplet que dans des états singulet car plus faciles à préparer [165].

De plus, d'un point de vue numérique, l'état triplet est beaucoup moins profond que l'état singulet, il y aura donc moins de niveaux rovibrationnels à traiter. Les points *ab initio* de [166] ont été utilisés pour calculer la courbe d'énergie potentielle [162] représentant l'état triplet ${}^3\Sigma_u^+$ de Na_2 . Cette courbe a été réalisée en utilisant 17 points *ab initio* compris entre 2.0 Å et 4.7 Å ($3.8 a_0$ et $8.9 a_0$). Le minimum est de -253 K (-176 cm^{-1}) pour une distance d'équilibre de $9.8 a_0$ (5.2 Å). Le coefficient $C_6(\text{Na-Na})$ vaut 1587 au . D'après [166], l'état ${}^3\Sigma_u^+$ accepte 13 niveaux vibrationnels $v = [0 - 12]$. Les principales caractéristiques de Na_2 sont reportées dans le tableau 6.2.

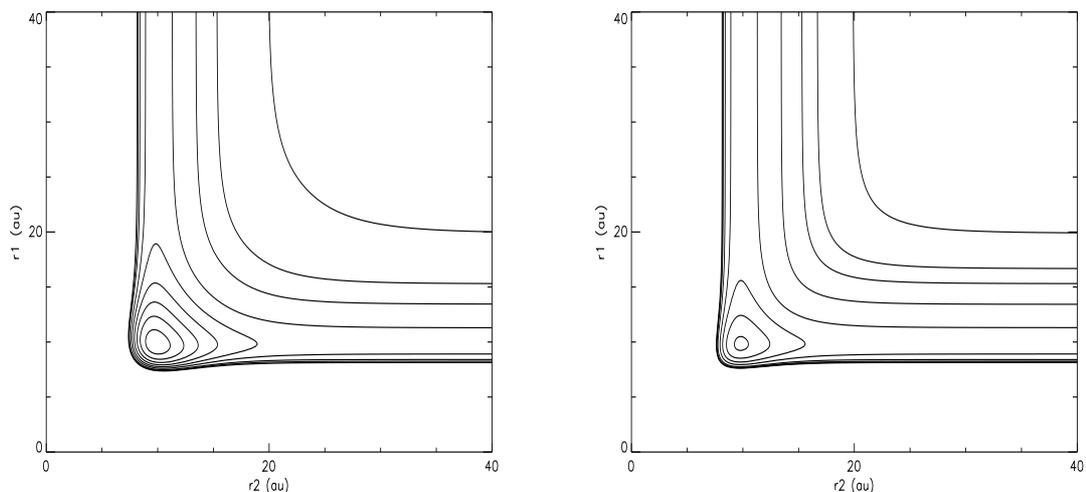
isotope	${}^{23}\text{Na}_2$
masse relative μ_{a-a} (au)	20953.9
spin électronique S	1
spin nucléaire I	3
spin total F	4

TAB. 6.2 – Caractéristiques de l'état ${}^3\Sigma_u^+$ de ${}^{23}\text{Na}_2$. On ne retient que la valeur maximale des spins.

Etat quartet $1^4A'_2$ de Na_3

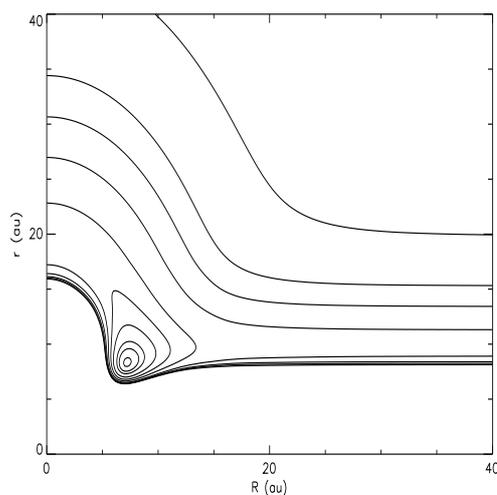
Nous avons utilisé la surface d'énergie potentielle de Higgins et al. [162]. Elle correspond au premier état quartet $1^4A'_2$ de Na_3 . Elle a été calculée en utilisant des points *ab initio* et en utilisant une procédure d'interpolation. Les points *ab initio* ont été obtenus par la méthode "coupled cluster" CCSD(T) [153] alors que la méthode RKHS (voir chapitre 5) a été utilisée pour construire la surface globale. Les termes à trois corps ont été calculés pour 42 points judicieusement choisis pour différentes géométries : 18 points pour la géométrie D_{3h} , 16 points pour C_{2v} , 4 points pour $D_{\infty h}$ et 4 points pour C_s .

Les contours d'énergie potentielle ont été reportés sur la figure 6.1 pour trois géométries distinctes. La première figure correspond à une configuration équilatérale des trois atomes, la deuxième à une configuration linéaire. Les distances r_1 et r_2 sont les distances interatomiques respectivement entre les atomes 2 et 3, et 3 et 1, la distance r_3 dépendant bien évidemment de la géométrie où l'on se trouve pour obtenir le triangle. La troisième correspond à une configuration perpendiculaire. Les distances r et R correspondent aux distances de Jacobi (non pondérées). La surface globale présente un seul minimum en géométrie équilatérale. La profondeur du puits est de -1222 K (-849 cm^{-1}) et la distance d'équilibre de $r_1 = r_2 = r_3 = 8.3 a_0$ (4.406 Å) soit un rayon hypersphérique de $\rho = 10.9 a_0$ (5.78 Å). Elle présente également un point selle en géométrie linéaire. Le minimum local se situe à -554 K (-385 cm^{-1}) et à une distance d'équilibre de $r_1 = r_2 = 9.6 a_0$ (5.08 Å) soit un rayon hypersphérique de $\rho = 17.9 a_0$ (9.5 Å).



(a) Géométrie équilatérale. Contours : - 10 K, - 50 K, - 100 K, - 200 K, -300 K, - 400 K, - 500 K, - 600 K, - 700 K, - 800 K, - 900 K, - 1000 K, - 1100 K, - 1200 K.

(b) Géométrie linéaire. Contours : - 10 K, - 30 K, - 50 K, - 100 K, - 200 K, -300 K, - 400 K, - 500 K.



(c) Géométrie perpendiculaire. Contours : - 10 K, - 50 K, - 100 K, - 200 K, - 400 K, - 600 K, - 800 K, - 1000 K, - 1100 K, - 1200 K.

FIG. 6.1 – Contours de potentiel $1^4A'_2$ de la surface d'énergie de Na_3 . Les contours sont donnés pour chaque géométrie. Si on considère la diagonale joignant le point (0,0) au point (40,40), la valeur la plus faible (en valeur absolue) correspond au premier contour qui croise cette diagonale en partant du point (40,40) et la valeur (en valeur absolue) la plus élevée correspond au dernier contour du puits.

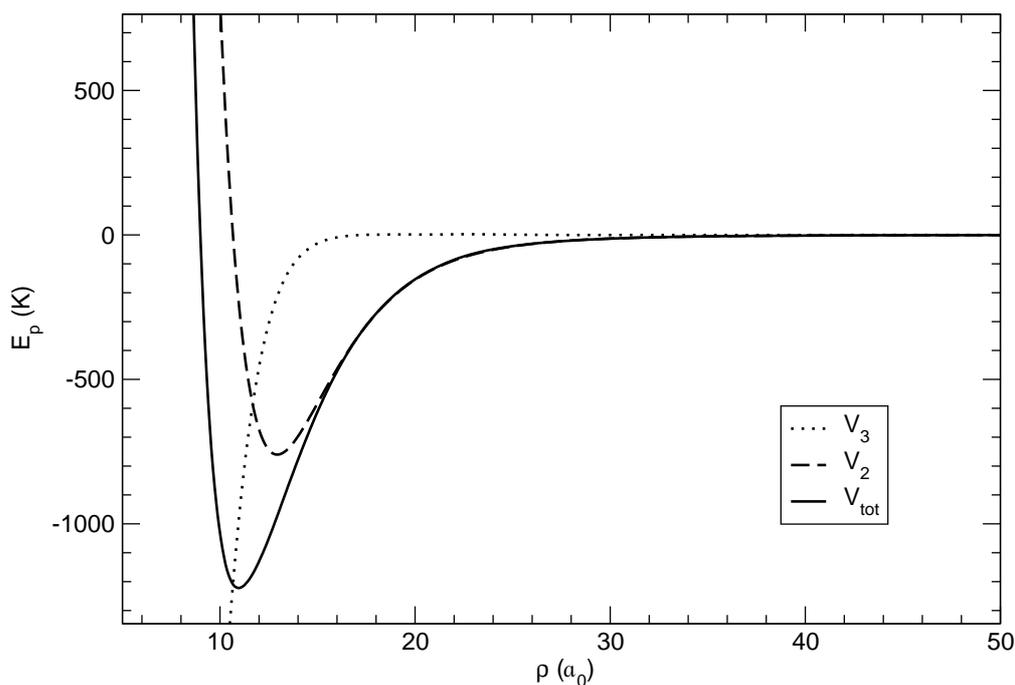


FIG. 6.2 – Courbe d'énergie potentielle en géométrie équilatérale en fonction de ρ .

On a reporté sur la figure 6.2 la courbe d'énergie potentielle du terme à trois corps, du terme à deux corps et du terme total en fonction du rayon hypersphérique pour la géométrie d'équilibre. Le terme à trois corps vaut -988 K (-686 cm^{-1}) à $\rho = 10.9 a_0$, alors que le terme à deux corps vaut -234 K (-163 cm^{-1}). Ainsi, 80 % de l'énergie potentielle totale provient du terme à trois corps à la distance d'équilibre. On voit donc que la présence du terme à trois corps est primordiale pour l'étude de ce système triatomique. Ceci est en accord avec les conclusions de Soldán et al. [167] où de manière générale, pour les systèmes triatomique d'alcalins, les termes à trois corps sont remarquablement importants.

isotope	$^{23}\text{Na}_3$
masse relative μ_{a-d} (au)	27938.5
masse relative μ (au)	24195.5
spin électronique S	3/2
spin nucléaire I	9/2
spin total F	6

TAB. 6.3 – Caractéristiques de l'état $1^4A'_2$ de Na_3 . On ne retient que la valeur maximale des spins.

Le coefficient $C_6(\text{Na-Na}_2)$ vaut 3174 *au* ce qui est proche de la valeur trouvée par Rérat et al. [168] basée sur un calcul de polarisabilité dynamique qui est de 3216 *au* pour une distance interatomique de la molécule Na_2 de 5.2 Å. Les principales caractéristiques de Na_3 sont reportées dans le tableau 6.3.

6.2 Dynamique

6.2.1 Caractéristiques numériques

La distance de matching a été prise à $\rho_m = 52.2 a_0$. Nous avons pris 309 secteurs compris entre $8.2 a_0$ et $52.2 a_0$. La taille des secteurs est de $0.1 a_0$ entre $8.2 a_0$ et $26 a_0$ et de $0.2 a_0$ entre $26 a_0$ et $52.2 a_0$. La base des PHH est tronquée à une valeur de $K = 198$ (ce qui correspond à 867 PHH) pour les petits rayons hypersphériques et à une valeur de $K = 398$ (ce qui correspond à 3400 PHH) pour les grands rayons hypersphériques. Nous avons utilisé $n_{ch} = 135$ canaux hypersphériques, sauf pour l'étude de la dynamique en fonction du niveau vibrationnel de la diatomique où n_{ch} prend des valeurs comprises entre 234 et 800. Les états hypersphériques sont projetés sur un ensemble d'états rovibrationnels de la diatomique dont les nombres quantiques vibrationnels s'étendent de $v = 0, 1, \dots, 12$ et les nombres quantiques rotationnels maximums associés sont $j = 54, 52, 48, 46, 42, 38, 34, 32, 28, 24, 20, 14, 10$ pour $^{23}\text{Na}_2$.

6.2.2 Energies adiabatiques

Les énergies adiabatiques du système Na_3 ont été reportées sur la figure 6.3 pour $\Omega = 0$. L'énergie potentielle en géométrie équilatérale et linéaire a été reportée sur la première figure en fonction du rayon hypersphérique ρ . Le minimum des énergies adiabatiques correspond à une configuration équilatérale des trois atomes, le deuxième minimum correspond à une configuration linéaire. Les énergies adiabatiques négatives tendent vers les niveaux rovibrationnels de la diatomique. A titre indicatif, les niveaux $(v, j = 0)$ de la diatomique ont été tracés en rouge sur la deuxième figure. On se reportera au chapitre 8 pour des explications plus détaillées sur les énergies adiabatiques.

6.2.3 Taux de collision pour des diatomiques dans des niveaux vibrationnels bas

Nous présentons sur la figure 6.4 les taux de collision élastiques et inélastiques pour des énergies de collision comprises entre 1 nK et 1 K pour le processus $\text{Na} + \text{Na}_2(v_i, j_i = 0)$, $v_i = 1, 2, 3$ pour l'onde partielle 0^+ . Nous n'avons pas effectué de calculs pour des ondes partielles $J \geq 1$. Elles sont nécessaires pour obtenir des résultats convergés pour des énergies supérieures à 100 μK . Seul le comportement à ultra-basse énergie nous intéresse ici.

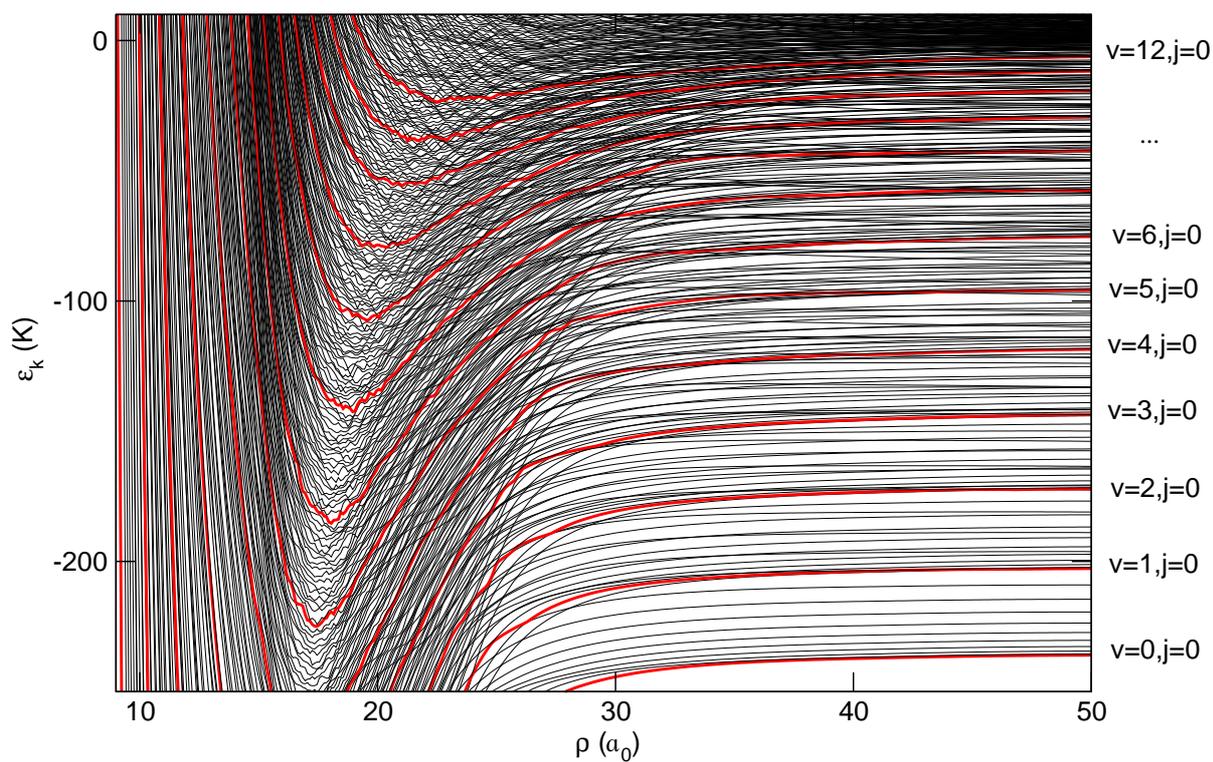
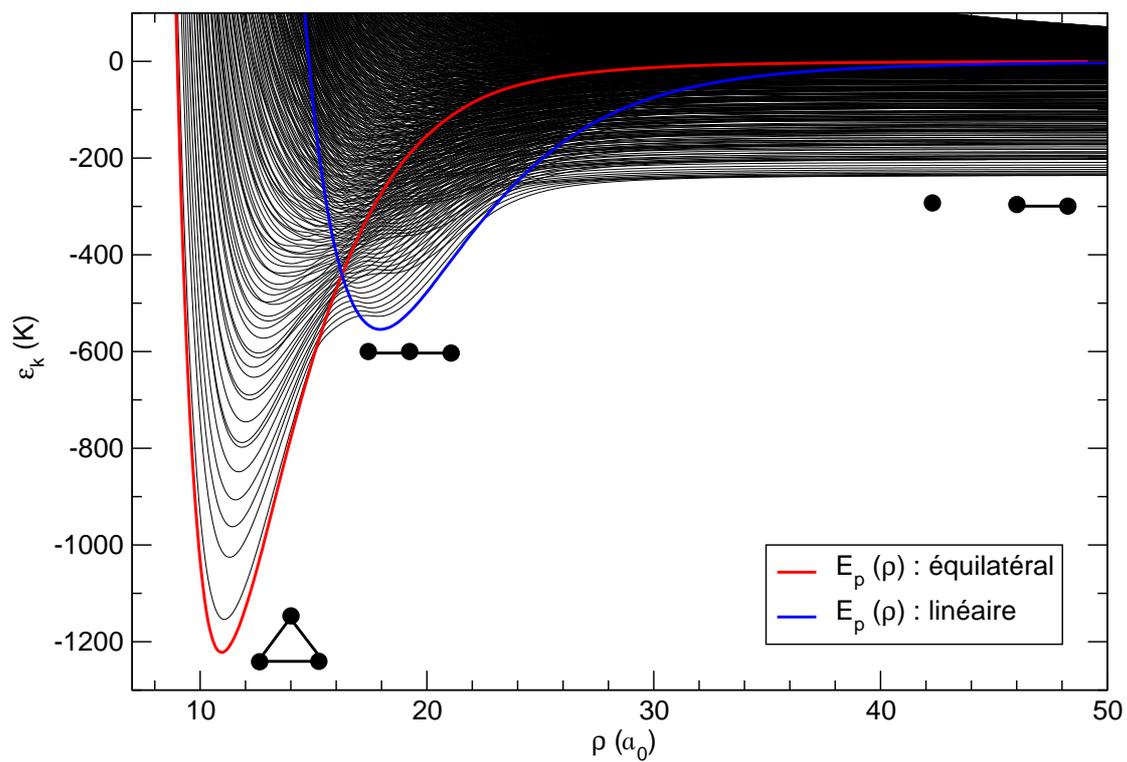


FIG. 6.3 – Energies adiabatiques pour le système Na_3 ($\Omega = 0$). L'énergie potentielle en géométrie équilatérale et linéaire a été reportée en fonction du rayon hyper-sphérique ρ . Sur la deuxième figure, les courbes rouges correspondent aux niveaux asymptotiques rovibrationnels ($v, j = 0$) de la diatomique, $v = [0, 12]$.

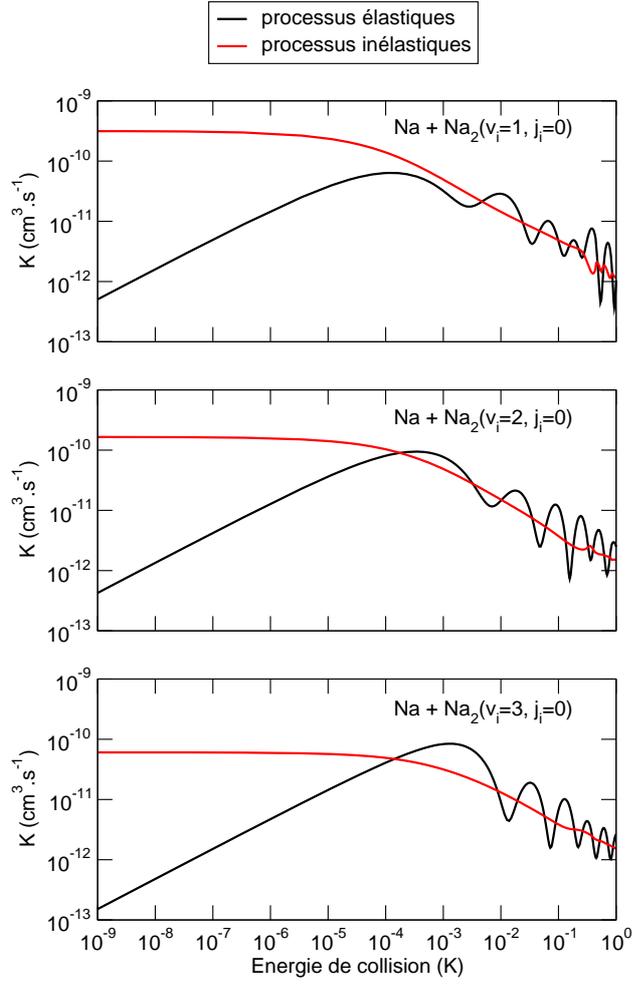


FIG. 6.4 – Taux de collision pour le processus $\text{Na} + \text{Na}_2(v_i, j_i = 0)$, $v_i = 1, 2, 3$ pour l'onde partielle 0^+ .

Pour des énergies de collision inférieures à $100 \mu\text{K}$, les taux de collision inélastiques K^{in} sont supérieurs au taux de collision élastique K^{el} . Ceci n'est pas favorable à la création d'un condensat de Bose–Einstein par refroidissement évaporatif puisque les processus inélastiques l'emportent sur les processus élastiques (environ 100 à 1000 fois plus grands à 1 nK).

On remarque que le taux inélastique diminue lorsque v_i augmente de 1 à 3. Cependant ce comportement est totalement fortuit, comme nous le verrons dans le prochain paragraphe.

On retrouve les lois de seuil de Wigner à ultra-basse température. Le régime de Wigner est atteint pour des énergies de collision en dessous de $1 \mu\text{K}$, $10 \mu\text{K}$ et $100 \mu\text{K}$, pour les processus $v_i = 1, 2$ et 3 respectivement.

Nous observons, après le régime de Wigner, des oscillations dans les taux de collision. Ces diminutions soudaines sont équivalentes aux “zéros” de l’effet Ramsauer–Townsend pour des collisions atome-atome dans l’onde s ($l = 0$). Cependant pour des collisions atome-molécule, le déphasage étant complexe, on obtient des “quasi-zéros”. On associe souvent la présence de ces “zéros” ou de ces “quasi-zéros” à des états virtuels.

6.2.4 Taux de collision pour des diatomiques dans des niveaux vibrationnels excités

Nous avons également étudié le comportement des taux de collision en fonction du niveau vibrationnel initial de la diatomique pour une énergie de collision fixée à 1 nK pour la réaction $\text{Na} + \text{Na}_2(v_i, j_i = 0)$, $v_i = [0, 12]$. Pour ce faire, il faut utiliser un nombre de canaux hypersphériques n_{ch} plus important dans (3.32) afin de représenter la fonction d’onde correctement ¹. La figure 6.5 reporte les taux de collision en fonction du nombre quantique vibrationnel initial, et pour différentes valeurs de canaux hypersphériques utilisés.

Les processus inélastiques l’emportent toujours sur les processus élastiques, quels que soient v_i et n_{ch} . Le rapport est de deux à trois ordres de grandeur. Même pour des molécules vibrationnellement excitées, les taux de collision élastiques sont faibles.

Les taux de collision pour $v_i = [0 - 5]$ (voire 6) sont convergés pour $n_{ch} = 234$. Il faut considérer plus de canaux hypersphériques afin de traiter les processus pour lesquels le nombre v_i est plus grand. Pour converger $v_i = [6 - 12]$, on remarque qu’il faut environ 4 fois plus de canaux hypersphériques ($n_{ch} = 800$) que pour $v_i = [0 - 5]$.

Le comportement des taux en fonction de v_i , bien que régulier pour $v_i = 1, 2, 3$, n’a en fait pas de systématique définie comme on aurait pu le penser dans le paragraphe précédent.

On peut noter une chute du taux de collision inélastique pour le dernier niveau vibrationnel $v_i = 12$. L’interprétation de cette déplétion est donnée dans le chapitre 8.

Un taux de collision inélastique atome-diatome et diatome-diatome à ultra-basse température ($\simeq 250$ nK) a déjà été observé par Mukaiyama et al. [169]. Les auteurs ont utilisé un champ magnétique et une résonance de Feshbach pour obtenir les molécules ultra-froides. Le taux de collision inélastique atome-diatome obtenu par ce groupe est $K_{a-d}^{in} \simeq 5.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et le taux de collision inélastique diatome-diatome est de $K_{d-d}^{in} \simeq 5.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. L’ordre de grandeur du taux expérimental

¹A la distance de matching ρ_m , seuls les éléments correspondants à des canaux ouverts de la matrice \mathbb{Z} sont utilisés lors du raccordement avec la partie asymptotique. Ceci est justifié par le fait qu’à ρ_m on considère qu’il n’y a plus de couplages et notamment qu’il n’y a plus de couplages avec les canaux fermés.

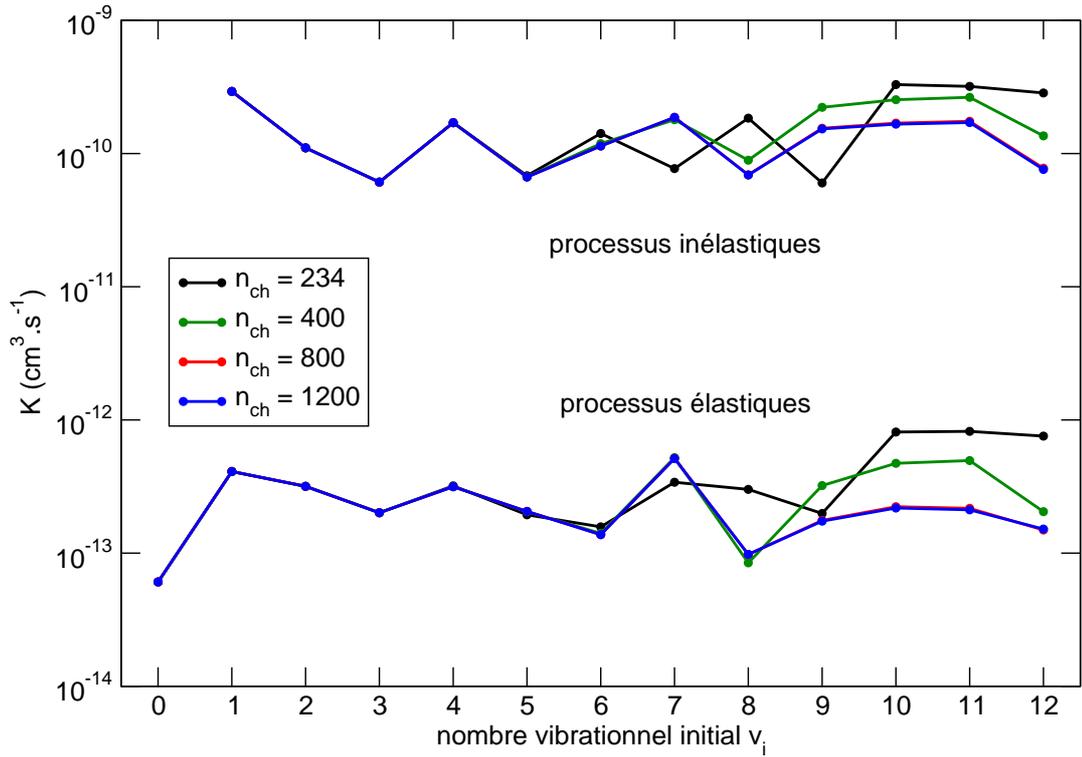


FIG. 6.5 – Taux de collision pour le processus $\text{Na} + \text{Na}_2(v_i, j_i = 0)$, $v_i = [0, 12]$ pour l'onde partielle 0^+ et pour une énergie de collision fixée à 1 nK.

obtenu correspond bien avec notre valeur théorique puisque, pour $v_i = 12$ (dernier niveau vibrationnel), on obtient un taux de $K_{a-d}^{in} \simeq 7 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1 nK.

6.3 Sensibilité par rapport au terme à trois corps

6.3.1 Sections efficaces intégrales. Importance du terme à trois corps

Si on ne tient pas compte du terme à trois corps, on obtient des résultats numériques totalement différents. On s'imagine bien d'une part que les énergies adiabatiques sans le terme à trois corps auront une toute autre allure. On voit d'autre part sur la figure 6.6 que l'importance du terme à trois corps est primordiale. Par exemple pour une énergie de collision à 1 nK pour $v_i = 1$, $\sigma^{el} = 2 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2$, si on ne tient compte que du terme à deux corps, alors que $\sigma^{el} = 5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2$ pour la surface complète. Il est clair que, même si le terme à trois corps est difficile à calculer, on ne peut pas le négliger dans ce type de collision.

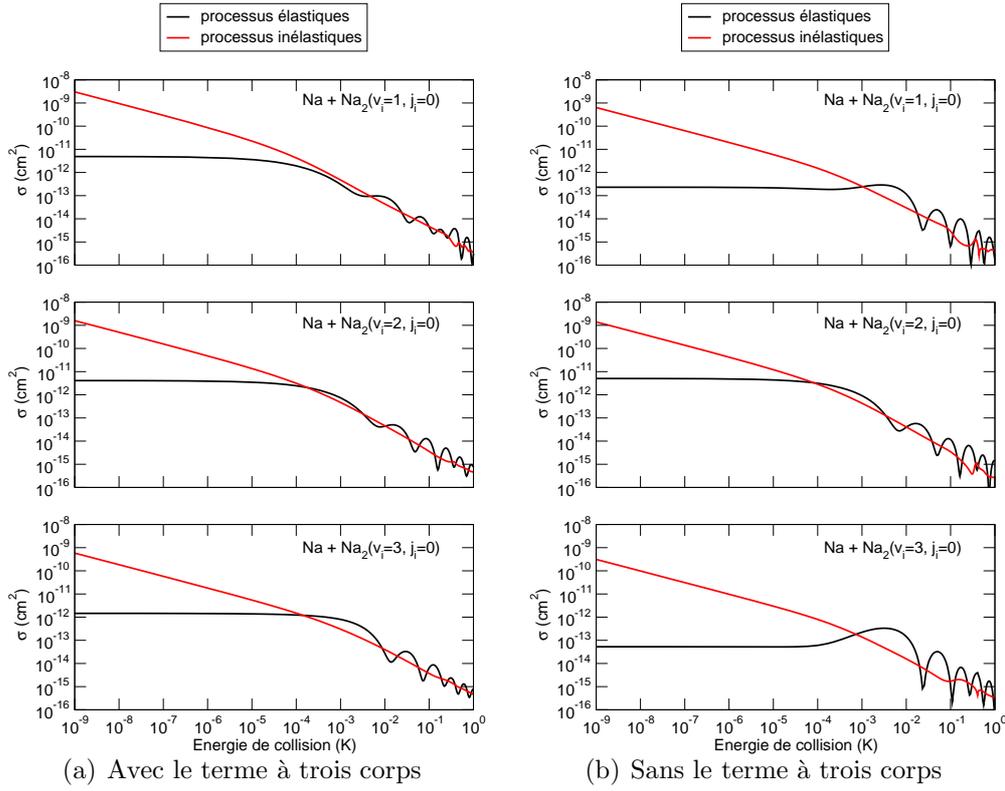


FIG. 6.6 – Sections efficaces : influence du terme à trois corps.

6.3.2 Dépendance des sections efficaces

Dans l'énergie potentielle totale, le terme à deux corps est généralement mieux connu que le terme à trois corps, car il est plus facile de le calculer. Par contre le terme à trois corps est plus difficile à évaluer car il fait intervenir des corrélations entre trois atomes. Si on se trompe d'une certaine valeur sur le terme à trois corps, comment cette erreur va se répercuter sur les sections efficaces ? Nous allons donc étudier l'influence du terme à trois corps sur les sections efficaces en faisant varier un paramètre λ défini de la manière suivante par :

$$V_{tot} = V_2 + \lambda V_3.$$

Ainsi, si $\lambda = 1$, le potentiel utilisé est le potentiel total, si $\lambda > 1$, le potentiel est plus profond et si $\lambda < 1$, le potentiel est moins profond. Comme les termes à deux corps ne changent pas, la diatomique présente les mêmes caractéristiques que dans l'étude précédente quand $\lambda = 1$. Seul est modifié le potentiel dans la zone réactive. Précisons que λ n'a rien à voir ici avec la notation d'un arrangement des chapitres 3 et 4. Nous présentons sur la figure 6.7 la variation des sections efficaces en fonction du paramètre λ et nous reportons certaines valeurs caractéristiques dans le tableau 6.4. Nous avons utilisé 200 valeurs de λ comprises entre 0.98 et 1.02 et nous en avons

multiplié le nombre autour de $\lambda = 1$. Pour chaque valeur, il faut calculer la base des fonctions adiabatiques, les énergies adiabatiques ainsi que les éléments de couplage (mais uniquement pour l'onde partielle 0^+).

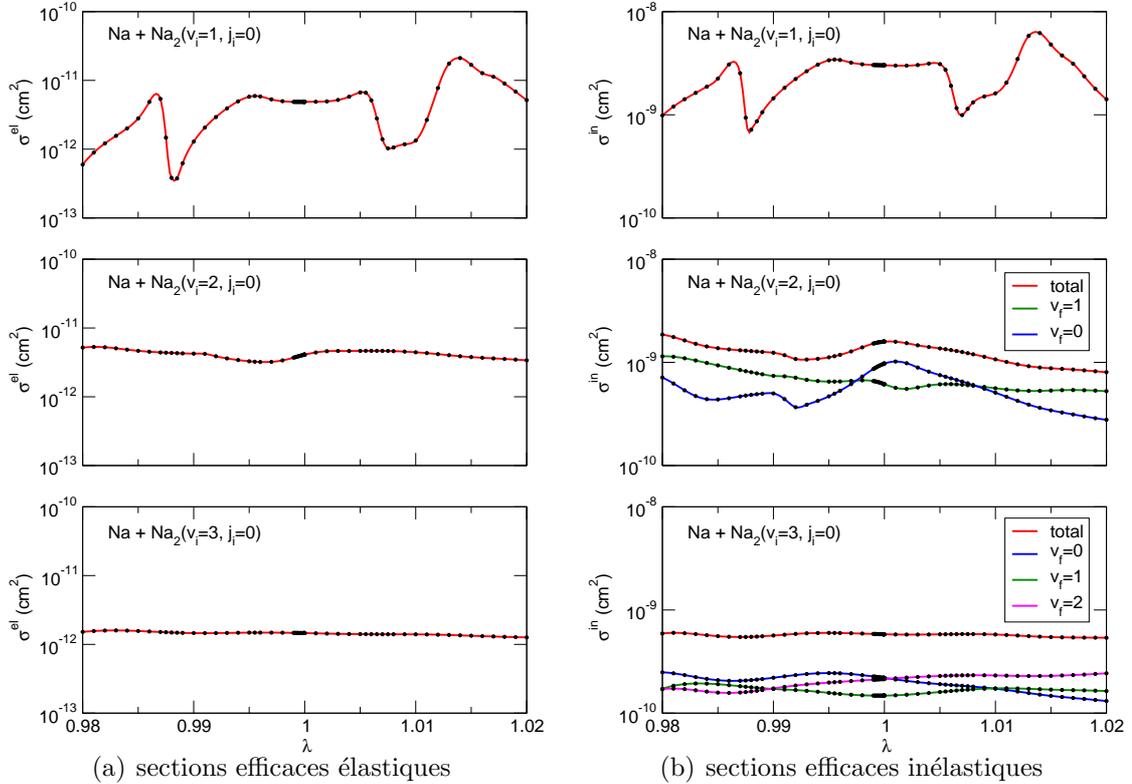


FIG. 6.7 – Influence du paramètre λ sur les sections efficaces élastiques et inélastiques pour une énergie de collisions fixée à 1 nK pour $v_i = 1, 2, 3$. Pour les sections efficaces inélastiques, les courbes bleues, vertes ou roses donnent les sections en fonction du niveau vibrationnel final possible, la courbe rouge donne les sections sommées sur tous ces niveaux.

Pour $v_i = 1$, on voit que les sections efficaces (aussi bien élastiques qu'inélastiques) peuvent varier d'un ordre de grandeur avec le paramètre λ . Par exemple, pour $\lambda = 0.99$, l'écart relatif des sections efficaces est d'environ 70 %. Les fortes augmentations des sections efficaces aux alentours de $\lambda = 0.99$ et $\lambda = 1.01$ sont dues respectivement à la disparition et à l'apparition d'un état. Lorsque le potentiel est choisi (par la valeur de λ) de telle façon à ce qu'un état correspondant à la courbe d'énergie adiabatique qui tend vers $v = 1, j = 0$ (virtuel si $\lambda > 1$ ou quasi-lié si $\lambda < 1$) ou bien de façon à ce qu'un état quasi-lié correspondant à une autre courbe d'énergie adiabatique (résonance de Feshbach triatomique) coïncide avec l'énergie totale (qui est égale à l'énergie de la diatomique dans l'état $v_i = 1, j_i = 0$ plus l'énergie

de collision de 1 nK), on obtient une résonance dans les sections efficaces. Seuls des états triatomiques de Na_3 peuvent rentrer en résonance avec l'énergie totale. Ces états triatomiques sont soit des états *liés* (états d'énergie inférieure à l'énergie de $\text{Na}_2(v = 0, j = 0)$), soit des états *quasi-liés* (états liés de la triatomique, d'énergie supérieure à l'énergie de $\text{Na}_2(v = 0, j = 0)$, mais qui se trouvent dans le simple continuum des diatomiques Na_2 , donc qui peuvent au bout d'un certain temps se dissocier en $\text{Na} + \text{Na}_2$).

Ce peut être une idée d'utiliser ces résonances afin d'inverser le rapport entre les processus inélastiques et les processus élastiques. On a vu jusqu'à présent que ce rapport était toujours supérieur à 1. On pourrait imaginer que pour une résonance, les sections efficaces inélastiques subiraient une diminution alors que les sections efficaces élastiques subiraient une augmentation et donc que le rapport s'inverse. Malheureusement, ce n'est pas le cas. On voit bien que les résonances sont "solidaires" c'est-à-dire, quand il y a diminution dans les processus élastiques, il y a également diminution dans les processus inélastiques et vice versa. De plus ce rapport est de trois ordres de grandeur, alors que les résonances ne peuvent augmenter et diminuer que d'un ordre de grandeur.

Les sections sont beaucoup moins sensibles au terme à trois corps pour $v_i = 2$ et $v_i = 3$. Par exemple, pour $v_i = 3$, pour $\lambda = 0.99$, les sections varient seulement de 3 %. Pour les sections efficaces inélastiques, il est nécessaire ici de distinguer les sections efficaces correspondant à des états finaux de vibration v_f différents. Nous voyons sur la figure 6.7 pour $v_i = 3$ et plus visiblement pour $v_i = 2$, que même si la section efficace totale inélastique sommée sur tous les niveaux finaux possibles varie peu, les sections efficaces pour un v_f donné semblent tout de même varier avec λ . Pour $v_i = 2$, l'état final $v_f = 1$ domine quand $\lambda = 0.98$ ou 1.02 , alors que l'état final $v_f = 0$ domine quand $\lambda = 1$. De même pour $v_i = 3$, l'état final $v_f = 0$ domine quand $\lambda = 0.98$, l'état final $v_f = 2$ domine quand $\lambda = 1.02$, alors qu'ils contribuent de la même façon quand $\lambda = 1$. Cependant, les variations restent tout de même plus faibles que dans le cas $v_i = 2$. Il faut donc voir si cette faible variation est due à une faible variation de toutes les sections efficaces d'état à état ou bien à un effet de compensation qui rend la dépendance constante.

On reporte certains résultats caractéristiques dans le tableau 6.4. On remarque que la surface d'énergie potentielle doit être établie avec une précision nécessaire de 0.1 % pour ne pas dépasser les 10 % d'erreur sur les sections (et les autres grandeurs) pour $v_i = 1$. Actuellement, les précisions des surfaces de potentiel sont de l'ordre de 5 à 10 %, ce qui est bien loin des 0.1 % nécessaires. Il faudra donc encore améliorer les méthodes de chimie quantique afin d'augmenter la précision de ces surfaces pour une étude appropriée des collisions à ultra-basse température. Cependant, pour $v_i = 2$ et encore plus pour $v_i = 3$, les sections efficaces intégrales ne varient plus beaucoup. Par exemple pour $v_i = 3$, une différence de 1 % dans le terme à trois corps ($\lambda = 0.99$ ou 1.02) ne change pas de manière significative les sections efficaces.

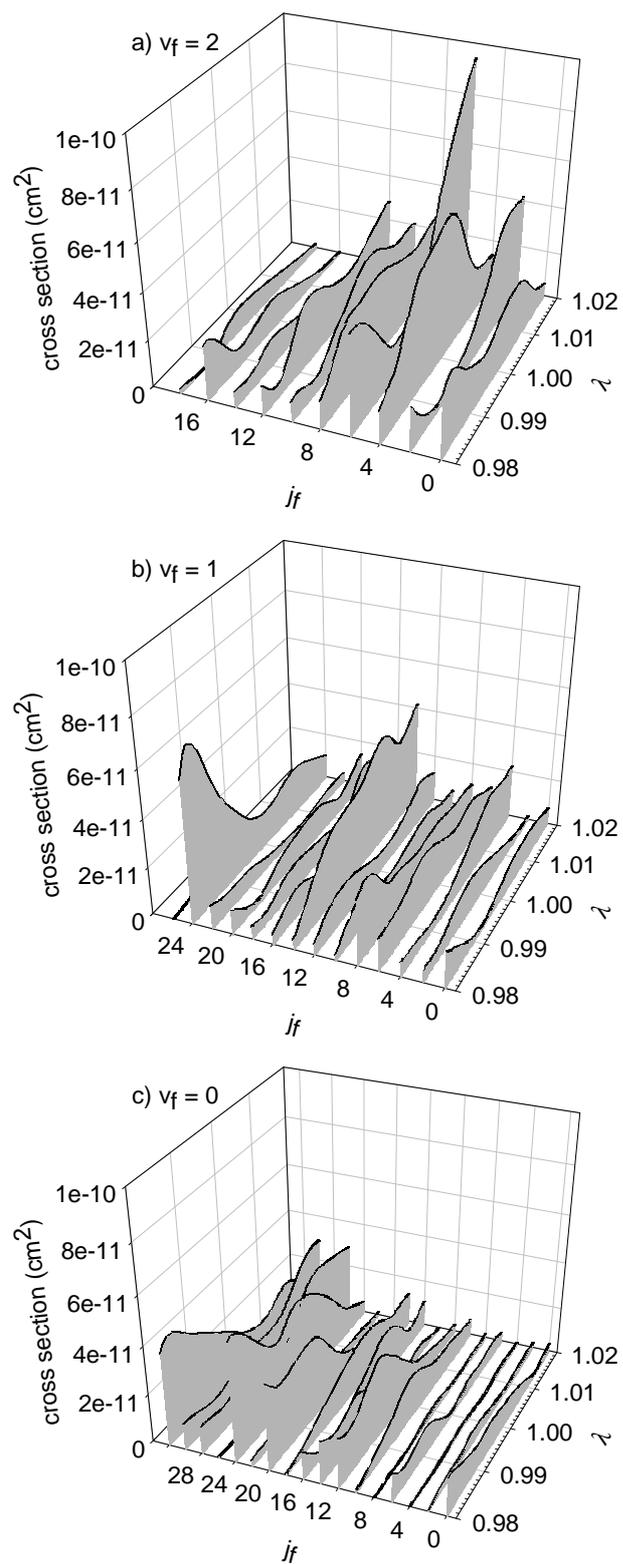


FIG. 6.8 – Evolution des distributions rotationnelles avec le paramètre λ . L'énergie de collision est fixée à 1 nK.

Des résultats similaires ont été obtenus pour l'étude de la sensibilité par rapport au terme à trois corps du système Li + Li₂ [98]. Les sections efficaces sont très sensibles au terme à trois corps pour $v_i = 1$, mais moins pour $v_i = 2$ et $v_i = 3$, comme dans le cas de Na + Na₂. Cependant, il y a plus de variations pour $v_i = 1$ dans la même plage de λ . Les sections efficaces du processus Li + Li₂ sont encore plus sensibles que le processus Na + Na₂.

processus considéré	λ	ΔV_3^{abs} (K)	ΔV_3^{rel} (%)	$\Delta \sigma^{abs}$ (cm ²)	$\Delta \sigma^{rel}$ (%)
élastique ($v_i = 1$)	0.99	9.88	1	$3.68 \cdot 10^{-12}$	73.6
inélastique ($v_i = 2$)	0.999	0.988	0.1	$1.55 \cdot 10^{-10}$	11.6
élastique ($v_i = 2$)	0.9999	0.0988	0.01	$3.81 \cdot 10^{-14}$	0.9

TAB. 6.4 – Ecart absolu et relatif des sections efficaces en fonction des λ et des écarts typiques du potentiel. L'ordre de grandeur typique du terme à trois corps est de -988 K (V_3 au minimum de la surface). On choisit le processus collisionnel qui donne l'écart maximum pour un λ donné.

Distributions rotationnelles

Nous présentons sur la figure 6.8 la dépendance de chaque section efficace d'état à état avec le paramètre λ pour le processus Na + Na₂($v_i = 3, j_i = 0$) \rightarrow Na + Na₂(v_f, j_f).

Pour chaque v_f , la distribution rotationnelle finale est très sensible au terme à trois corps, bien que la distribution vibrationnelle ne le soit pas. Pour $v_f = 2$, la section efficace est maximale pour $j_f = 6$ quand $\lambda = 0.98$ et 1.02 , alors qu'elle est maximale pour $j_f = 4$ quand $\lambda = 1$. Pour $v_f = 1$, la valeur maximale se situe pour $j_f = 24$ quand $\lambda = 0.98$, alors qu'elle se situe pour $j_f = 14$ quand $\lambda = 1$ ou 1.02 . Enfin, pour $v_f = 0$, les valeurs maximales de la section se situent pour $j_f = 24$ et 32 quand $\lambda = 0.98$ alors qu'elles se situent pour $j_f = 26$ et 30 quand $\lambda = 1.02$.

On ne peut pas déduire un comportement régulier des distributions rotationnelles avec λ sur la figure 6.8. Pour un λ fixé, on voit qu'il n'y a pas de systématique avec le nombre vibrationnel et rotationnel final.

La précision du calcul des surfaces d'énergie potentielle dépendra de ce que l'on veut obtenir. Les quantités moyennées semblent être moins sensibles au terme à trois corps (pour $v_i > 1$) alors que les quantités moins moyennées ne le sont pas.

6.3.3 Dépendance de la longueur de diffusion atome-diatome

La dynamique à ultra-basse énergie est décrite par la longueur de diffusion. Cette grandeur est très sensible aux détails du potentiel. Lors d'une collision atome-atome,

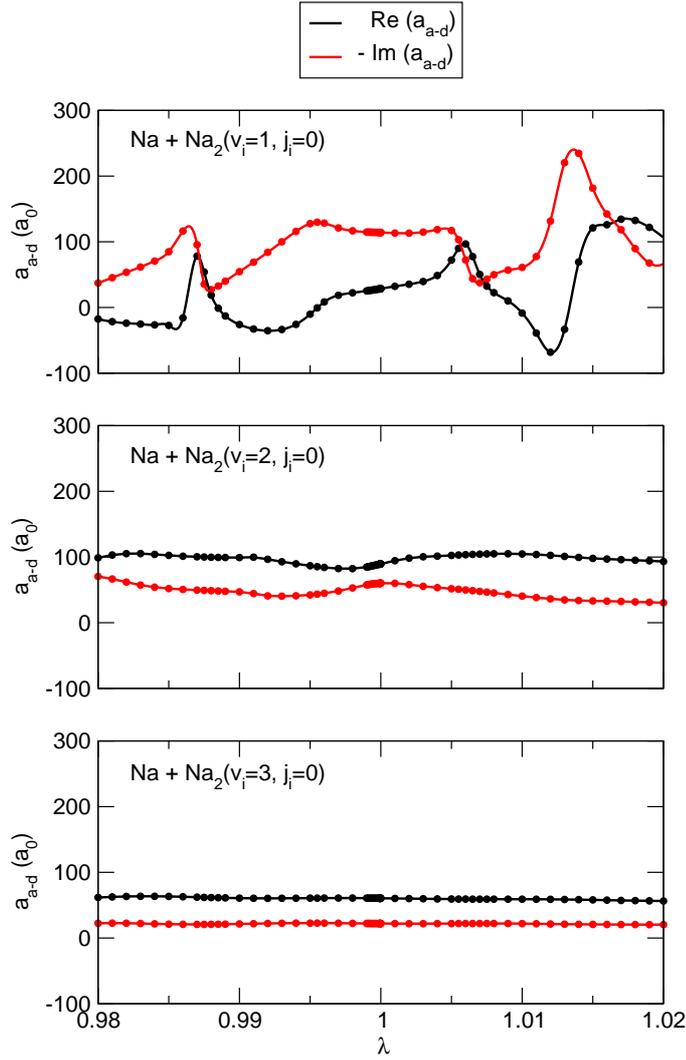


FIG. 6.9 – Influence du paramètre λ sur la longueur de diffusion.

il est déjà très difficile d'établir une courbe d'énergie potentielle qui reproduit la longueur de diffusion correctement. Généralement, on utilise des données expérimentales et on ajuste le potentiel de telle sorte qu'il décrive la physique à ultra-basse énergie. Lors de collisions atome-diatome, on a vu que la longueur de diffusion atome-diatome était complexe. On se propose d'étudier ici la sensibilité de cette longueur de diffusion par rapport au terme à trois corps de l'énergie potentielle. Pour chaque v_i , les parties réelles et imaginaires de la longueur de diffusion ont été reportées sur la figure 6.9 en fonction de λ .

Comme les sections efficaces et les longueurs de diffusion dépendent des éléments de la matrice de transition, on retrouve des comportements similaires. Les variations sont fortes pour $v_i = 1$ alors qu'elles deviennent de plus en plus négligeables pour $v_i = 2$ et 3.

Un modèle simple à une dimension [170] basé sur un potentiel carré permet d'expliquer cela. Les phénomènes inélastiques ont été reproduits en incluant un potentiel complexe absorbant. On obtient des expressions analytiques de la partie réelle et imaginaire de la longueur de diffusion atome-diatome en fonction de la profondeur de ce potentiel (et donc en fonction de λ).

Chapitre 7

Système K + K₂

Nous allons étudier dans ce chapitre le processus collisionnel $K(^2S) + K_2(^3\Sigma_u^+)$. Ce chapitre a fait l'objet d'un article déjà publié [78]. Toute la structure électronique a été calculée par le groupe de chimie théorique de Durham et notamment par Pavel Soldán. Notre groupe s'est intéressé à la dynamique.

7.1 Structure électronique et interactions. Surface d'énergie potentielle de K₃

Atome de K

L'atome de potassium est composé de 19 électrons et d'un noyau composé de 19 protons et de 20 neutrons pour l'isotope ³⁹K, de 21 neutrons pour l'isotope ⁴⁰K, de 22 neutrons pour l'isotope ⁴¹K. La configuration électronique de son niveau fondamental est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$. On donne les caractéristiques principales du potassium dans le tableau 7.1. Les noyaux de ³⁹K et ⁴¹K sont des *fermions* alors que les atomes sont des *bosons*. Le noyau de ⁴⁰K est un *boson* alors que l'atome est un *fermion*.

isotope	³⁹ K	⁴⁰ K	⁴¹ K
masse (<i>au</i>)	71026.6	72850.0	74668.9
abondance (%)	93.2581	0.0117	6.7302
spin électronique S	1/2	1/2	1/2
spin nucléaire I	3/2	4	3/2
spin total F	2	9/2	2

TAB. 7.1 – Caractéristiques de l'atome de K. On ne retient que la valeur maximale des spins.

Etat triplet ${}^3\Sigma_u^+$ de K_2

L'énergie potentielle de la diatomique a été calculée pour 42 points *ab initio* compris entre des distances interatomiques de 2.1 Å et 14.0 Å en utilisant une méthode RCCSD(T) [171] qui est une variante de la méthode "coupled cluster" [153]. On se reportera à [78] pour plus de détails sur les calculs *ab initio*. Au-delà de 14.0 Å, la forme asymptotique (5.1) a été utilisée. Les valeurs des coefficients de dispersion de [172], [173] et [174] ont été utilisées. Le coefficient $C_6(\text{K-K})$ vaut 3897 *au*, le coefficient $C_8(\text{K-K})$ vaut $4.2 \cdot 10^5$ *au* et le coefficient $C_{10}(\text{K-K})$ vaut $2.0243 \cdot 10^{10}$ *au*. Le minimum trouvé est de -363.4 K (-252.6 cm^{-1}) pour une distance d'équilibre de -10.94 a_0 (5.79 Å). Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de [175] $r_{eq} = 5.7725$ Å et [176] $v(r_{eq}) = 252.74 \pm 0.12$ cm^{-1} . Les principales caractéristiques de K_2 sont reportées dans le tableau 7.2.

isotope	${}^{39}\text{K}_2$	${}^{40}\text{K}_2$	${}^{41}\text{K}_2$
masse relative μ_{a-a} (au)	35513.3	36425.0	37334.45
spin électronique S	1	1	1
spin nucléaire I	3	8	3
spin total F	4	9	4

TAB. 7.2 – Caractéristiques de l'état ${}^3\Sigma_u^+$ de K_2 . On ne retient que la valeur maximale des spins.

Etat quartet $1^4A'_2$ de K_3

Le terme à trois corps a été obtenu en utilisant 325 points d'une grille tridimensionnelle qui couvre les distances interatomiques comprises entre 3.5 Å et 10.5 Å, tous les 0.5 Å et en ne tenant pas compte des points identiques. Ainsi, 205 points de symétrie C_{2v} (incluant 15 points de symétrie D_{3h}) et 120 points de symétrie $C_{\infty v}$ (incluant 15 points de symétrie $D_{\infty h}$) ont été obtenus. La procédure d'interpolation RKHS a été utilisée pour obtenir finalement la surface d'énergie potentielle globale.

Les contours d'énergie potentielle ont été reportés sur la figure 7.2 pour trois géométries distinctes. La première figure correspond à une configuration équilatérale des trois atomes, la deuxième à une configuration linéaire. La troisième correspond à une configuration perpendiculaire. La surface globale présente un minimum en géométrie équilatérale. La profondeur de puits est de -1826 K (-1269 cm^{-1}) et la distance d'équilibre de $r_1 = r_2 = r_3 = 9.6$ a_0 (5.09 Å) soit un rayon hypersphérique de $\rho = 12.6$ a_0 (6.69 Å). Elle présente également un point selle en géométrie linéaire. Le minimum local se situe à -798 K (-565 cm^{-1}) et à une distance d'équilibre de $r_1 = r_2 = 10.7$ a_0 (5.68 Å) soit un rayon hypersphérique de $\rho = 20.0$ a_0 (10.6 Å).

On a également reporté sur la figure 7.1 la courbe d'énergie potentielle du terme à trois corps, du terme à deux corps et du terme total en fonction du rayon hypersphé-

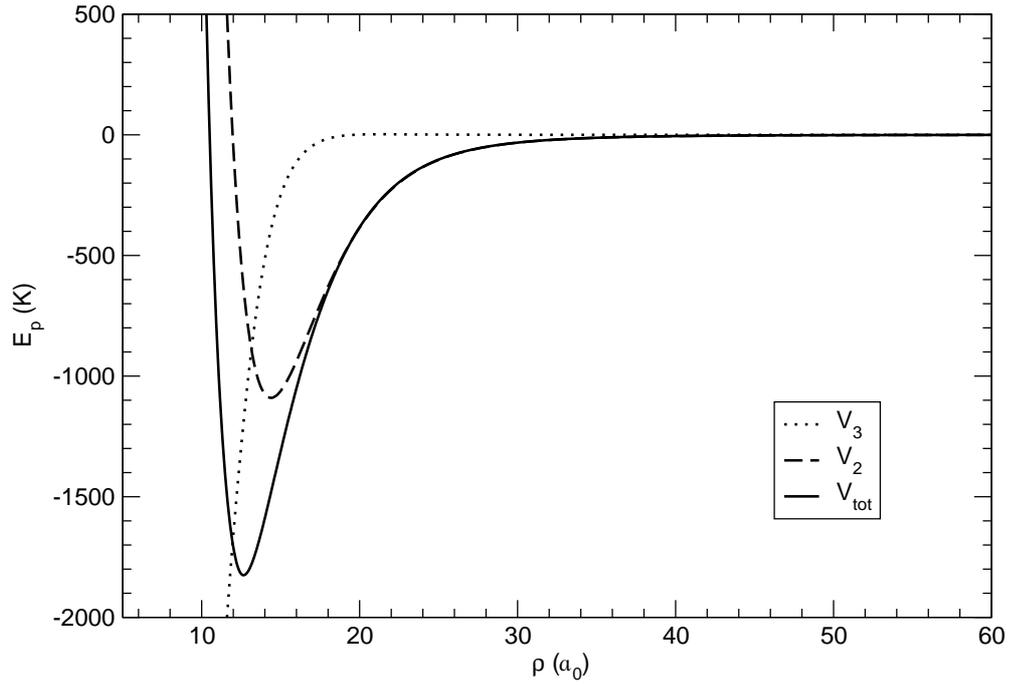


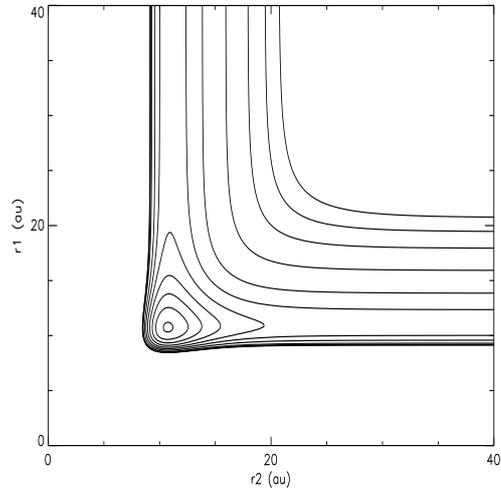
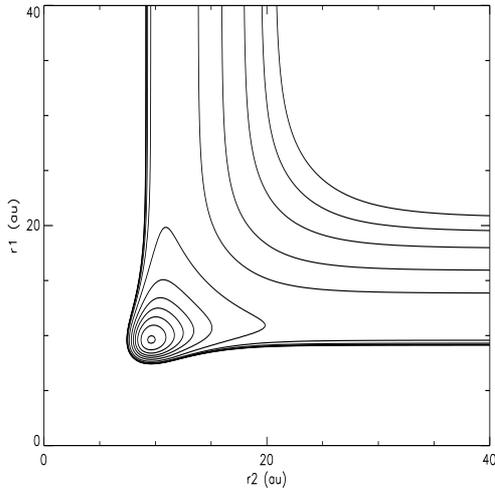
FIG. 7.1 – Courbe d'énergie potentielle en géométrie équilatérale en fonction de ρ .

rique pour la géométrie d'équilibre. Le terme à trois corps vaut -1196 K (-831 cm^{-1}) à $\rho = 12.6 a_0$, alors que le terme à deux corps vaut -630 K (-438 cm^{-1}). 65 % de l'énergie potentielle totale provient du terme à trois corps à la distance d'équilibre.

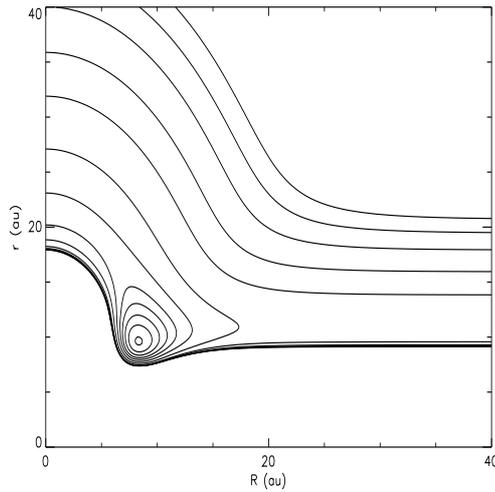
Le coefficient $C_6(\text{K-K}_2)$ vaut 7794 au qui est proche de la valeur de 7914 au trouvée dans [177] pour une distance d'équilibre différente de 6.12 \AA .

isotope	$^{39}\text{K}_3$	$^{40}\text{K}_3$	$^{41}\text{K}_3$
masse relative μ_{a-d} (au)	47351.1	48566.7	49779.3
masse relative μ (au)	41007.2	42060.0	43110.1
spin électronique S	3/2	3/2	3/2
spin nucléaire I	9/2	12	9/2
spin total F	6	27/2	6

TAB. 7.3 – Caractéristiques de l'état $1^4A'_2$ de K_3 . On ne retient que la valeur maximale des spins.



(a) Géométrie équilatérale. Contours : - 20 K, - 30 K, - 50 K, - 100 K, - 200 K, - 450 K, - 750 K, - 1000 K, - 1200 K, - 1400 K, - 1600 K, - 1800 K. (b) Géométrie linéaire. Contours : - 20 K, - 30 K, - 50 K, - 100 K, - 200 K, - 300 K, - 400 K, - 500 K, - 600 K, - 700 K, - 800 K, - 900 K.



(c) Géométrie perpendiculaire. Contours : - 20 K, - 30 K, - 50 K, - 100 K, - 200 K, - 450 K, - 750 K, - 1000 K, - 1200 K, - 1400 K, - 1600 K, - 1800 K.

FIG. 7.2 – Contours de potentiel de l'état quartet $1^4A'_2$ de K_3 . Les contours sont donnés pour chaque géométrie. Si on considère la diagonale joignant le point (0,0) au point (40,40), la valeur (en valeur absolue) la plus faible correspond au premier contour qui croise cette diagonale en partant du point (40,40) et la valeur (en valeur absolue) la plus élevée correspond au dernier contour du puits.

7.2 Dynamique

7.2.1 Caractéristiques numériques

La distance de matching a été prise à $\rho_m = 60 a_0$. Nous avons pris 1400 secteurs compris entre $8 a_0$ et $60 a_0$. La taille des secteurs est de $0.025 a_0$ entre $8 a_0$ et $26 a_0$ et de $0.05 a_0$ entre $26 a_0$ et $60 a_0$. La base des PHH est tronquée à une valeur de $K = 198$ (ce qui correspond à 867 PHH) pour les petits rayons hypersphériques et à une valeur de $K = 558$ (ce qui correspond à 6625 PHH) pour les grands rayons hypersphériques. Nous avons utilisé $n_{ch} = 250$ pour l'onde $J = 0$ et $n_{ch} = 1411$ pour l'onde $J = 5$. Les états hypersphériques sont projetés sur un ensemble d'états rovibrationnels de la diatomique dont les nombres quantiques vibrationnels s'étendent de $v = 0, 1, \dots, 9$ et les nombres quantiques rotationnels maximums associés sont $j = 76, 70, 66, 60, 56, 50, 42, 34, 24, 2$ pour $^{39}\text{K}_2$ et $^{41}\text{K}_2$, et $j = 77, 71, 67, 61, 55, 49, 43, 35, 25, 7$ pour $^{40}\text{K}_2$.

7.2.2 Energies adiabatiques

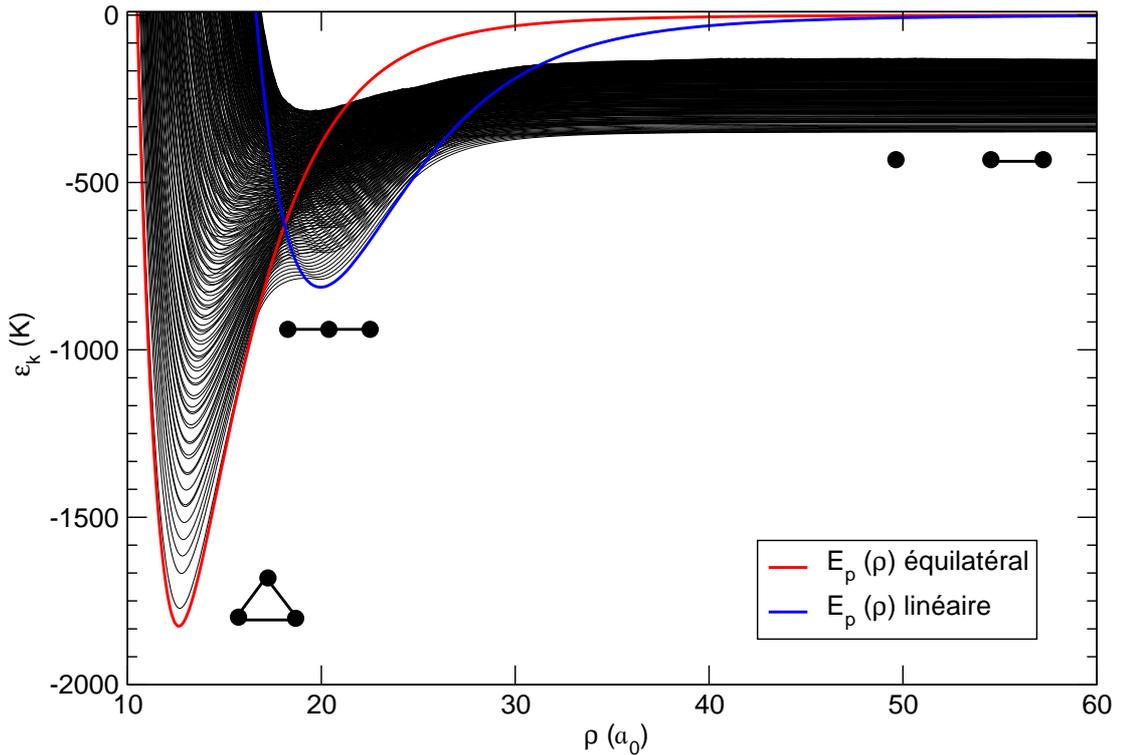


FIG. 7.3 – Energies adiabatiques pour le système $^{39}\text{K}_3$ ($\Omega = 0$). L'énergie potentielle en géométrie équilatérale et linéaire a été reportée en fonction du rayon hypersphérique ρ .

Les énergies adiabatiques du système $^{39}\text{K}_3$ ont été reportées sur la figure 7.3 pour $\Omega = 0$. L'énergie potentielle en géométrie équilatérale et linéaire en fonction du rayon hypersphérique ρ a également été reportée.

7.2.3 Sections efficaces

Les sections efficaces pour la collision $^{39}\text{K} + ^{39}\text{K}_2(v_i = 1, j_i = 0)$ pour 6 ondes partielles $J = [0, 5]$, pour 156 énergies de collision allant de 1 nK à 10 mK ont été représentées sur les figures 7.4 et 7.5.

La figure 7.4 présente les sections efficaces élastiques pour chaque onde partielle ainsi que la section efficace totale (sommée sur tous les J).

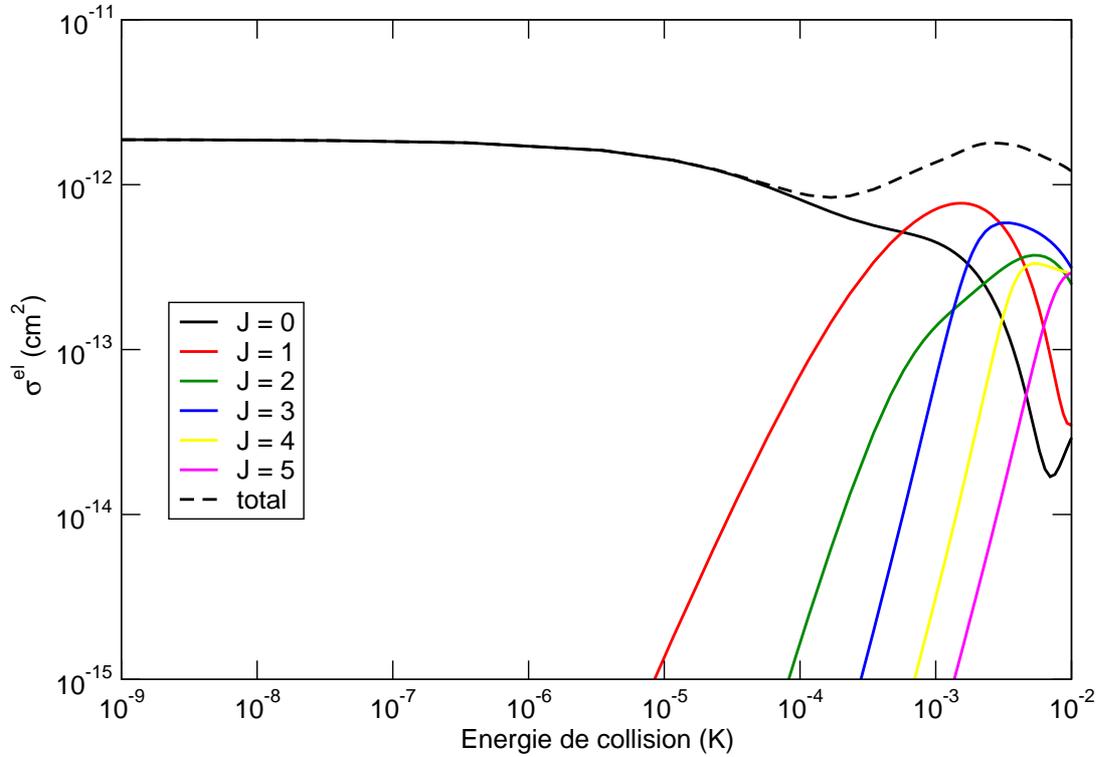


FIG. 7.4 – Sections efficaces élastiques, partielles et totale.

Le régime de Wigner est atteint pour des énergies de collision en dessous de $0.1 \mu\text{K}$ et la section efficace totale élastique tend vers une constante de l'ordre de $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$. Les ondes partielles $J = 0$ et $J = 1$ (qui correspondent dans ce cas à $l_i = 0$ et $l_i = 1$ car $j_i = 0$) vérifient bien le comportement des lois de Wigner (4.30), respectivement en $\sigma^{el} \approx \text{const.}$ et en $\sigma^{el} \approx E_{coll}^2$.

L'apparition d'un minimum dans la section efficace partielle $J = 0$ vers 10 mK est due à un couplage avec un état virtuel (effet Ramsauer–Townsend) comme pour le

système Na_3 , ce qui fait diminuer la section efficace.

La figure 7.5 présente les sections efficaces inélastiques pour chaque onde partielle ainsi que la section efficace totale. Dans le régime de Wigner, la section efficace totale inélastique se comporte bien en $\sigma^{in} \approx E_{coll}^{-\frac{1}{2}}$ comme dans (4.30).

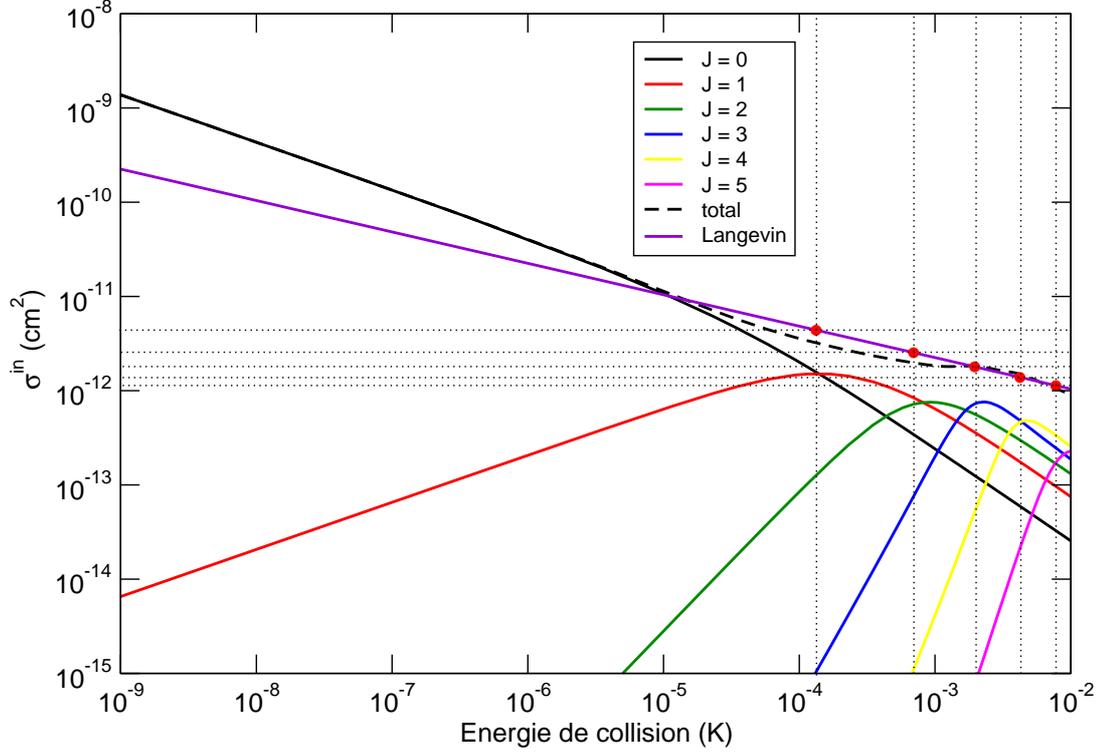


FIG. 7.5 – Sections efficaces inélastiques, partielles et totale. Les droites verticales en pointillé correspondent aux maxima du potentiel effectif V_{max}^l correspondant au nombre quantique l . La première droite correspond à $l = 1$ et ainsi de suite jusqu'à $l = 5$. Les points rouges correspondent aux valeurs de σ_{max}^l . On rappelle que $l = J$ car $j_i = 0$.

Pour chaque onde partielle, l'énergie V_{max}^l définie par (D.3) dans l'appendice D est représentée par une ligne verticale en pointillé. Les cinq lignes de gauche à droite correspondent respectivement aux ondes $l = 1$ à 5. Ces valeurs ont été reportées dans le tableau 7.5.

On remarque que les valeurs des V_{max}^l sont légèrement inférieures aux énergies de collision où la section efficace d'une onde partielle J est maximale. La section efficace est maximale lorsque l'énergie de collision est à peu près égale à la hauteur de la barrière, car en dessous de cette valeur les sections efficaces inélastiques décroissent d'après les lois de Wigner (4.29), et au-dessus, elles décroissent en $\sigma^{in} \approx E_{coll}^{-1}$ (la probabilité inélastique tend vers sa valeur maximale 1 et donc σ^{in} se comporte comme

grandeur	modèle de Langevin
σ_{max}	$2.24 \cdot 10^{-13} E_{coll}^{-1/3}$
K_{max}	$5.67 \cdot 10^{-10} E_{coll}^{1/6}$
V_{max}^l	$4.72 \cdot 10^{-5} [l(l+1)]^{3/2}$
σ_{max}^l	$6.2 \cdot 10^{-12} [l(l+1)]^{-1/2}$

TAB. 7.4 – Expressions des grandeurs observables données par le modèle de Langevin (D.1), (D.2), (D.3), (D.4). Les énergies sont en K, les sections en cm^2 , les taux en $cm^3.s^{-1}$.

$1/k^2$ c'est-à-dire comme E_{coll}^{-1}).

Les valeurs maximales des sections efficaces pour chaque onde partielle σ_{max}^l définies par (D.4) ont également été reportées sur la figure 7.5 par un point rouge ainsi que dans le tableau 7.5. Lorsque l'on reporte la valeur totale de la section efficace donnée par le modèle de Langevin (appendice D), on trouve seulement une très faible différence de 10 % au maximum entre $V_{max}^{l=3} < E_{coll} < 10$ mK. Ensuite, entre $10 \mu K < E_{coll} < V_{max}^{l=3}$, on trouve au maximum une différence de 35 % et enfin entre 1 nK $< E_{coll} < 10 \mu K$, on trouve au maximum une différence de 84 %.

onde partielle l	1	2	3	4	5
hauteur de la barrière V_{max}^l (mK)	0.133	0.694	1.96	4.22	7.76
section efficace σ_{max}^l ($10^{-12} cm^2$)	4.38	2.53	1.79	1.38	1.13

TAB. 7.5 – Principales caractéristiques du modèle de Langevin.

Ainsi, pour les énergies de collision $E_{coll} > V_{max}^{l=3}$, c'est-à-dire pour quatre ondes partielles ou plus, seule la valeur du coefficient C_6 atome-diatome suffit pour décrire les sections efficaces inélastiques de manière semi-quantitative. Par contre, pour $E_{coll} < V_{max}^{l=3}$, un calcul purement quantique est nécessaire pour obtenir correctement les sections efficaces. Des conclusions similaires ont été obtenues pour ${}^6Li + {}^6Li_2$ et ${}^7Li + {}^7Li_2$ [79, 98].

Distributions rotationnelles

La distribution rotationnelle finale de ${}^{39}K_2$ initialement dans ($v_i = 1, j_i = 0$) est présentée sur la figure 7.6 en fonction de l'énergie de collision. Pour chaque énergie, on a divisé chaque section efficace d'état à état correspondant au nombre quantique vibrationnel final $v_f = 0$ et au nombre quantique rotationnel final j_f (j' sur la figure) par la section efficace inélastique totale. Pour une énergie donnée, la somme de la distribution est ainsi égale à l'unité. Comme les sections efficaces obéissent aux lois de Wigner à ultra-basse énergie, la distribution rotationnelle devient constante. A 1 nK l'état final rotationnel $j_f = 8$ est le plus peuplé, alors que $j_f = 2, 4, 6, 8$ sont les

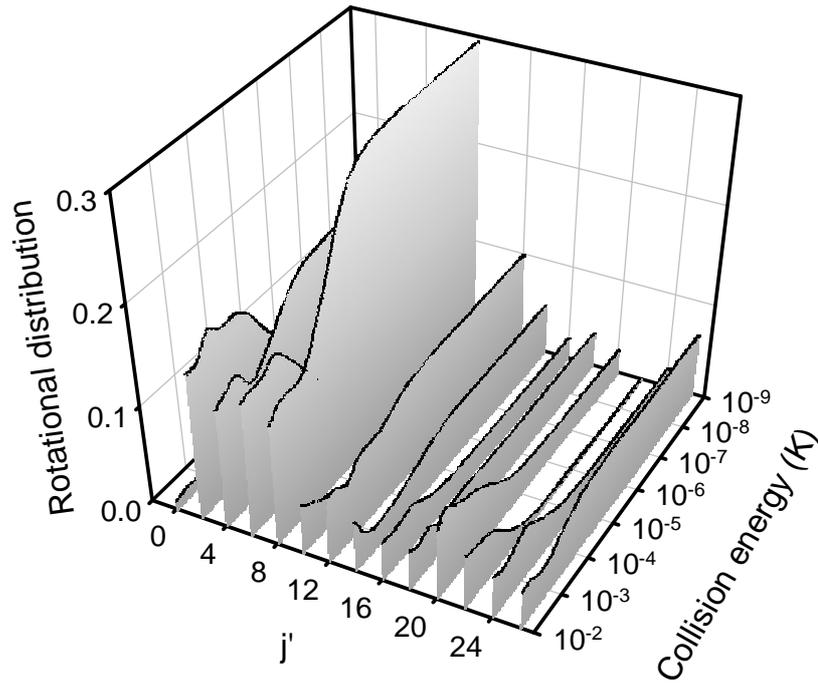


FIG. 7.6 – Distribution rotationnelle finale.

plus peuplés à 10 mK. On remarque également que seuls les états rotationnels les plus bas sont peuplés pour toutes les énergies.

7.2.4 Taux de collision

Les taux de collision élastiques et inélastiques sommés sur toutes les ondes partielles ainsi que la comparaison avec le modèle de Langevin ont été reportés sur la figure 7.7.

On remarque que dans le domaine des ultra-basses énergies les processus inélastiques sont plus importants que les processus élastiques. A 1 nK, on a un rapport d'environ 1000. Cela contraste avec les basses énergies ($E_{coll} > 1$ mK) où les processus élastiques sont du même ordre de grandeur que les processus inélastiques.

Sur la figure où l'on compare avec le modèle de Langevin, on peut définir trois régions comme nous l'avons vu pour les sections efficaces intégrales.

Premièrement, la région de Wigner où les comportements des taux de collision sont purement *quantiques*. Pour comprendre d'abord que la section efficace inélastique tend vers l'infini à ultra-basse énergie, on peut raisonner en terme de paramètre d'impact (qui demeure toutefois une image classique). Comme l'énergie de collision tend vers zéro, et donc l'impulsion aussi, d'après le principe d'incertitude de Heisenberg, les délocalisations de l'atome et de la molécule deviennent infinies. Ainsi, le paramètre d'impact devient infini lui aussi et les sections efficaces également. Les taux inélastiques s'en déduisent en multipliant la section efficace (qui tend vers l'in-

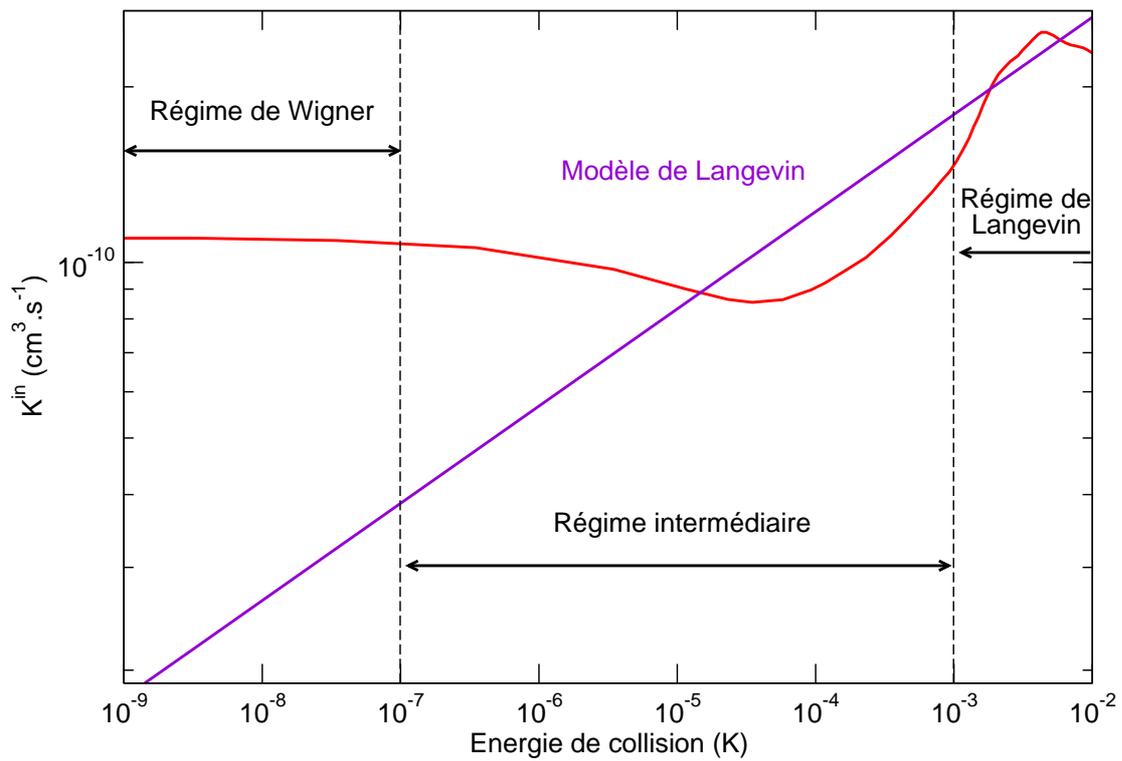
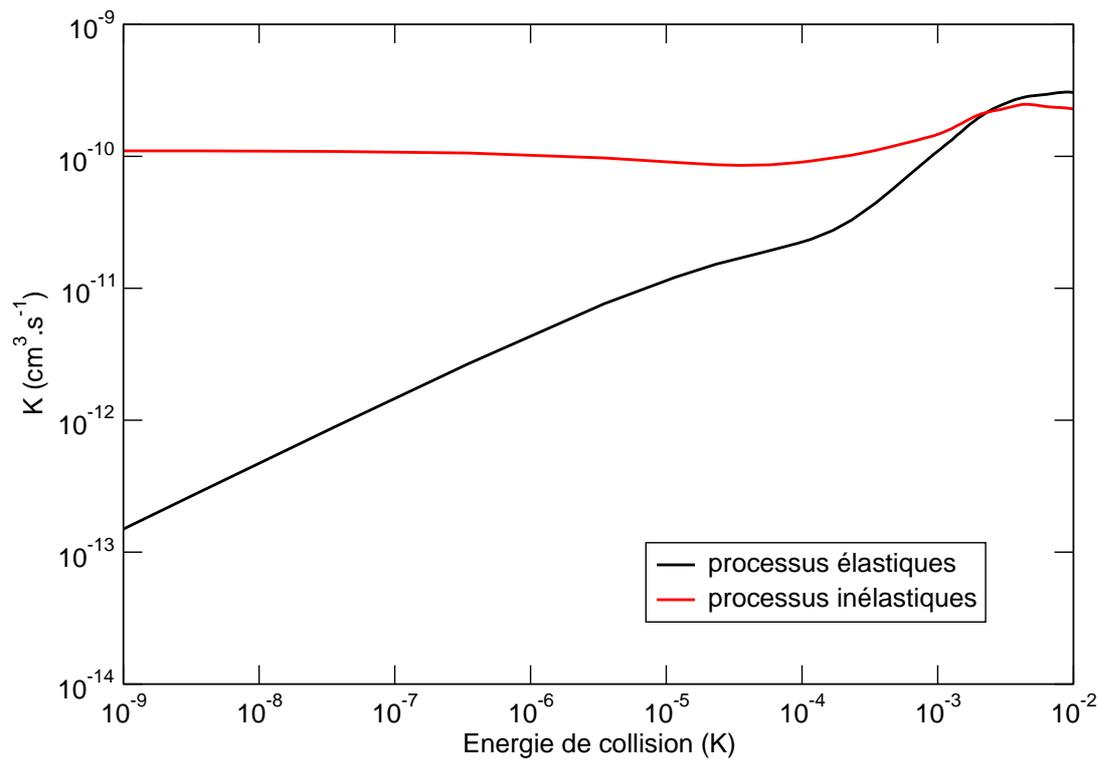


FIG. 7.7 – Taux de collision élastiques et inélastiques sommés sur les ondes partielles. Comparaison avec le modèle classique de capture de Langevin.

fini) par la vitesse, proportionnelle à l'impulsion (qui tend vers zéro). On a une forme indéterminée qui tend vers une constante.

Deuxièmement, la région de Langevin, où la différence entre calcul quantique et calcul classique n'est que de 10 %. Remarquons également que pour des énergies de collision proches de 10 mK, le taux inélastique s'écarte du modèle de Langevin. Ceci s'explique par le fait que l'on n'a pas assez d'ondes partielles dans notre calcul pour ces énergies, car le taux devrait suivre la pente qu'il avait entamée et être proche du taux obtenu avec le modèle de Langevin.

Troisièmement, une région intermédiaire qui fait la transition entre régime de Wigner et régime de Langevin et qui typiquement correspond à un calcul quantique avec deux voire trois ondes partielles.

Les récentes mesures expérimentales des taux de collision inélastiques de Cs + Cs₂ [48, 49] semblent confirmer la validité du modèle de Langevin même à ultra-basse température. Staantum et al. [48] obtiennent un taux de collision inélastique atome-diatome de $(9.6 \pm 3) 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour Cs($F = 3$) + Cs₂($v' = 32 - 47$) et de $(9.8 \pm 3) 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour Cs($F = 3$) + Cs₂($v' = 4 - 6$) à une température de $T = 60 \pm 20 \mu\text{K}$. Si on calcule les taux donnés par le modèle de Langevin à cette température, en utilisant un coefficient $C_6(\text{Cs} - \text{Cs}_2) \simeq 2 \times C_6(\text{Cs} - \text{Cs}) = 13672 \text{ au}$ (on a pris la valeur de $C_6(\text{Cs} - \text{Cs}) = 6836 \text{ au}$ obtenue par Amiot et al. [178]) et une masse $m(\text{Cs}) = 242444 \text{ au}$, on obtient $7.3 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. On voit bien que cette valeur se situe dans la barre d'erreur de la mesure expérimentale. On peut donc penser que l'on se trouve dans le régime de Langevin. De plus, le fait que les taux mesurés soient indépendants du nombre quantique vibrationnel initial confirme encore la validité du modèle de Langevin à cette température puisque ce modèle est indépendant de la structure vibrationnelle. Zahzam et al. [49] obtiennent un taux de collision inélastique atome-diatome de $2.6_{-1.3}^{+4} 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à une température $T = 40 \pm 10 \mu\text{K}$. On trouve à cette température une valeur de $6.8 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ avec le modèle de Langevin. La valeur ne rentre pas dans la barre d'erreur. Comme il y a une incertitude sur la température, le modèle de Langevin peut être encore valide car si on prend une température $T = 30 \mu\text{K}$, le taux trouvé est de $6.5 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ qui rentre dans la barre d'erreur. On a donc des conclusions similaires pour les deux études expérimentales. Cependant, $V_{max}^{l=2} = 45 \mu\text{K}$ pour ce système, et donc aux températures des deux expériences on se trouve avec trois ondes partielles. On se situe donc plus dans la zone intermédiaire que dans la région de Langevin.

7.2.5 Taux de collision pour les différents isotopes

On compare sur la figure 7.8 les taux de collision pour les trois systèmes homonucléaires possibles : $^{39}\text{K} + ^{39}\text{K}_2$, $^{41}\text{K} + ^{41}\text{K}_2$ composés d'atomes bosoniques et $^{40}\text{K} + ^{40}\text{K}_2$ composés d'atomes fermioniques, pour des énergies de collision allant de 1 nK à 0.1 mK.

Les taux semblent être très similaires pour les deux systèmes bosoniques. Cependant, lorsque l'on regarde les distributions rotationnelles correspondantes, on remarque

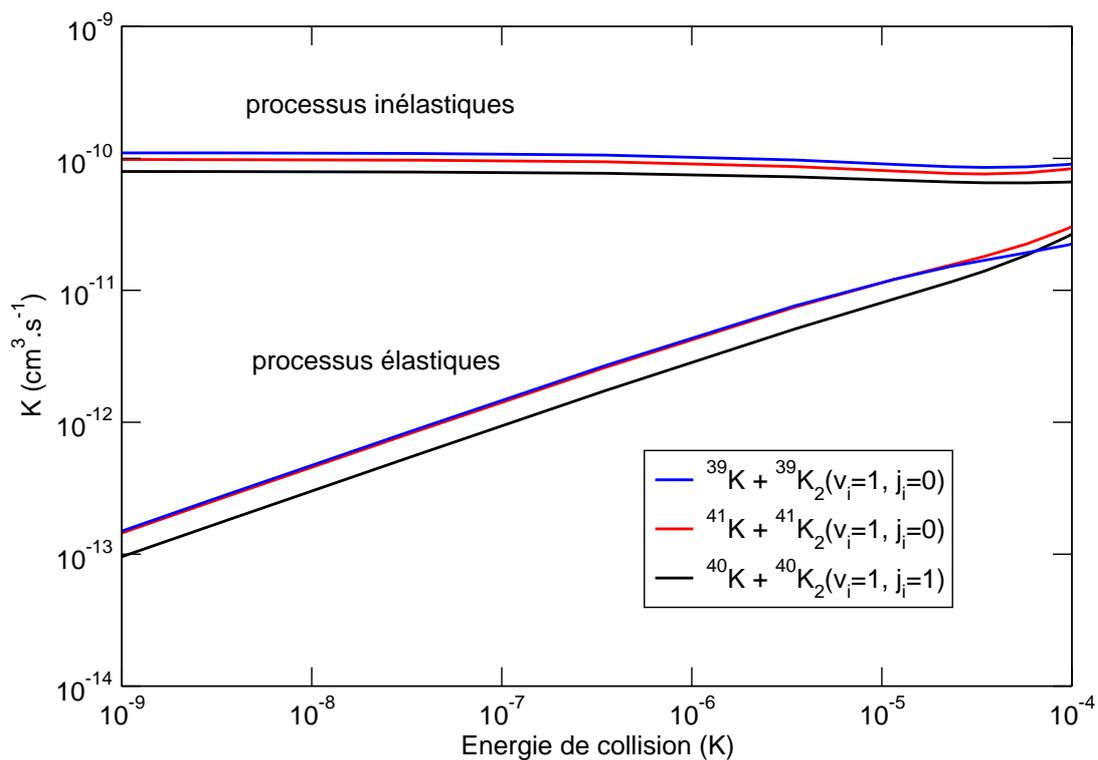


FIG. 7.8 – Comparaison des taux de collision pour les différents isotopes .

qu'elles sont différentes et le fait que leur somme soit la même dans les deux cas semble être une coïncidence. Les distributions rotationnelles sont donc sensibles à de petits changements de la masse, comme pour le système $^{23}\text{Na} + ^{23}\text{Na}_2$, où elles étaient sensibles à de petits changements du potentiel d'interaction. Pour le système fermionique, où l'onde $l = 0$ est autorisée, les processus inélastiques sont supérieurs aux processus élastiques comme pour les systèmes bosoniques. Au final, il y a très peu de différences entre les deux types de systèmes à ultra-basse énergie et pour un nombre quantique vibrationnel initial $v_i = 1$.

Chapitre 8

Systeme Li + Li₂

Nous allons étudier dans ce chapitre le processus collisionnel $\text{Li}(^2\text{S}) + \text{Li}_2(^3\Sigma_u^+)$. Plusieurs études théoriques ont déjà été menées sur ce système. La première étude réalisée [79, 98] concerne la dynamique atome-diatome d'un système homonucléaire bosonique et fermionique d'atome de lithium. Les sections efficaces intégrales ont été obtenues pour les 11 premières ondes partielles ($J = [0, 10]$) pour des énergies de collision comprises entre 1 nK et 1 K. Une comparaison avec le comportement de Langevin a été également effectuée. La deuxième étude [80, 98] concerne la dynamique atome-diatome d'un système hétéronucléaire des deux isotopes du lithium. Dans les deux cas, le niveau vibrationnel de la diatomique est bas. Dans ce chapitre, on se propose d'étudier la dynamique lorsque les diatomiques sont dans des niveaux vibrationnels hauts. Ceci est beaucoup plus conforme aux expériences, où les niveaux de la molécule mis en jeu sont ceux proches de la limite de dissociation (dernier niveau vibrationnel). Le contenu de ce chapitre fera l'objet d'un article à paraître prochainement [179].

8.1 Structure électronique et interactions. Surface d'énergie potentielle de Li₃

Atome de Li

isotope	⁶ Li	⁷ Li
masse (<i>au</i>)	10964.9	12789.4
abondance (%)	7.59	92.41
spin électronique S	1/2	1/2
spin nucléaire I	1	3/2
spin total F	3/2	2

TAB. 8.1 – Caractéristiques de l'atome de Li. On ne retient que la valeur maximale des spins.

L'atome de lithium est composé de 3 électrons et d'un noyau composé de 3 protons et de 3 neutrons pour l'isotope ${}^6\text{Li}$, et de 4 neutrons pour l'isotope ${}^7\text{Li}$. La configuration électronique de son niveau fondamental est $1s^2 2s$. On donne les caractéristiques principales du lithium dans le tableau 8.1. Le noyau de ${}^6\text{Li}$ est un *boson* tandis que l'atome est un *fermion*. Le noyau de ${}^7\text{Li}$ par contre est un *fermion* tandis que l'atome est un *boson*.

Etat triplet ${}^3\Sigma_u^+$ de Li_2

On se reportera à [163] pour obtenir plus de détails sur la courbe d'énergie potentielle. Elle combine l'utilisation de points *ab initio* et de données expérimentales. Afin de reproduire correctement la longueur de diffusion a_{a-a} , une petite correction a également été apportée pour des distances inférieures à la distance d'équilibre. Seule la longueur de diffusion y est sensible, pas les autres propriétés caractéristiques. Le minimum est de -480 K (-334 cm^{-1}) pour une distance d'équilibre de $-7.9 a_0$ (4.2 Å). Le coefficient $C_6(\text{Li-Li})$ vaut 1393 au , le coefficient $C_8(\text{Li-Li})$ vaut 83425 au et le coefficient $C_{10}(\text{Li-Li})$ vaut 7372100 au . La diatomique ${}^7\text{Li}_2$ possède 11 niveaux vibrationnels $v = [0 - 10]$ et la longueur de diffusion est de $-27.6 a_0$. La diatomique ${}^6\text{Li}_2$ possède 10 niveaux vibrationnels $v = [0 - 9]$ pour cet état électronique. Les principales caractéristiques de Li_2 sont reportées dans le tableau 8.2.

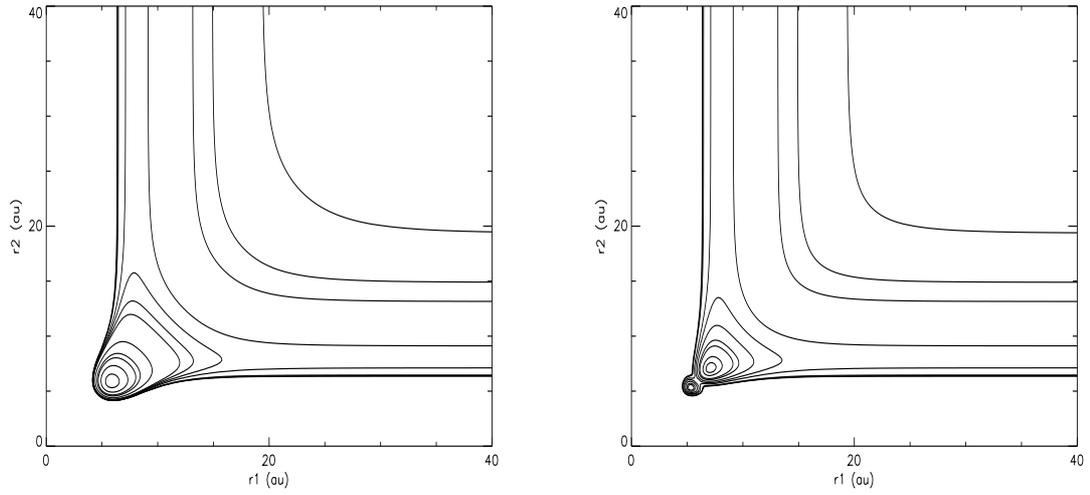
isotope	${}^6\text{Li}_2$	${}^7\text{Li}_2$
masse relative μ_{a-a} (au)	5482.5	6394.7
spin électronique S	1	1
spin nucléaire I	2	3
spin total F	3	4

TAB. 8.2 – Caractéristiques de l'état ${}^3\Sigma_u^+$ de Li_2 . On ne retient que la valeur maximale des spins.

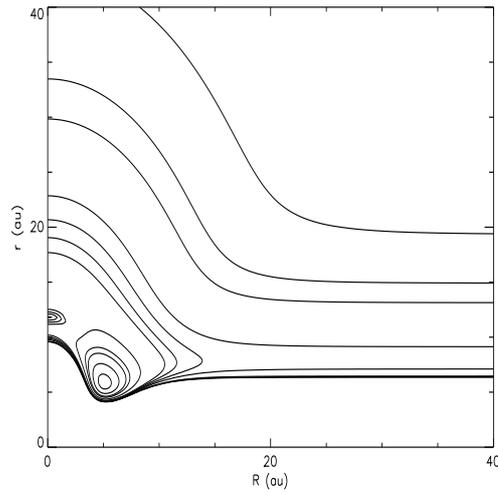
Etat quartet $1^4A'_2$ de Li_3

Trois surfaces d'énergie potentielle pour le premier état quartet $1^4A'_2$ de Li_3 ont déjà été calculées [163, 79, 98, 180]. La troisième n'est en fait qu'une réadaptation de la première où plus d'attention a été portée sur l'intersection conique en configuration linéaire des trois atomes.

Nous avons utilisé la surface d'énergie potentielle de Colavecchia et al. [163]. Elle a été calculée en utilisant des points *ab initio* et en utilisant une procédure d'interpolation. Les points *ab initio* ont été obtenus par la méthode "full Configuration Interaction" (full CI) alors que la méthode "Multiquadratic interpolant" (MQ) a été utilisée pour interpoler les points *ab initio*. Les termes à trois corps ont été calculés



(a) Géométrie équilatérale. Contours : - 10 K, - 50 K, - 100 K, - 400 K, - 600 K, - 800 K, - 1000 K, - 2000 K, - 3000 K, - 3500 K, - 4500 K, - 5500 K. (b) Géométrie linéaire. Contours : - 10 K, - 50 K, - 100 K, - 400 K, - 600 K, - 800 K, - 1000 K, - 1100 K, - 1300 K, - 1400 K.



(c) Géométrie perpendiculaire. Contours : - 10 K, - 50 K, - 100 K, - 400 K, - 600 K, - 800 K, - 1000 K, - 2000 K, - 3000 K, - 3500 K, - 4500 K, - 5500 K.

FIG. 8.1 – Contours de potentiel $1^4A'_2$ pour le système Li_3 . Les contours sont donnés pour chaque géométrie. Si on considère la diagonale joignant le point (0,0) au point (40,40), la valeur (en valeur absolue) la plus faible correspond au premier contour qui croise cette diagonale en partant du point (40,40) et la valeur (en valeur absolue) la plus élevée correspond au dernier contour du puits.

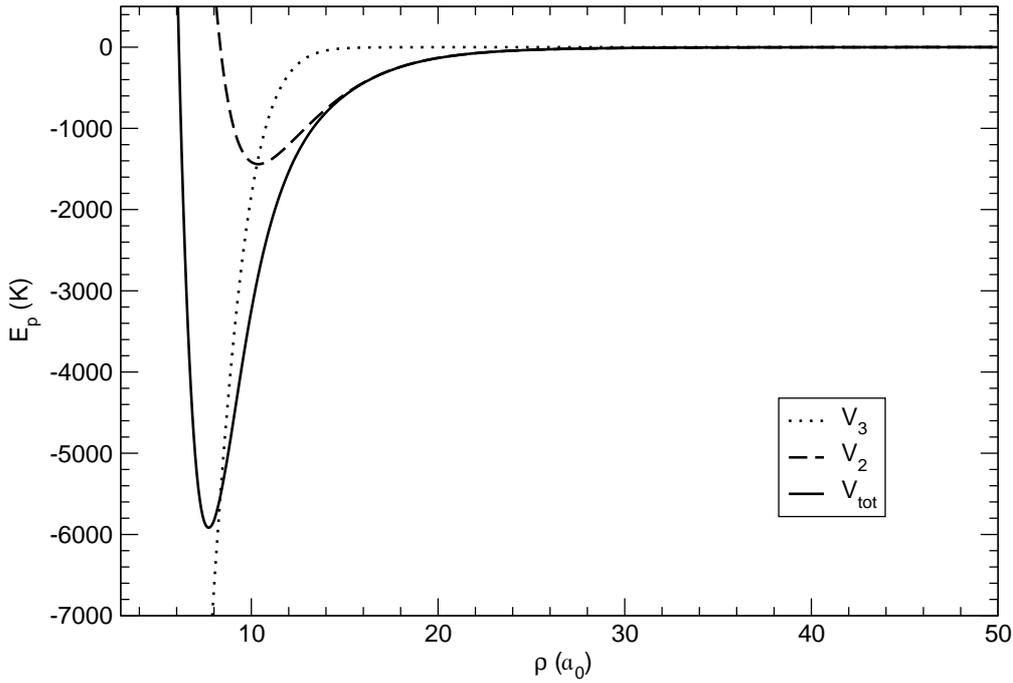


FIG. 8.2 – Courbe d’énergie potentielle en géométrie équilatérale en fonction de ρ .

pour 1122 points de type “scattered points” concernant différentes géométries. Utilisant les permutations cycliques possibles des trois atomes, cela donne 6124 points à interpoler.

Les contours d’énergie potentielle ont été reportés sur la figure 8.1 pour trois géométries distinctes. La première figure correspond à une configuration équilatérale des trois atomes, la deuxième à une configuration linéaire et la troisième à une configuration perpendiculaire. La surface globale présente un seul minimum en géométrie équilatérale. La profondeur de puits est de -5917 K (-4113 cm^{-1}) et la distance d’équilibre de $r_1 = r_2 = r_3 = 5.87\ a_0$ ($3.11\ \text{Å}$) soit un rayon hypersphérique de $\rho = 7.72\ a_0$ ($4.09\ \text{Å}$). On remarque également la présence d’un double minimum en géométrie linéaire. Le minimum se situe à -1447 K (-1006 cm^{-1}) et à une distance d’équilibre de $r_1 = r_2 = 7.08\ a_0$ ($3.75\ \text{Å}$), soit un rayon hypersphérique de $\rho = 13.18\ a_0$ ($6.97\ \text{Å}$). Le deuxième minimum se situe à -1225 K (-851 cm^{-1}) et à une distance d’équilibre de $r_1 = r_2 = 5.31\ a_0$ ($2.81\ \text{Å}$), soit un rayon hypersphérique de $\rho = 9.9\ a_0$ ($5.24\ \text{Å}$). Il est la conséquence d’une intersection conique en configuration linéaire entre la surface $^4\Sigma$ qui devient l’état fondamental à longue distance et la surface $^4\Pi$ qui devient l’état fondamental en dessous de $r_1 = r_2 = 3.1\ \text{Å}$ [79].

On a également reporté sur la figure 8.2 la courbe d’énergie potentielle du terme à trois corps, du terme à deux corps et du terme total en fonction du rayon hy-

isotope	${}^6\text{Li}_3$	${}^7\text{Li}_3$
masse relative μ_{a-d} (<i>au</i>)	7309.9	8526.3
masse relative μ (<i>au</i>)	6330.6	7384.0
spin électronique S	3/2	3/2
spin nucléaire I	3	9/2
spin total F	9/2	6

TAB. 8.3 – Caractéristiques de l'état $1^4A'_2$ de Li_3 . On ne retient que la valeur maximale des spins.

persphérique pour la géométrie d'équilibre. Le terme à trois corps vaut -7698 K (-5350 cm^{-1}) à $\rho = 7.72 a_0$, alors que le terme à deux corps vaut 1781 K (1237 cm^{-1}). Ainsi, le terme à trois corps constitue 130 % de l'énergie potentielle totale à la distance d'équilibre. Encore plus que pour Na_3 , la présence du terme à trois corps est très importante pour l'étude de ce système triatomique.

Le coefficient $C_6(\text{Li-Li}_2)$ vaut 2786 *au*, valeur proche de celle trouvée par Rérat et al. [168] basée sur un calcul de polarisabilité dynamique qui est de 3148 *au* pour une distance interatomique de la molécule Li_2 de 4.8 Å. Les principales caractéristiques de Li_3 sont reportées dans le tableau 8.3.

8.2 Dynamique

8.2.1 Caractéristiques numériques

La distance de matching a été prise à $\rho_m = 80 a_0$. Nous avons pris 383 secteurs compris entre $3 a_0$ et $80 a_0$. La taille des secteurs est de $0.1 a_0$ entre $3 a_0$ et $25.8 a_0$, de $0.2 a_0$ entre $25.8 a_0$ et $30 a_0$, de $0.4 a_0$ entre $30 a_0$ et $78.8 a_0$ et de $0.1 a_0$ entre $78.8 a_0$ et $80 a_0$. La base des PHH est tronquée à une valeur de $K = 198$ (ce qui correspond à 867 PHH) pour les petits rayons hypersphériques et à une valeur de $K = 558$ (ce qui correspond à 6625 PHH) pour les grands rayons hypersphériques. Le nombre de canaux hypersphériques n_{ch} prend des valeurs comprises entre 118 et 1268 pour la dynamique de ${}^7\text{Li} + {}^7\text{Li}_2$ et des valeurs comprises entre 194 et 994 pour la dynamique de ${}^6\text{Li} + {}^6\text{Li}_2$. Les états hypersphériques sont projetés sur un ensemble d'états rovibrationnels de la diatomique dont les nombres quantiques vibrationnels s'étendent de $v = 0, 1, \dots, 10$ et les nombres quantiques rotationnels maximums associés sont $j = 34, 32, 28, 26, 24, 20, 18, 14, 10, 6, 2$ pour ${}^7\text{Li}_2$, et dont les nombres quantiques vibrationnels s'étendent de $v = 0, 1, \dots, 9$ et les nombres quantiques rotationnels maximums associés sont $j = 31, 29, 27, 23, 21, 17, 15, 11, 7, 3$ pour ${}^6\text{Li}_2$.

8.2.2 Energies adiabatiques

Les énergies adiabatiques dépendent de la valeur de Ω . A ultra-basse énergie et pour un système de bosons identiques, on a besoin de l'onde partielle 0^+ et donc uniquement de $\Omega = 0$. Par contre, pour un système de fermions identiques, on a besoin de 1^- et donc de deux valeurs de $\Omega (= 0, 1)$.

Bosons ${}^7\text{Li}$

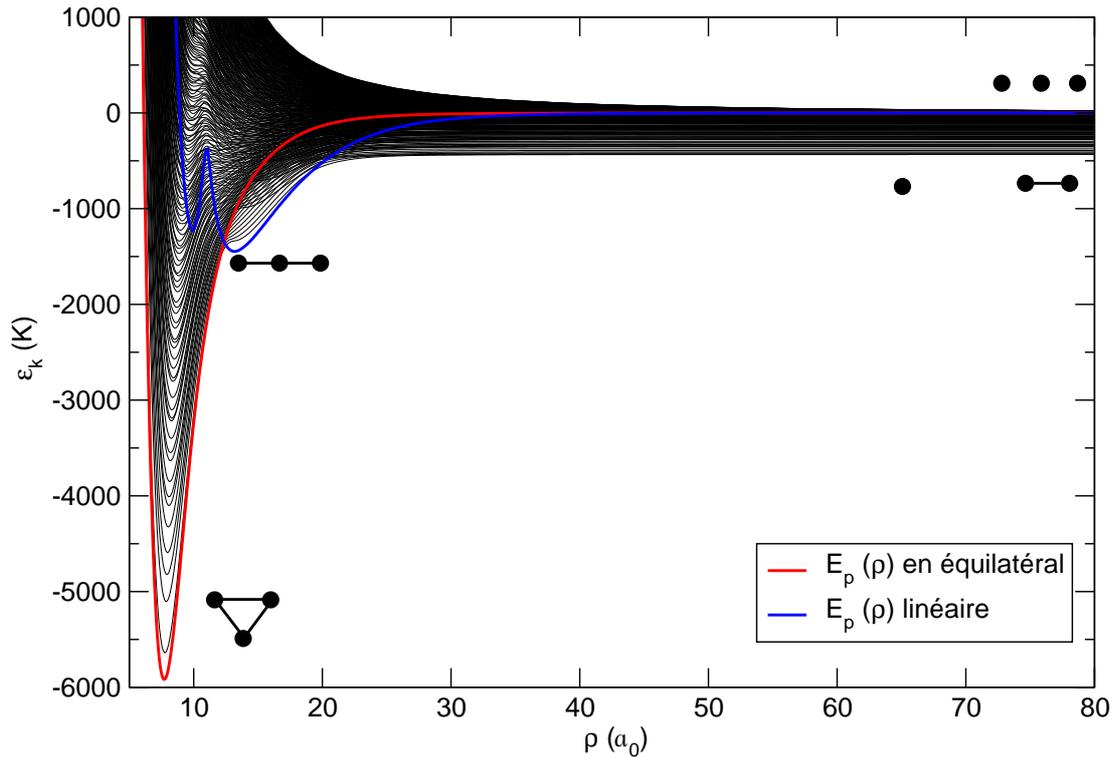


FIG. 8.3 – Energies adiabatiques pour le système ${}^7\text{Li}_3$ ($\Omega = 0$). L'énergie potentielle en géométrie équilatérale et linéaire a été reportée en fonction du rayon hypersphérique ρ .

La figure 8.3 est une vue d'ensemble des énergies adiabatiques pour le système ${}^7\text{Li}_3$. L'origine est prise quand les trois atomes sont séparés. On retrouve le minimum absolu pour la configuration équilatérale à -5917 K pour $\rho = 7.8 a_0$. On retrouve le deuxième minimum à -1447 K pour $\rho = 13.18 a_0$ et correspond à la configuration linéaire.

Pour des grands rayons hypersphériques, les énergies adiabatiques se comportent de différentes manières. Elles peuvent tendre soit vers les énergies de la diatomique

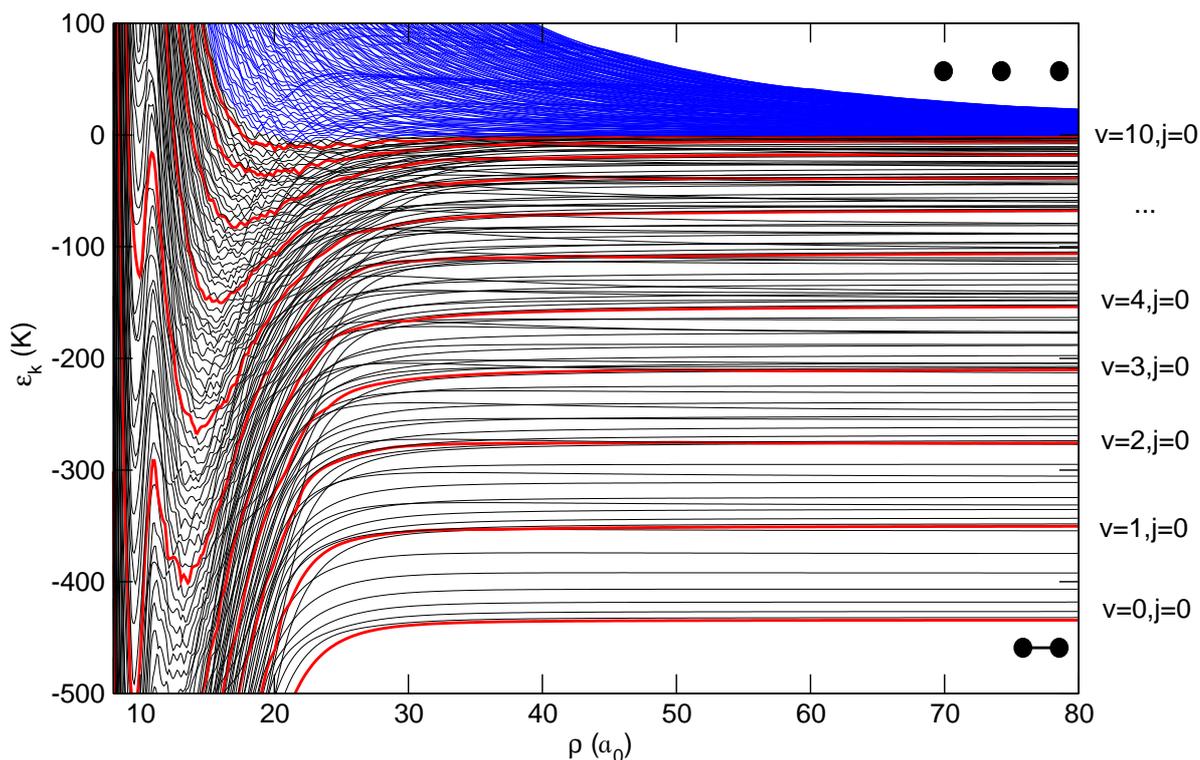


FIG. 8.4 – Energies adiabatiques pour le système ${}^7\text{Li}_3$ ($\Omega = 0$). Les courbes rouges correspondent aux niveaux asymptotiques rovibrationnels ($v, j = 0$) de la diatomique, $v = [0, 10]$.

(énergies négatives), ce qui correspond au *simple continuum*, c'est-à-dire à la séparation de l'atome et de la diatomique, soit vers les énergies du *double continuum* (énergies positives ou égales à zéro). Parmi les énergies du double continuum, on peut distinguer celles qui tendent d'une part vers zéro : cela correspond à une situation où les trois atomes sont séparés, et celles qui tendent d'autre part vers une constante : cela correspond à un état quasi-lié de la diatomique, qui sont des états instables et peuvent dissocier en trois atomes. Ces deux derniers comportements sont mieux visibles sur la figure 8.5. Il est intéressant de noter que dans la région asymptotique la configuration équilatérale ne concerne plus que les états du continuum et non les états liés de la molécule, car l'énergie potentielle dans cette configuration est nulle.

Sur les 268 courbes de la figure 8.4, les 118 premières tendent vers les énergies de la diatomique (courbes noires ou rouges) et les 150 restantes tendent vers les énergies du double continuum (courbes bleues). On obtient 11 niveaux vibrationnels conformément aux mesures faites dans [163] et une longueur de diffusion de $-26 a_0$ au lieu de $-27.6 a_0$.

On peut voir également la complexité des énergies adiabatiques et le nombre impressionnant de croisements évités résultant de l'adiabatisation du problème (diagonalisation pour chaque secteur). Ainsi les 268 courbes ne se croisent jamais.

On peut voir sur la figure 8.5 les énergies adiabatiques tendant vers des énergies supérieures ou égales à zéro. Comme les états du double continuum ont une décroissance en $1/\rho^2$ quand $\rho \rightarrow \infty$, la quantité $\varepsilon_k \cdot \rho^2$ tend vers une constante.

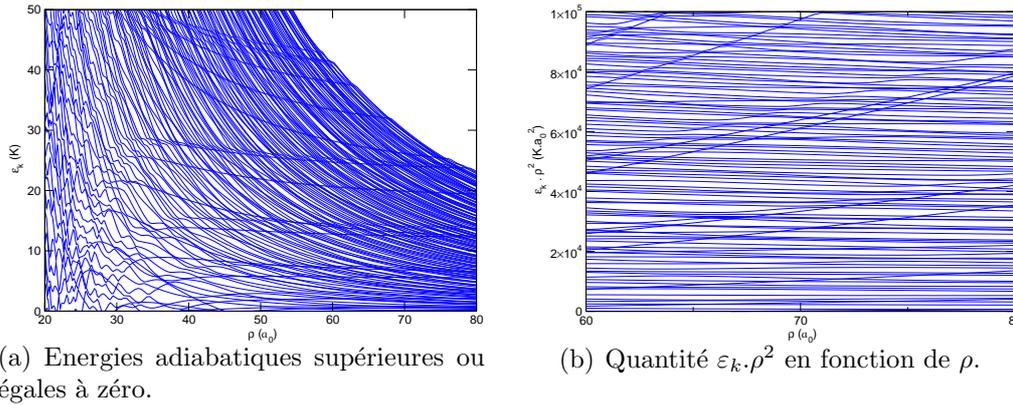


FIG. 8.5 – Agrandissement des énergies adiabatiques pour des énergies supérieures à zéro.

Fermions ${}^6\text{Li}$

L'allure générale des énergies adiabatiques ne changent pas pour ${}^6\text{Li}_3$ sauf que l'on a deux figures : une pour $\Omega = 0$ (figure 8.6(a)) et une pour $\Omega = 1$ (figure 8.6(b)). Les explications valables pour le système de bosons sont également applicables ici.

Sur les 594 courbes des deux figures de 8.6, 194 tendent vers les énergies de la diatomique et 400 tendent vers les énergies du double continuum. On obtient 10 niveaux vibrationnels conformément aux mesures faite dans [163].

Les deux types de courbes ont été également superposées sur la figure 8.7 pour bien remarquer que dans la région asymptotique, les énergies adiabatiques correspondant aux deux valeurs de Ω tendent vers les mêmes énergies de la diatomique, car Ω devient la projection du moment cinétique rotationnel \vec{j} sur l'axe GZ et les énergies de la diatomique en sont indépendantes.

8.2.3 Taux de collision pour des diatomiques dans des niveaux vibrationnels excités

Dans les expériences, les molécules produites sont vibrationnellement excitées. Mais d'un point de vue numérique, plus les niveaux vibrationnels sont élevés, plus il faut

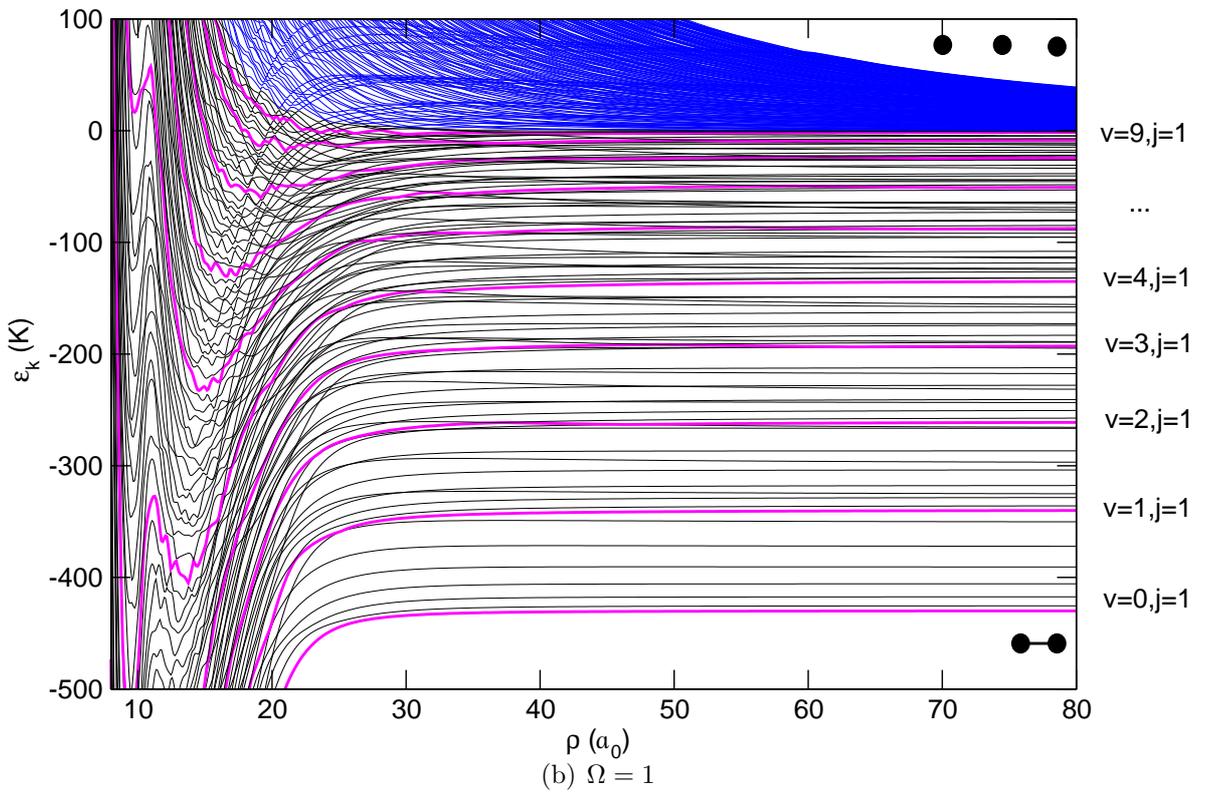
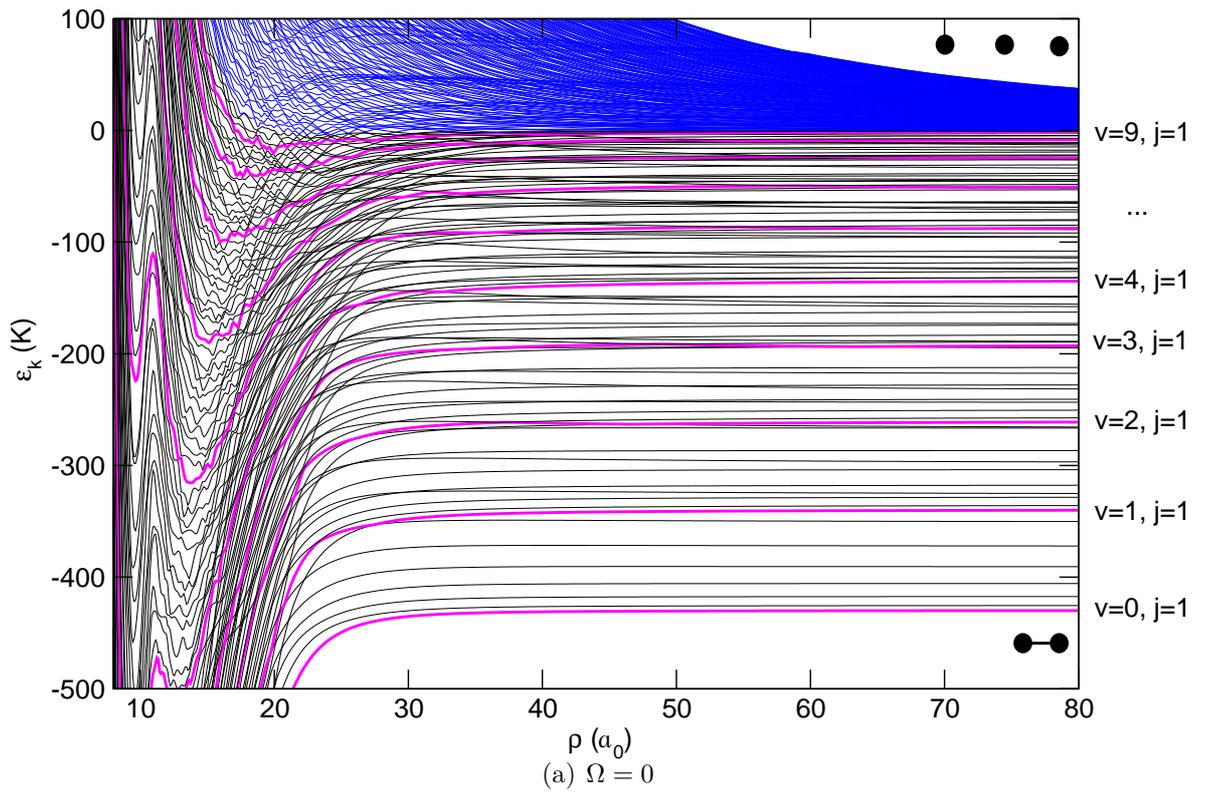


FIG. 8.6 – Energies adiabatiques pour le système ${}^6\text{Li}_3$. Les courbes roses correspondent aux niveaux asymptotiques rovibrationnels ($v, j = 1$) de la diatomique, $v = [0, 9]$.

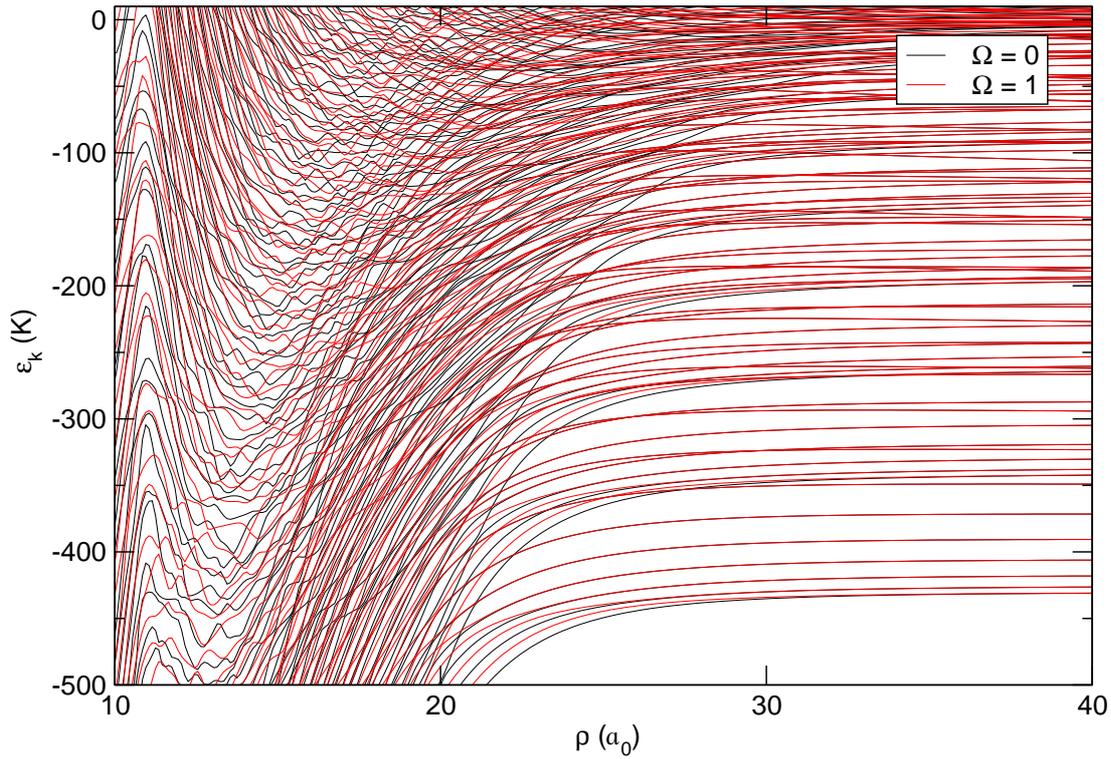


FIG. 8.7 – Energies adiabatiques pour le système ${}^6\text{Li}_3$ ($\Omega = 0$ et 1). Les énergies corréntent vers les mêmes énergies de la diatomique, car à grande distance les énergies de la molécule sont indépendantes de la projection du moment cinétique rotationnel.

considérer d'états hypersphériques et cela pose donc un problème. C'est une tâche relativement difficile : d'une part il faut bien "matcher" les fonctions adiabatiques aux fonctions moléculaires, en contrôlant notamment leurs projections (intégrales de recouvrement entre fonctions adiabatiques et fonctions rovibrationnelles), d'autre part il faut prendre en compte les états hypersphériques qui tendent vers les états du double continuum pour converger la matrice \mathbb{Z} . Il faut prendre au moins tous les canaux asymptotiquement ouverts, et également un certains nombre de canaux asymptotiquement fermés mais localement ouverts pour des rayons hypersphériques plus petits.

L'évolution des taux de collision pour les processus élastiques et inélastiques de $\text{Li} + \text{Li}_2(v_i)$ pour différentes valeurs du nombre quantique vibrationnel initial v_i est présentée sur la figure 8.8 pour le système bosonique composé d'atomes de ${}^7\text{Li}$ et sur la figure 8.9 pour le système fermionique composé d'atomes de ${}^6\text{Li}$. L'énergie de collision est fixée à 1 nK. On se situe donc dans le régime de Wigner. Ces calculs ont été obtenus pour différentes valeurs du nombre de canaux hypersphériques (n_{ch}) utilisés dans le développement de la fonction d'onde (3.32).

Bosons ${}^7\text{Li}$

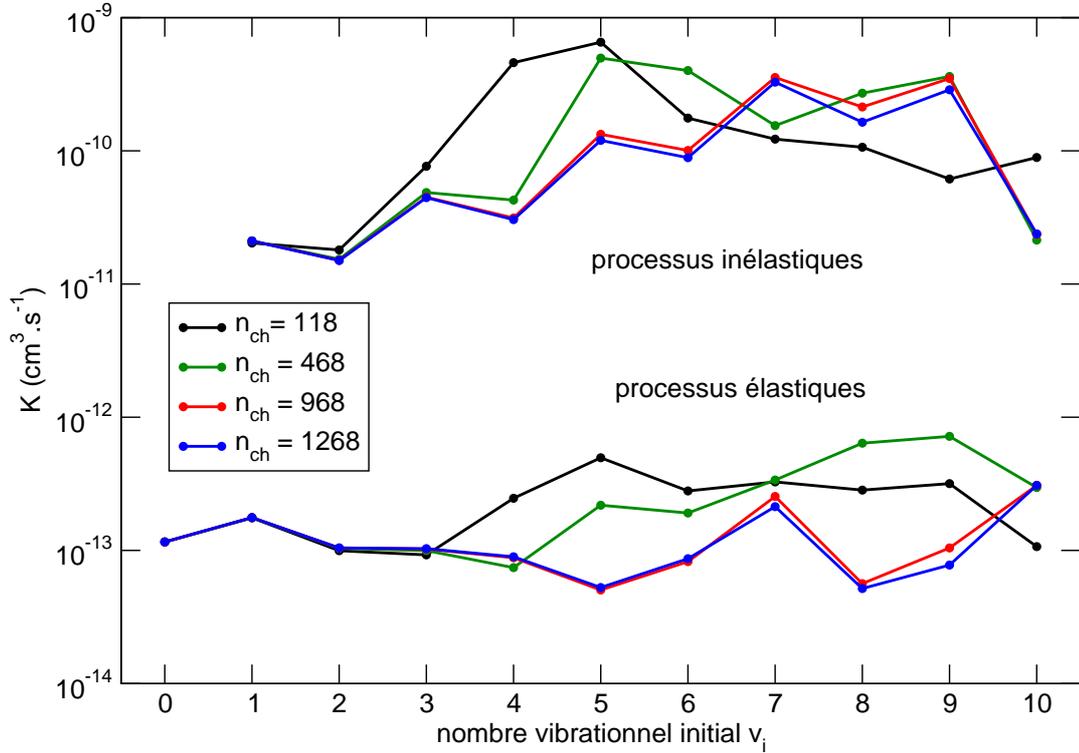


FIG. 8.8 – Taux de collision en fonction du nombre vibrationnel initial de la molécule pour le système ${}^7\text{Li} + {}^7\text{Li}_2(v_i, j_i = 0)$.

On remarque tout d’abord que les processus inélastiques l’emportent sur les processus élastiques. En effet, quelle que soit la valeur de v_i et de n_{ch} , les taux de collision élastiques sont d’un ou de deux ordres de grandeur inférieurs aux taux de collision inélastiques. Pour un système atome-diatome bosonique, les collisions sont donc responsables de la destruction du caractère cohérent du système : la molécule peut changer d’état interne après une collision avec l’atome.

On s’aperçoit ensuite qu’il suffit de peu de canaux hypersphériques pour converger les taux de collision pour les v_i bas. Typiquement, 118 canaux (qui tendent vers les 118 états rovibrationnels de la diatomique) suffisent pour $v_i = 0, 1, 2$. Toutefois, il y a un léger effet des états du double continuum sur les taux inélastiques pour $v_i = 1$ et $v_i = 2$. Donc même pour des v_i bas, ceux-ci ont encore une légère influence. Par contre, beaucoup de canaux hypersphériques sont nécessaires afin de converger les taux de collision pour les v_i hauts (notamment à partir de $v_i = 5$), typiquement 1268 canaux, dont 118 canaux tendant vers les états de la diatomique, et 1150 tendant vers les états du double continuum. On obtient une convergence raisonnable inférieure à 30 %. On rappelle que ce qui nous intéresse notamment ici ce sont les ordres

de grandeur et non les valeurs exactes des taux de collision. Pour des v_i compris entre 4 et 9, on voit que l'on obtient des résultats très différents si on considère peu ou beaucoup de canaux. Par exemple, les taux peuvent varier jusqu'à un ordre de grandeur pour $v_i = 4$ ou 5 si $n_{ch} = 118$ ou 1268 .

On remarque également un comportement régulier des taux de collision suivant v_i pour les processus inélastiques. Pour les v_i impairs de 1 à 7, on semble avoir une progression régulière (on peut relier les points par une droite). Ceci correspond en réalité à une croissance exponentielle du fait de l'échelle logarithmique. On a le même comportement pour les v_i pairs de 2 à 8. On remarque également que le taux de collision pour un nombre v_i impair ($= 1, 3, 5$ ou 7) est légèrement supérieur au taux de collision pour le nombre pair suivant $v_i + 1$ ($= 2, 4, 6$ ou 8). Pour expliquer ceci, on pourrait suggérer que le nombre de noeuds de la fonction d'onde de vibration de la diatomique intervienne dans la valeur du taux de collision. On ne peut pas utiliser de modèle classique pour décrire ceci, car on se situe dans le régime de Wigner et on doit raisonner de manière quantique. Cela semble être tout de même fortuit, car la même étude pour le système Na_3 ne conduit pas aux mêmes conclusions.

Enfin, on observe une chute importante du taux inélastique pour $v_i = 10$ (dernier niveau vibrationnel), et qui converge rapidement avec n_{ch} , plus rapidement que les précédents v_i . D'un point de vue hypersphérique, cette déplétion des taux inélastiques est due au fait que la courbe d'énergie adiabatique corrélant au dernier niveau vibrationnel a d'une part un point tournant plus éloigné que les autres niveaux vibrationnels plus bas (voir figure 8.4), ce qui veut dire que les trois atomes s'approchent beaucoup moins les uns des autres que pour les niveaux plus bas. D'autre part la profondeur de cette courbe n'est pas très grande (beaucoup moins grande que les autres niveaux vibrationnels) et donc l'énergie cinétique de collision n'augmente pas trop lors de l'approche des trois atomes quand le rayon hypersphérique diminue. Comme l'énergie de la diatomique reste pratiquement la même dans la zone de réaction, elle n'est pas trop affectée par le troisième atome. Ces deux conditions impliquent que les trois atomes restent très éloignés et très lents lors de la collision. La diatomique est donc beaucoup plus stable dans son dernier niveau vibrationnel lors de la collision que dans ses autres niveaux plus bas, d'où la baisse du taux inélastique. Ces arguments ont été proposés par Stwalley et al. [181, 182] et se vérifient bien dans le cas de notre étude. Cette déplétion a été également observée par Bodo et al. [183] dans une étude théorique de la dynamique de $\text{F} + \text{D}_2$.

Fermions ${}^6\text{Li}$

Pour les diatomiques ayant un niveau rotationnel initial $j_i = 1$ le calcul est deux fois plus long que pour un niveau rotationnel initial $j_i = 0$, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, car il y a deux composantes $\Omega = 0, 1$. Avec un nombre de canaux hypersphériques de $n_{ch} = 994$ pour $\Omega = 0$ et 1 , les taux de collision élastiques sont convergés pour $v_i = [0, 5]$ et les taux inélastiques pour $v_i = [0, 3]$. Par Ω , on a donc $n_{ch} = 497$ et on peut comparer la convergence pour le système bosonique (qui ne

contient qu'un seul Ω) pour $n_{ch} = 468$. On voit que dans ce cas-là aussi, les taux inélastiques sont convergés pour seulement $v_i = [0, 3]$ et les taux élastiques pour $v_i = [0, 4]$. Donc pour le système fermionique, on peut s'attendre à avoir la même convergence que pour le système bosonique (taux $v_i = [0, 9]$ convergés) lorsque n_{ch} est de $2 \times 1268 = 2536$, ce qui est impossible actuellement d'un point de vue numérique. Pour $v_i = [0, 3]$, les processus inélastiques l'emportent toujours sur les processus élastiques. Au-delà on ne peut pas conclure.

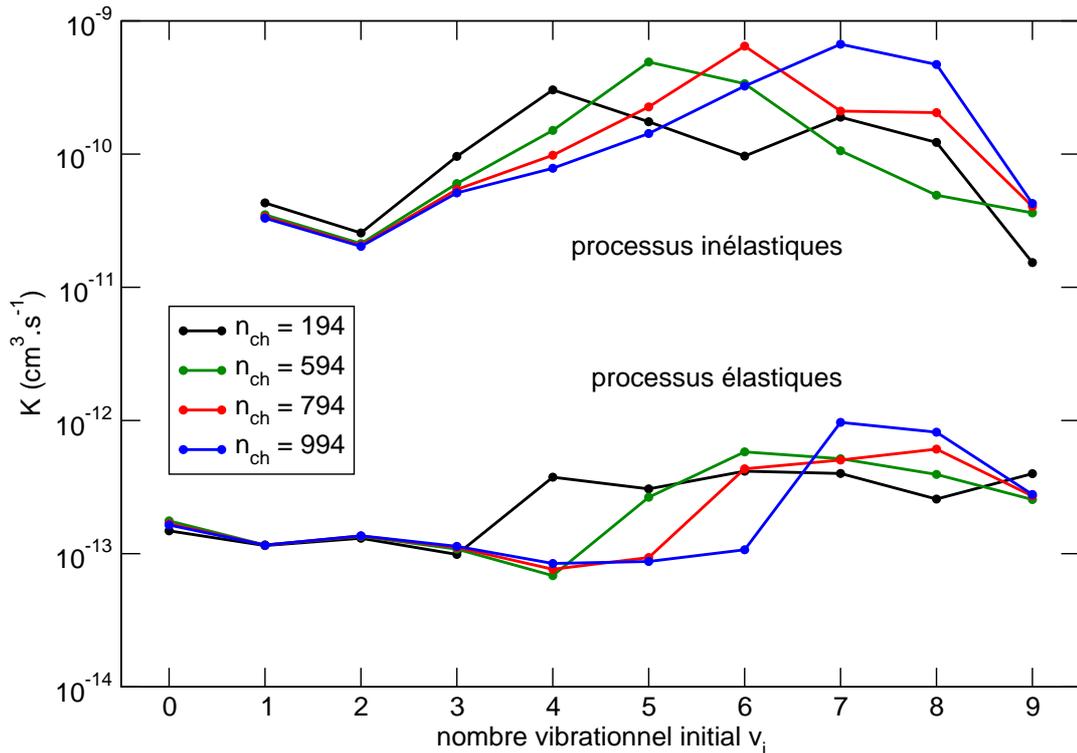


FIG. 8.9 – Taux de collision en fonction du nombre vibrationnel initial de la molécule pour le système ${}^6\text{Li} + {}^6\text{Li}_2(v_i, j_i = 1)$.

Pour les quatre premiers niveaux vibrationnels, les taux présentent le même comportement pour le système bosonique et fermionique. Il y a très peu de différences entre les deux systèmes.

Lorsque l'on calcule la longueur de diffusion de ${}^6\text{Li}_2$, on trouve une valeur de l'ordre de $-1500 a_0$, alors que dans les expériences elle est de l'ordre $+3500 a_0$ [45]. Il serait donc intéressant de regarder ce qui se passe lorsque la longueur de diffusion atome-atome est grande et positive. Pour comparer avec les expériences, on peut utiliser le même effet qu'une résonance de Feshbach, en augmentant suffisamment l'énergie potentielle du système triatomique de façon à obtenir une longueur de diffusion

atome-atome positive (dans un premier temps) et très grande (dans un deuxième temps). Le problème est d'ordre numérique. Pour atteindre la zone asymptotique et obtenir des projections correctes, il faut se placer à des distances de matching ρ_m très grandes, typiquement de plusieurs fois la longueur de diffusion. Il faut donc d'une part calculer les pseudo-harmoniques hypersphériques jusqu'à des distances ρ_m très grandes, ce qui n'est pas une tâche facile, car il est connu que les PHH, bien qu'adaptées aux configurations triatomiques ou atome-atome-atome, sont mal adaptées aux configurations atome-diatome. Donc, à très grandes distances, hormis les états du double continuum, la base des fonctions des PHH n'est plus une base "naturelle" pour décrire les états de la diatomique, et la convergence des fonctions adiabatiques sera très mal assurée. D'autre part, il faut propager les équations couplées jusqu'à ρ_m , et utiliser un très grand nombre de secteurs. On voit donc bien que, d'un point de vue numérique, c'est une tâche difficile. Pour y remédier, on étudiera dans le chapitre 10 la dynamique atome-diatome à grande longueur de diffusion en utilisant un modèle colinéaire, plus simple d'un point de vue numérique.

Chapitre 9

Système Ca + Ca₂

Nous allons établir la surface d'énergie potentielle du système Ca₃. Le calcium est un alcalino-terreux contrairement aux précédents systèmes où les atomes étaient des alcalins. La structure fine et hyperfine des alcalins rend leur description théorique très compliquée. Mais pour les alcalino-terreux, il en est autrement. La couche de valence électronique est fermée, ce qui implique un spin électronique total nul, et la plupart des isotopes ont un spin nucléaire nul (voir tableau 9.1). Par conséquent, le spin atomique total est nul pour la plupart des atomes de calcium. Il y a donc un seul niveau fondamental non dégénéré, sans détails hyperfins. Le système Ca₃ a été choisi, car d'une part il n'y a pas de structure fine ni hyperfine ce qui permet de comparer plus facilement théorie et expérience. D'autre part aucune étude de dynamique atome-diatome n'a encore été réalisée à ce jour pour des alcalino-terreux. Il existe également quelques expériences sur les atomes de calcium froids [184, 185] qui étudient la photoassociation de ces atomes dans le but de former des molécules froides de Ca₂.

9.1 Structure électronique et interactions. Surface d'énergie potentielle de Ca₃

Atome de Ca

L'atome de calcium est composé de 20 électrons et d'un noyau composé de 20 protons et de 20 neutrons pour l'isotope ⁴⁰Ca, de 22 neutrons pour l'isotope ⁴²Ca, de 23 neutrons pour l'isotope ⁴³Ca, de 24 neutrons pour l'isotope ⁴⁴Ca, de 26 neutrons pour l'isotope ⁴⁶Ca, de 28 neutrons pour l'isotope ⁴⁸Ca. La configuration électronique de son niveau fondamental est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. La couche de valence étant fermée, le spin électronique total est nul. On donne les caractéristiques principales du calcium dans le tableau 9.1. Les noyaux de ⁴⁰Ca, ⁴²Ca, ⁴⁴Ca, ⁴⁶Ca, ⁴⁸Ca sont des *bosons* et les atomes correspondant aussi. Le noyau de ⁴³Ca est un *fermion* et l'atome correspondant également.

isotope	^{40}Ca	^{42}Ca	^{43}Ca	^{44}Ca	^{46}Ca	^{48}Ca
masse (<i>au</i>)	72847.4	76485.9	78309.1	80126.0	83768.5	87412.2
abondance (%)	96.941	0.647	0.135	2.086	0.004	0.187
spin électronique S	0	0	0	0	0	0
spin nucléaire I	0	0	7/2	0	0	0
spin total F	0	0	7/2	0	0	0

TAB. 9.1 – Caractéristiques de l’atome de Ca. On ne retient que la valeur maximale des spins.

Etat triplet $^1\Sigma_g^+$ de Ca_2

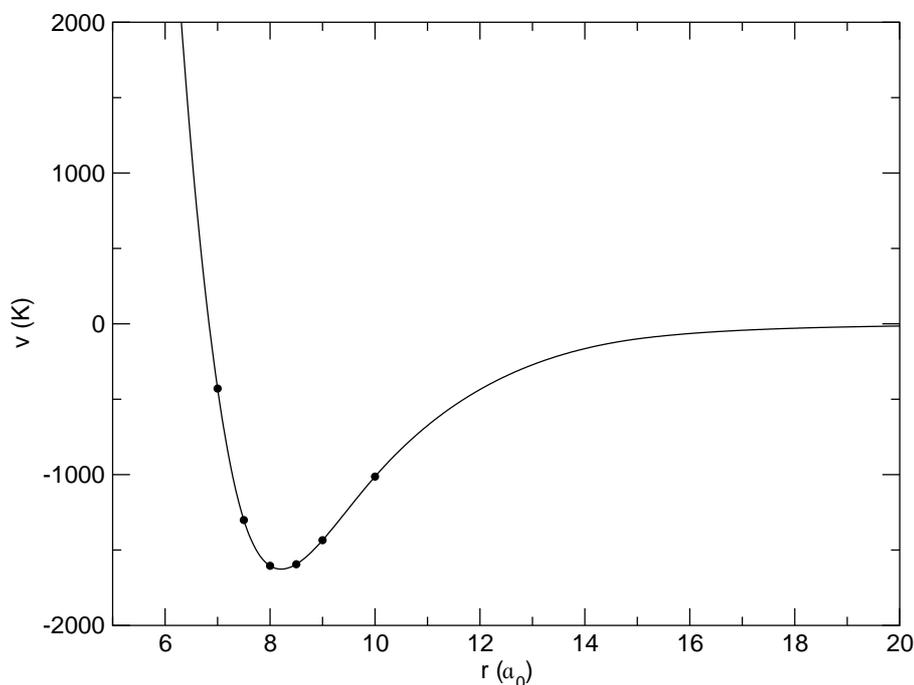


FIG. 9.1 – Courbe d’énergie potentielle de Ca_2 et points *ab initio* obtenus par Bussery–Honvault et al. [155].

Nous utiliserons les points *ab initio* calculés par Bussery–Honvault et al. [155] compris entre $3 a_0$ et $15 a_0$ (1.59 \AA et 7.94 \AA). Ces points ont été calculés par la méthode SAPT non relativiste [154]. Le coefficient $C_6(\text{Ca-Ca})$ vaut $2279 au$, le coefficient $C_8(\text{Ca-Ca})$ vaut $242050 au$, et le coefficient $C_{10}(\text{Ca-Ca})$ vaut $12529320 au$. Au-delà de $15 a_0$, nous avons utilisé ces coefficients pour décrire le comportement à grande distance. Nous avons utilisé la méthode RKHS pour obtenir une expression de l’interpolation de la courbe d’énergie potentielle. Nous avons tracé sur la figure 9.1 les points *ab initio* ainsi que la courbe d’énergie potentielle obtenue. Le minimum est de -1587 K (-1134 cm^{-1}) pour une distance d’équilibre de $8.2 a_0$ (4.3 \AA). Les principales caractéristiques de Ca_2 sont reportées dans le tableau 9.2.

isotope	$^{40}\text{Ca}_2$	$^{42}\text{Ca}_2$	$^{43}\text{Ca}_2$	$^{44}\text{Ca}_2$	$^{46}\text{Ca}_2$	$^{48}\text{Ca}_2$
masse relative μ_{a-a} (au)	36423.7	38243.0	39154.6	40063.0	41884.3	43706.1
spin électronique S	0	0	0	0	0	0
spin nucléaire I	0	0	7	0	0	0
spin total F	0	0	7	0	0	0

TAB. 9.2 – Caractéristiques de Ca_2 . On ne retient que la valeur maximale des spins.

Etat fondamental singulet $1^1A'$ de Ca_3

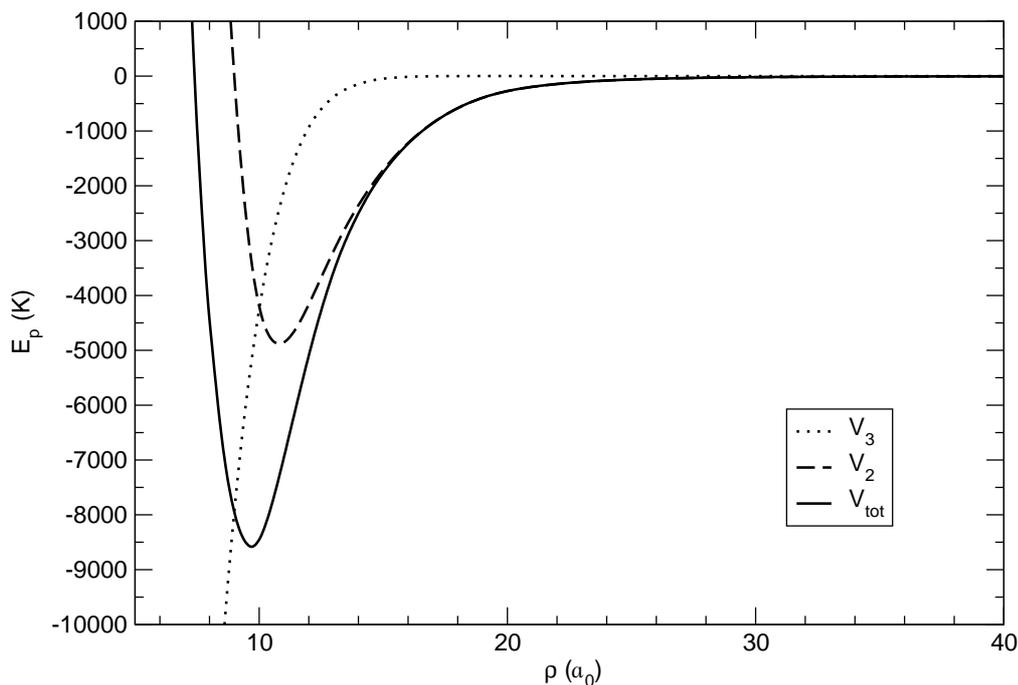


FIG. 9.2 – Courbe d'énergie potentielle en géométrie équilatérale en fonction de ρ .

Quelques points *ab initio* de Ca_3 pour la géométrie D_{3h} ont été calculés par Kaplan et al. [186] en 2000. Une surface d'énergie potentielle a ensuite été déterminée plus tard en 2002 [187]. Les calculs de ces points *ab initio* ont été effectués en utilisant une théorie de perturbation Moller–Plesset du quatrième ordre (MP4).

Nous avons utilisé une méthode Coupled Cluster avec simple double et triple non itérative excitation CCSD(T) en utilisant la même base que dans la référence [155]. Les points *ab initio* ont été calculés à l'aide du logiciel MOLPRO [152]. Au total, 569 points ont été calculés. Mais au final seulement 156 ont été conservés pour l'interpolation du terme à trois corps pour différentes géométries significatives : 26 points en géométrie D_{3h} , 7 points en géométrie $D_{\infty h}$ et 123 points en géométrie C_{2v} . Les

points correspondant au terme à trois corps ont été obtenus en retranchant les trois énergies des dimères et les trois énergies des monomères à l'énergie du trimère. Ensuite nous avons utilisé la méthode RKHS pour obtenir une surface d'interpolation de tous ces points. Les valeurs des paramètres dans (5.4) sont $m = 2$ et $n = 2$.

Les points *ab initio* ont été reportés dans l'annexe E. Les trois premières colonnes correspondent aux trois coordonnées interatomiques r_1, r_2, r_3 dont on a calculé l'énergie potentielle. La quatrième colonne correspond à la valeur du point *ab initio* $V_3^{abin}(r_1, r_2, r_3)$ du terme à trois corps obtenu. Les deux suivantes correspondent à l'erreur absolue et relative de la surface d'interpolation du terme à trois corps $V_3(r_1, r_2, r_3)$ évaluées au point *ab initio*. La septième est le terme à deux corps interpolé $V_2(r_1, r_2, r_3)$ et la huitième est le potentiel total interpolé $V_{tot}(r_1, r_2, r_3)$. On compare la surface d'interpolation $V_3(r_1, r_2, r_3)$ et les points *ab initio* $V_3^{abin}(r_1, r_2, r_3)$ sur les figures 9.3 et 9.4. Tous les points calculés y ont été représentés, même ceux que l'on n'utilise pas dans la surface. Nous avons également reporté sur la figure correspondant à la géométrie équilatérale les résultats obtenus par Kaplan et al. [186]. On voit que les résultats obtenus dans les deux études sont en bon accord (10 % d'écart au maximum entre notre interpolation et leurs points).

Référence	r_{eq} (Å)	$V_{tot}(r_{eq})$ (K)
Quéméner et al. [CCSD(T)]	3.90	- 8583
Kaplan et al. [186] [MP4 (SDTQ)]	4.12	- 5867
Kaplan et al. [187] [potentiel modèle]	4.17	- 5560
Walch et al. [188] [CI]	3.97	- 5802
Lee et al. [189] [MRCI]	4.16	- 6089

TAB. 9.3 – Comparaison de la distance d'équilibre et de la valeur du minimum du potentiel de Ca_3 en configuration équilatérale pour différents travaux (voir table 4 de [187]).

Les contours d'énergie potentielle ont été reportés sur les figures 9.5, 9.6, 9.7, 9.8 et 9.9. La surface globale présente un seul minimum en géométrie équilatérale. La profondeur de puits est de -8583 K (-5966 cm^{-1}) et la distance d'équilibre de $r_1 = r_2 = r_3 = 7.37 a_0$ (3.9 Å), soit un rayon hypersphérique de $\rho = 9.7 a_0$ (5.13 Å). Elle présente également un point selle en géométrie linéaire. Le minimum local se situe à -3733 K (-2595 cm^{-1}) et à une distance d'équilibre de $r_1 = r_2 = 8 a_0$ (4.23 Å), soit un rayon hypersphérique de $\rho = 14.9 a_0$ (7.88 Å). On voit également l'effet du terme à trois corps en comparant terme à deux corps et potentiel total. De manière générale, le terme à trois corps augmente la profondeur du puits et plus particulièrement entre $\theta = 40^\circ$ et 110° où l'effet est très important. A grande séparation (r_1 et r_2 grands) l'effet du terme à trois corps est inexistant et le terme à deux corps l'emporte. Comme pour les systèmes d'alcalins, ce système alcalino-terreux ne présente aucune barrière répulsive avant le puits attractif. Ainsi toutes les approches

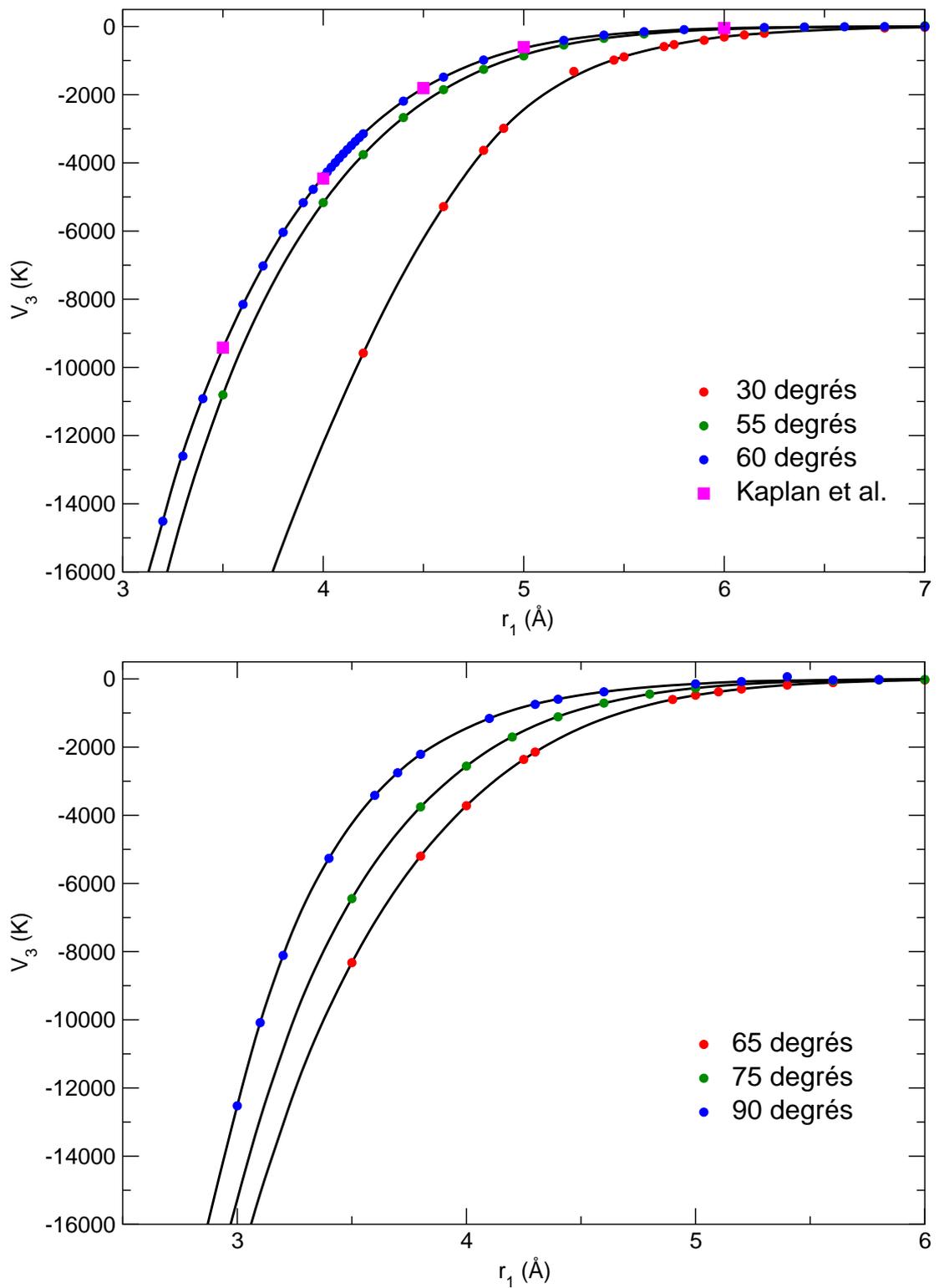


FIG. 9.3 – Points *ab initio* et interpolation du terme à trois corps en géométrie C_{2v} (configuration isocèle) : $r_1 = r_2$, $\theta = [0^\circ - 90^\circ]$. Les points obtenus par Kaplan et al. [186] (tableau VI) sont également représentés.

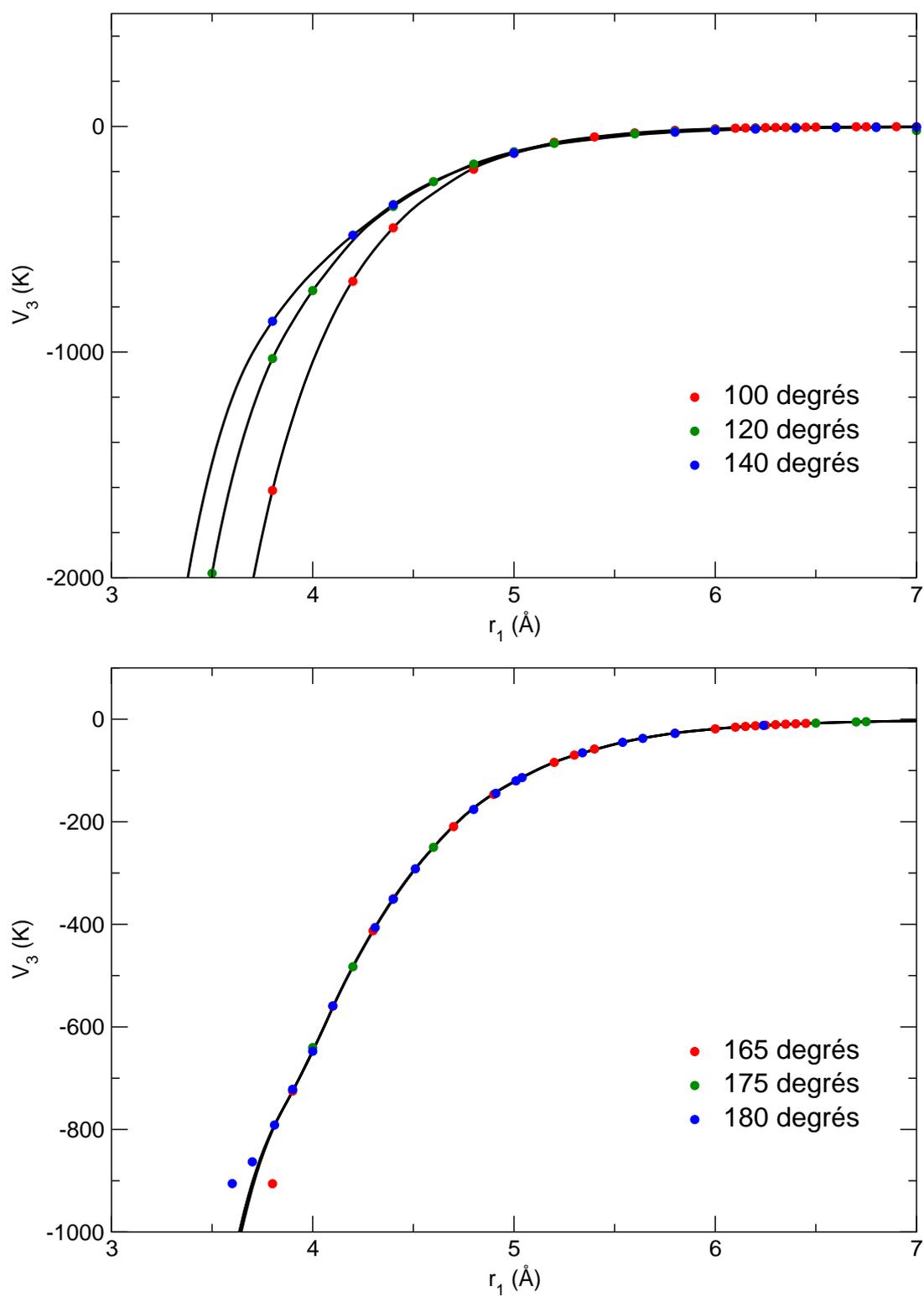


FIG. 9.4 – Points *ab initio* et interpolation du terme à trois corps en géométrie C_{2v} (configuration isocèle) : $r_1 = r_2$, $\theta = [100^\circ - 180^\circ]$.

entre l'atome et la diatomique sont possibles en ce qui concerne la dynamique.

Nous avons reporté l'énergie potentielle totale et les termes à deux et trois corps pour la configuration équilatérale sur la figure 9.2. Le terme à trois corps vaut -5171 K (-3594 cm^{-1}) à $\rho = 9.7 a_0$, alors que le terme à deux corps vaut -3412 K (-2371 cm^{-1}). On trouve que le terme à trois corps constitue 60 % de l'énergie totale à la distance d'équilibre. On obtient la même conclusion que pour les systèmes d'alcalins, la contribution du terme à trois corps est primordiale.

Référence	r_{eq} Å	$v(r_{eq})$ (K)
Bussery–Honvault et al. [155] [SAPT non relativiste]	4.34	- 1632
Kaplan et al. [186] [MP4 (SDTQ)]	4.56	- 1077
Vidal et al. [190] [expérience]	4.29	- 1575
Allard et al. [191] [expérience]	...	- 1586

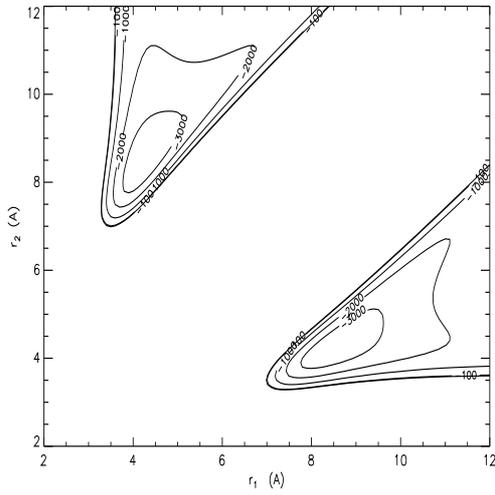
TAB. 9.4 – Comparaison de la distance d'équilibre et de la valeur du minimum du potentiel de Ca_2 pour différents travaux.

Nous comparons dans le tableau 9.3 les résultats obtenus avec ceux obtenus par Kaplan et al. [186, 187]. Les distances d'équilibre diffèrent d'une référence à l'autre. Pour la configuration équilatérale de Ca_3 , nous trouvons une distance d'équilibre et une profondeur du puits $r_{eq} = 3.9$ Å et $V_{tot}(r_{eq}) = -8583$ K, alors que Kaplan et al. [186] trouvent $r_{eq} = 4.12$ Å et $V_{tot}(r_{eq}) = -5867$ K. Les différences entre les deux études sont essentiellement dues au terme à deux corps car les termes à trois corps sont en très bon accord, comme nous l'avons vu précédemment sur la figure 9.3.

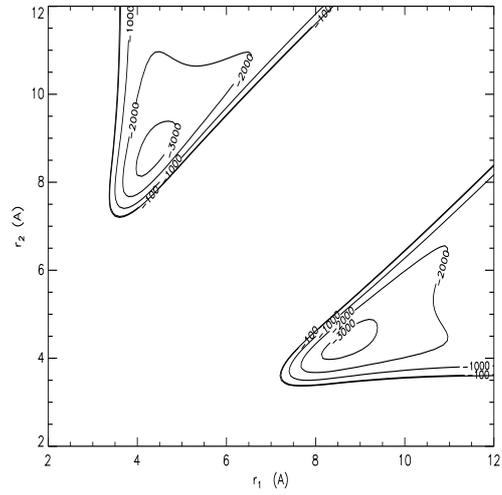
isotope	$^{40}Ca_3$	$^{42}Ca_3$	$^{43}Ca_3$	$^{44}Ca_3$	$^{46}Ca_3$	$^{48}Ca_3$
masse relative μ_{a-d} (au)	48564.9	50990.6	52206.0	53417.3	55845.6	58274.8
masse relative μ (au)	42058.5	44159.1	45211.8	46260.8	48363.8	50467.5
spin électronique S	0	0	0	0	0	0
spin nucléaire I	0	0	21/2	0	0	0
spin total F	0	0	21/2	0	0	0

TAB. 9.5 – Caractéristiques de l'état $1^1A'$ de Ca_3 . On ne retient que la valeur maximale des spins.

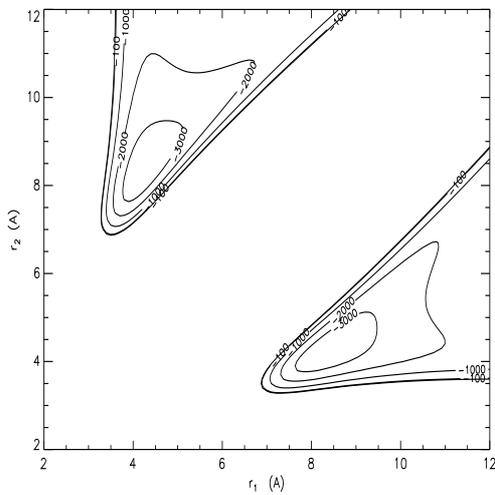
On compare la distance d'équilibre et la profondeur du puits pour Ca_2 dans le tableau 9.4. On a également repris certaines valeurs de certaines références incluses dans le tableau I de [155]. On voit bien que le potentiel choisi pour la diatomique (et notamment la distance d'équilibre) est en meilleur accord avec les expériences que celui calculé par Kaplan et al. Ils surestiment la distance d'équilibre à deux corps et



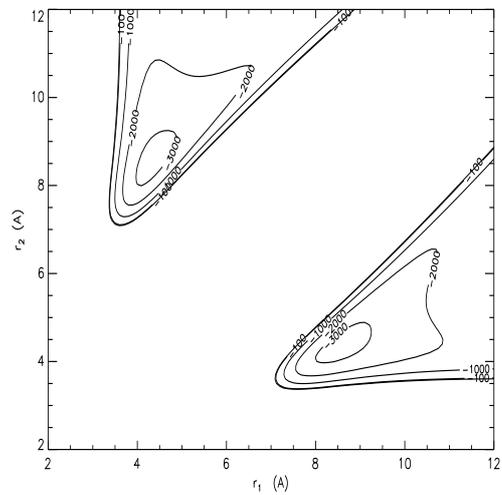
(a) V_{tot} ; $\theta = 0^\circ$



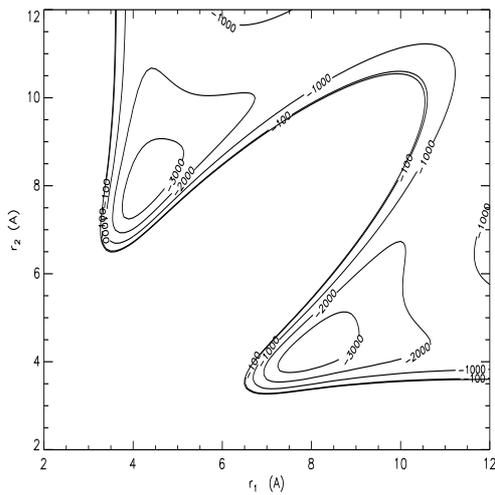
(b) V_2 ; $\theta = 0^\circ$



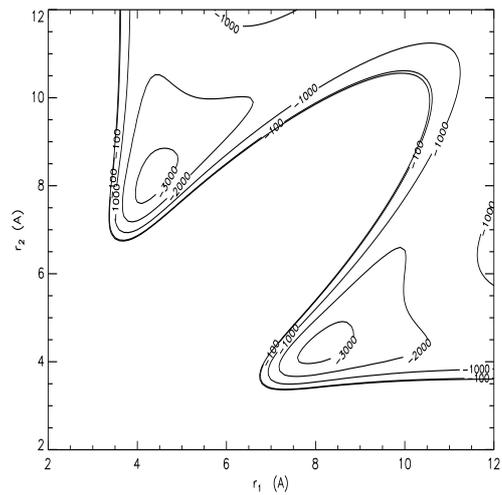
(c) V_{tot} ; $\theta = 10^\circ$



(d) V_2 ; $\theta = 10^\circ$

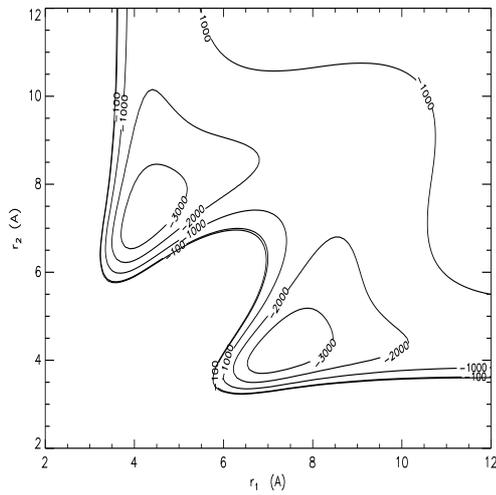


(e) V_{tot} ; $\theta = 20^\circ$

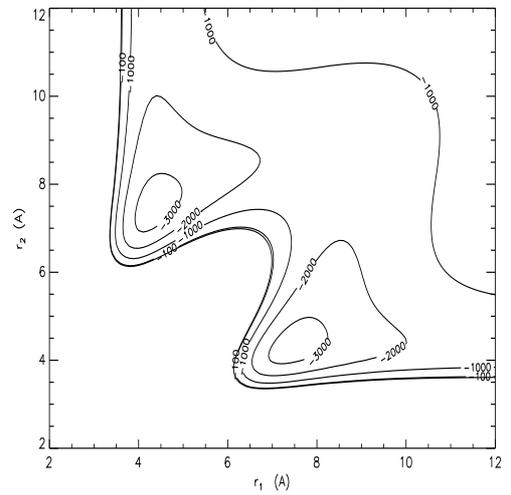


(f) V_2 ; $\theta = 20^\circ$

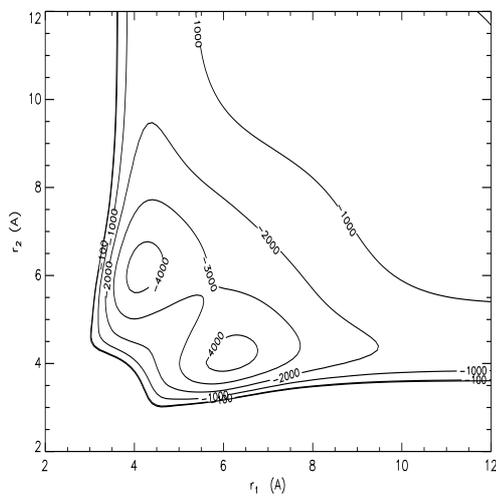
FIG. 9.5 – Contours d'énergie potentielle. Energie potentielle totale et terme à deux corps (K) pour $\theta = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ$ en fonction de r_1 et r_2 .



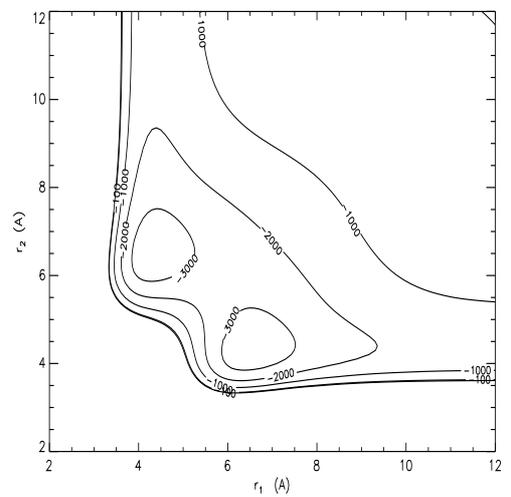
(a) V_{tot} ; $\theta = 30^\circ$



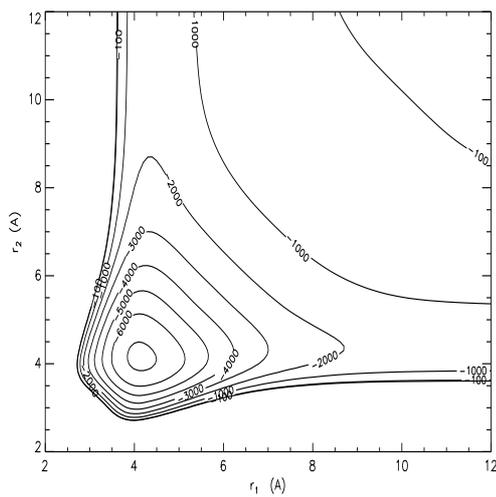
(b) V_2 ; $\theta = 30^\circ$



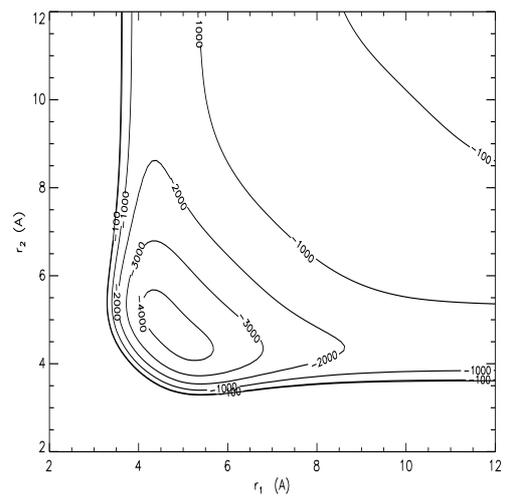
(c) V_{tot} ; $\theta = 40^\circ$



(d) V_2 ; $\theta = 40^\circ$

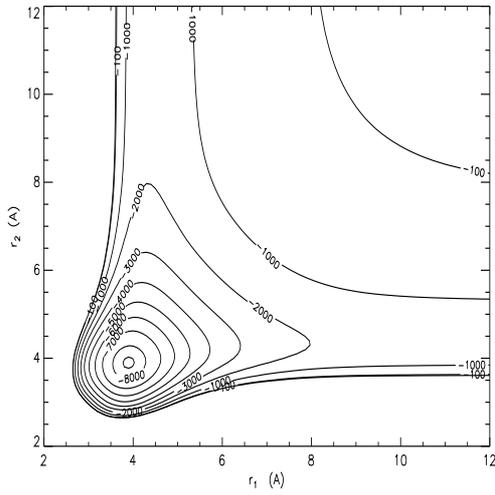


(e) V_{tot} ; $\theta = 50^\circ$

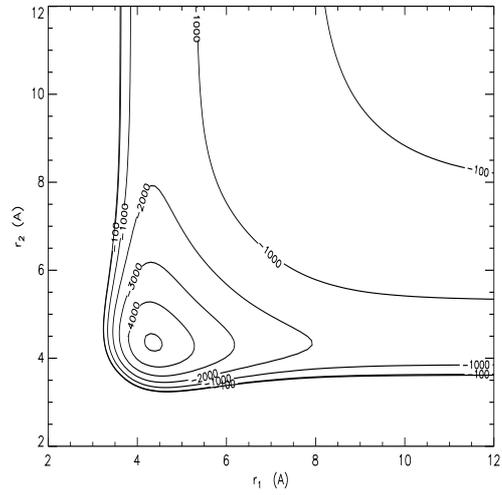


(f) V_2 ; $\theta = 50^\circ$

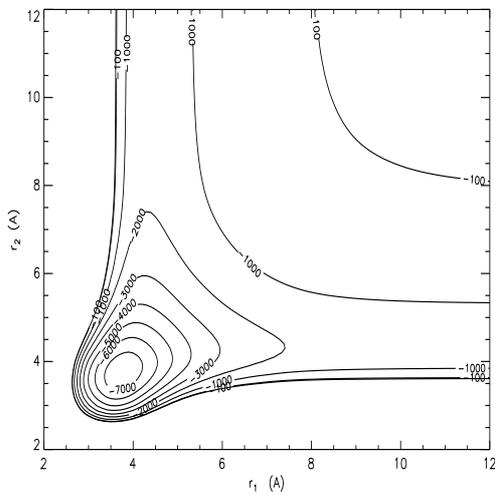
FIG. 9.6 – Contours d'énergie potentielle. Energie potentielle totale et terme à deux corps (K) pour $\theta = 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ en fonction de r_1 et r_2 .



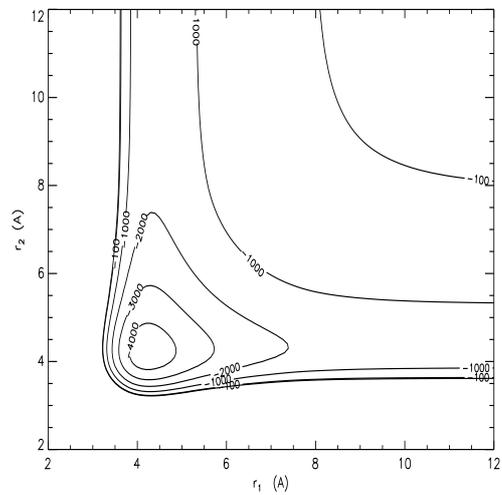
(a) V_{tot} ; $\theta = 60^\circ$



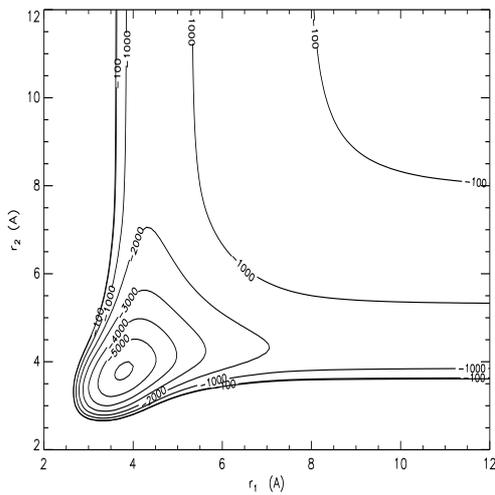
(b) V_2 ; $\theta = 60^\circ$



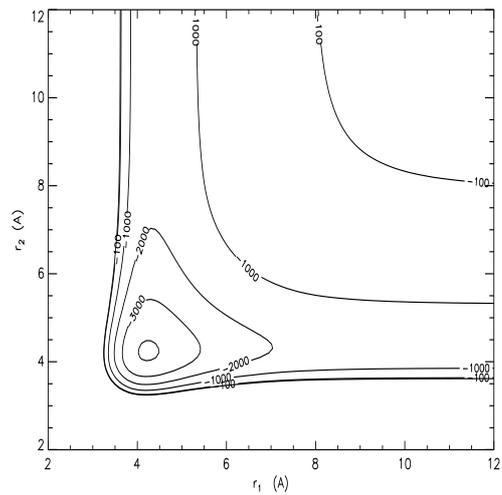
(c) V_{tot} ; $\theta = 70^\circ$



(d) V_2 ; $\theta = 70^\circ$

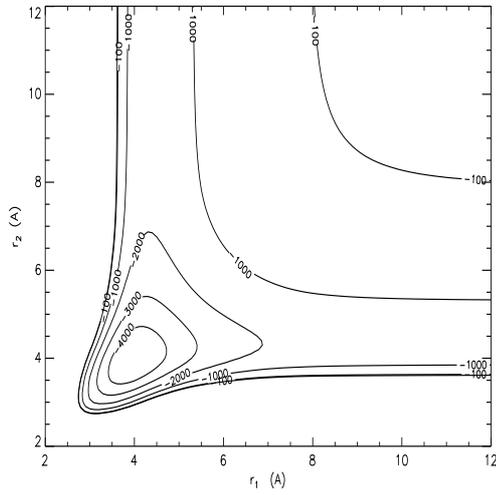


(e) V_{tot} ; $\theta = 80^\circ$

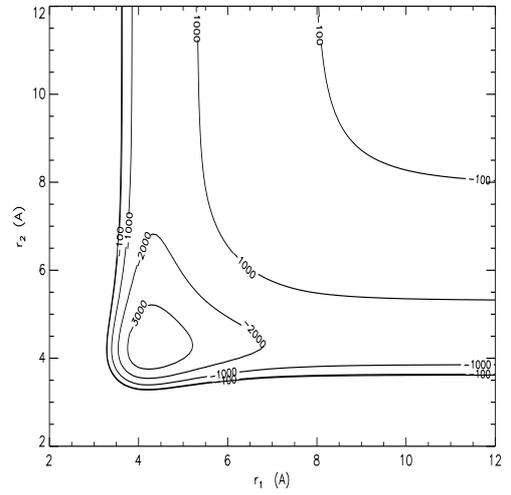


(f) V_2 ; $\theta = 80^\circ$

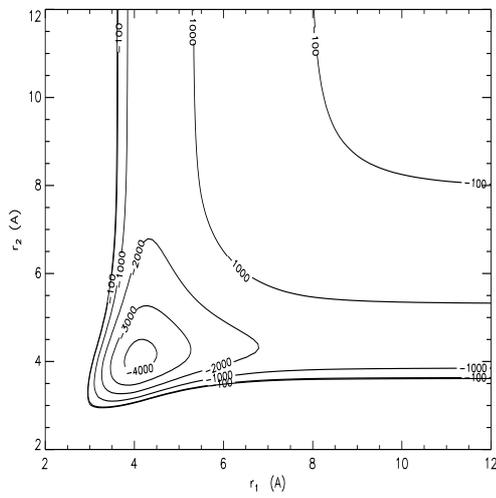
FIG. 9.7 – Contours d'énergie potentielle. Energie potentielle totale et terme à deux corps (K) pour $\theta = 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$ en fonction de r_1 et r_2 .



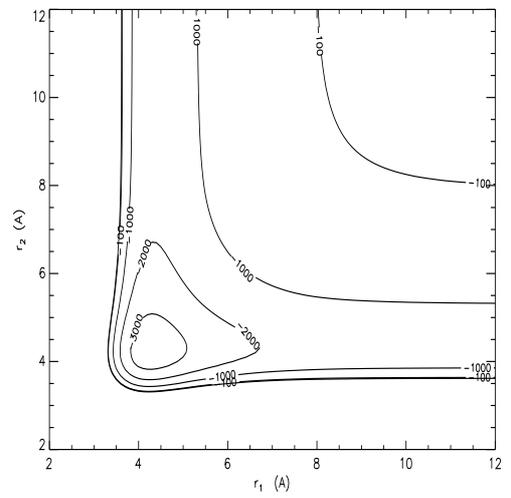
(a) V_{tot} ; $\theta = 90^\circ$



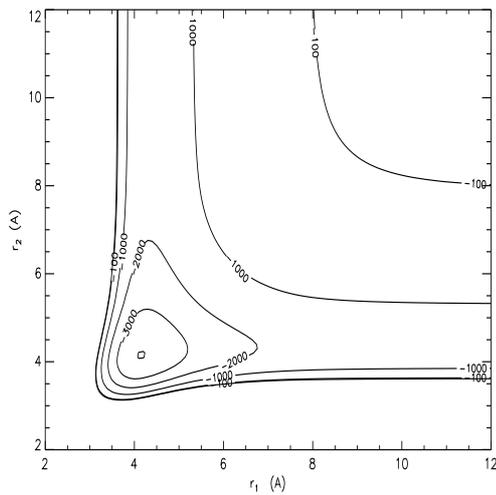
(b) V_2 ; $\theta = 90^\circ$



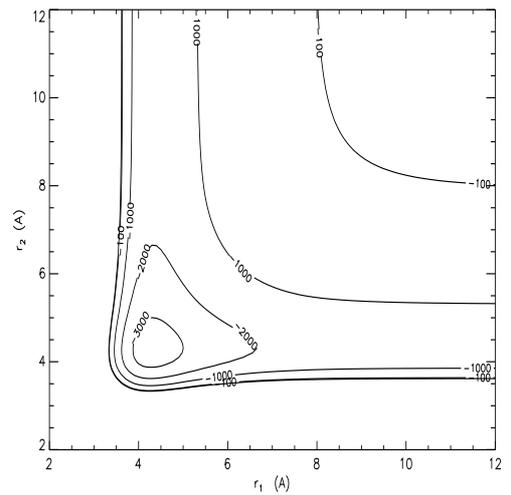
(c) V_{tot} ; $\theta = 100^\circ$



(d) V_2 ; $\theta = 100^\circ$

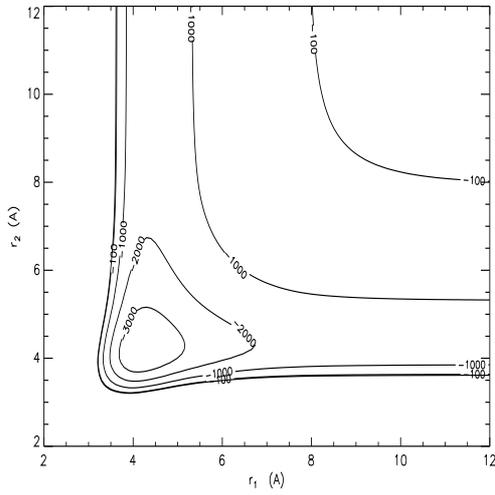


(e) V_{tot} ; $\theta = 110^\circ$

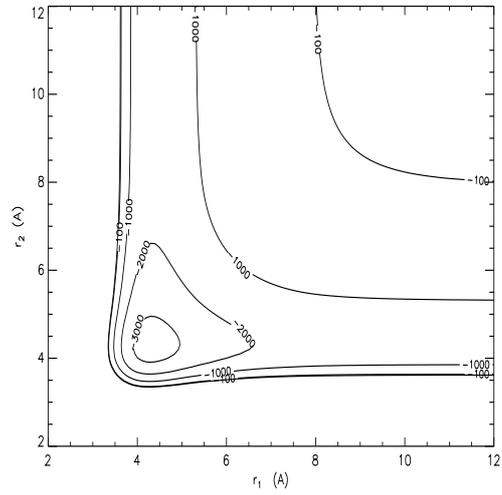


(f) V_2 ; $\theta = 110^\circ$

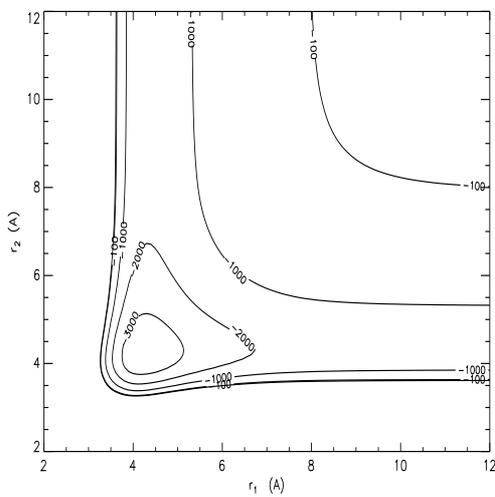
FIG. 9.8 – Contours d'énergie potentielle. Energie potentielle totale et terme à deux corps (K) pour $\theta = 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ$ en fonction de r_1 et r_2 .



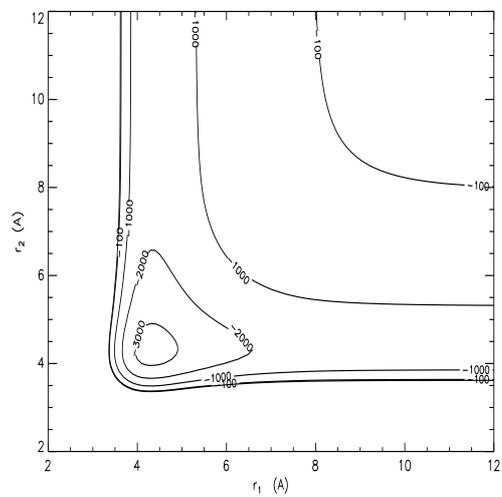
(a) V_{tot} ; $\theta = 120^\circ$



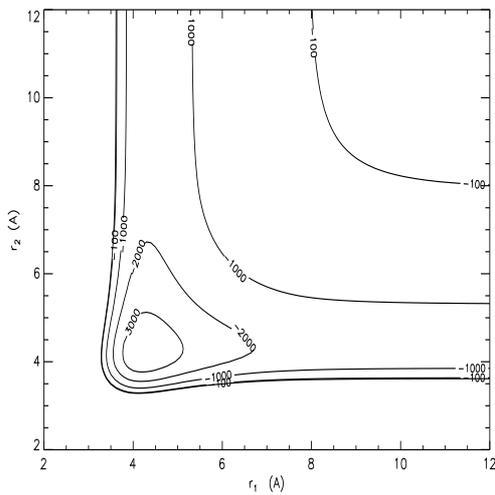
(b) V_2 ; $\theta = 120^\circ$



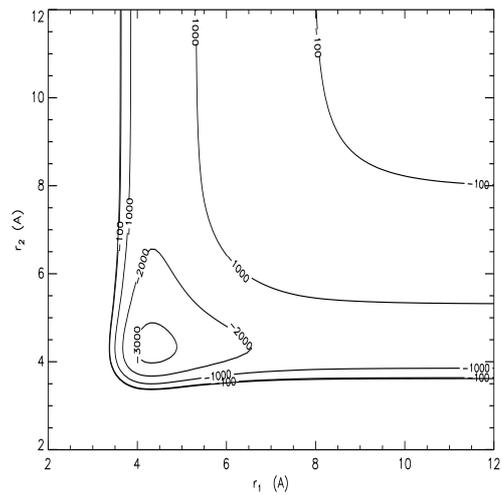
(c) V_{tot} ; $\theta = 140^\circ$



(d) V_2 ; $\theta = 140^\circ$



(e) V_{tot} ; $\theta = 180^\circ$



(f) V_2 ; $\theta = 180^\circ$

FIG. 9.9 – Contours d'énergie potentielle. Energie potentielle totale et terme à deux corps (K) pour $\theta = 120^\circ, 140^\circ, 180^\circ$ en fonction de r_1 et r_2 .

cela explique les différences obtenues dans la surface d'énergie potentielle globale.

Les principales caractéristiques de Ca_3 sont reportées dans le tableau 9.5.

9.2 Dynamique

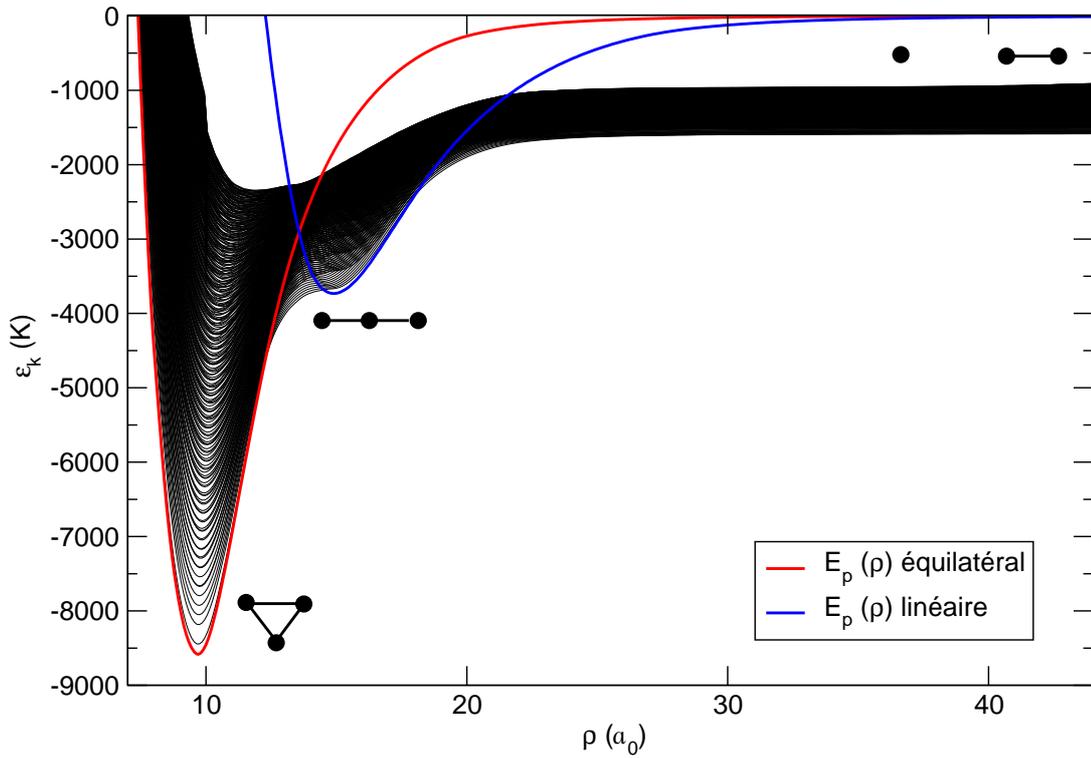


FIG. 9.10 – Energies adiabatiques pour le système $^{40}\text{Ca}_3$ ($\Omega = 0$). L'énergie potentielle en géométrie équilatérale et linéaire a été reportée en fonction du rayon hypersphérique ρ .

Un calcul de dynamique de $^{40}\text{Ca}(^1\text{S}) + ^{40}\text{Ca}_2(^1\Sigma_g^+)$ s'avère *a priori* difficile car la masse du calcium est aussi grande que celle du potassium et surtout la profondeur du puits est beaucoup plus grande (-8583 K) que celle du potassium (-1825 K). Les courbes d'énergie adiabatiques seront donc beaucoup plus resserrées et il va falloir calculer beaucoup plus d'énergies et de fonctions adiabatiques. On risque, de plus, de rencontrer beaucoup plus de croisements évités.

La distance de matching a été prise à $\rho_m = 44 a_0$. Nous avons pris 259 secteurs compris entre $5 a_0$ et $44.2 a_0$. La taille des secteurs est de $0.1 a_0$ entre $5 a_0$ et $25 a_0$, de $0.25 a_0$ entre $25 a_0$ et $35 a_0$, de $0.5 a_0$ entre $35 a_0$ et $43.5 a_0$, de $0.6 a_0$ entre $43.5 a_0$ et $44.1 a_0$ et de $0.1 a_0$ entre $44.1 a_0$ et $44.2 a_0$. La base des PHH

est tronquée à une valeur de $K = 360$ (ce qui correspond à 2700 PHH) pour les petits rayons hypersphériques et à une valeur de $K = 558$ (ce qui correspond à 6625 PHH) pour les grands rayons hypersphériques. Nous avons utilisé $n_{ch} = 300$ canaux hypersphériques. Les états hypersphériques sont projetés sur un ensemble d'états rovibrationnels de la diatomique dont les nombres quantiques vibrationnels s'étendent de $v = 0, 1, \dots, 8$ et les nombres quantiques rotationnels maximums associés sont $j = 94, 90, 84, 78, 68, 60, 50, 38, 20$ pour $^{40}\text{Ca}_2$.

Nous avons tracé les courbes d'énergie adiabatiques sur la figure 9.10 en fonction du rayon hypersphérique. Malheureusement on voit très bien que cela n'est pas suffisant pour décrire ne serait-ce que la dynamique d'un atome avec une molécule dans son état rovibrationnel fondamental. Pour une énergie totale fixée, on voit bien que dans la zone réactive, beaucoup de canaux hypersphériques localement ouverts manquent, bien que cela semble suffisant dans la zone asymptotique. Ce calcul est à la limite des ressources informatiques actuelles : il faut d'une part beaucoup de place pour stocker en mémoire toutes les fonctions adiabatiques pour chaque rayon hypersphérique et d'autre part le temps de calcul augmente pour chaque secteur, car le nombre de fonctions adiabatiques est plus élevé.

Chapitre 10

Collision atome-diatome à grande longueur de diffusion

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les collisions atome-diatome n'étaient pas favorables au processus de formation des molécules ultra-froides. Nous avons vu que pour un système composé d'atomes bosoniques ou fermioniques, lorsque la diatomique se trouve dans un niveau vibrationnel peu excité ou excité et quand la longueur de diffusion est négative, les processus inélastiques sont très importants et dominent les processus élastiques à ultra-basse énergie. Que se passe-t-il quand la longueur de diffusion devient grande et positive comme dans les expériences? Quel est l'effet de cette grandeur sur la dynamique? C'est ce que nous nous proposons d'étudier ici.

Dans les expériences de formation des molécules ultra-froides, une résonance de Feshbach est utilisée en appliquant un champ magnétique bien précis. Lors de cette résonance, la longueur de diffusion atome-atome devient très grande et même infinie. Lors de la formation d'un condensat de Bose-Einstein moléculaire, elle doit être grande et positive. Théoriquement, pour décrire ce qui se passe dans ces expériences, nous devrions considérer la structure hyperfine des atomes lors de la collision et prendre en compte les trois surfaces d'énergie potentielle couplées (deux surfaces doublet et une quartet) correspondant chacune à un état de spin électronique total possible des trois atomes ($S=1/2, 3/2$). Nous devrions également utiliser un formalisme théorique prenant en compte l'effet du champ magnétique agissant sur les trois atomes qui permet la variation de la longueur de diffusion atome-atome. Ceci sort du cadre de cette thèse. Afin de représenter ce qui se passe lorsque l'on a une molécule dans un état de très grande extension spatiale comme ceux que l'on rencontre dans les expériences de résonance de Feshbach, on utilise un seul potentiel dont la profondeur sera ajustée pour faire varier la longueur de diffusion.

On souhaite donc ici étudier l'effet de la longueur de diffusion atome-atome sur la dynamique atome-diatome à ultra-basse énergie. Pour ce faire, on utilisera un modèle colinéaire qui est plus abordable d'un point de vue numérique. En effet, dans le cadre du formalisme théorique exact à trois dimensions, il faut propager la matrice dérivée

logarithmique à un rayon hypersphérique de l'ordre de plusieurs fois la longueur de diffusion. Il faut donc calculer un très grand nombre de pseudo-harmoniques hypersphériques qui servent à représenter les fonctions adiabatiques pour ces grandes distances. Ceci n'est pas facile, car elles ne sont pas adaptées lorsque le rayon hypersphérique est grand. Il sera plus facile de les calculer dans le cadre du modèle colinéaire. Dans ce modèle, bien que nous aurons uniquement la structure vibrationnelle de la diatomique à prendre en compte, on ne perd rien du processus physique qui nous intéresse. On garde toujours le formalisme hypersphérique pour décrire le processus collisionnel. De plus, comme nous le verrons dans ce chapitre, on peut très bien généraliser cette étude au formalisme 3D. Les coordonnées hypersphériques que l'on utilise sont des coordonnées polaires qui ne sont rien d'autre que les coordonnées de Delves–Fock et les relations de matching entre partie hypersphérique et partie asymptotique sont les mêmes que dans le chapitre 4.

10.1 Dynamique pour le modèle colinéaire

10.1.1 Coordonnées

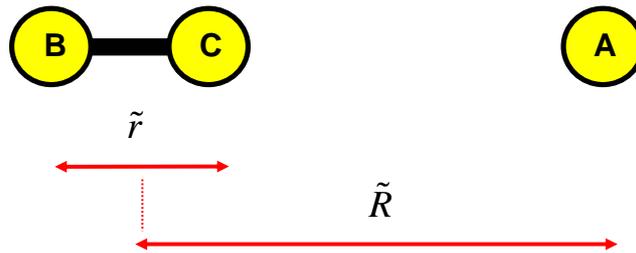


FIG. 10.1 – Modèle colinéaire. Les atomes sont astreints à se déplacer sur une droite.

Soit trois atomes identiques, de masse m , se déplaçant sur une droite. Les vecteurs de Jacobi \vec{r} et \vec{R} sont définis sur la figure 10.1 et décrivent le mouvement de la particule relative $B - C$, de masse $\mu_{B-C} = m/2$ et le mouvement de la particule relative $A - BC$, de masse $\mu_{A-BC} = (2/3)m$. Comme les atomes sont astreints à se déplacer sur une droite, les vecteurs \vec{r} et \vec{R} peuvent être simplement décrits par la valeur algébrique r et R de leur longueur. Elles constituent donc les coordonnées de Jacobi que l'on utilisera. Les coordonnées de Jacobi pondérées sont définies par :

$$\tilde{R} = d R \quad \tilde{r} = d^{-1} r \quad d = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} \quad \mu = \frac{m}{\sqrt{3}}.$$

On gardera ces notations pour bien distinguer les distances pondérées de celles qui ne le sont pas. L'équivalent en coordonnées hypersphériques est tout simplement les

coordonnées polaires (coordonnées de Delves–Fock) définies par :

$$\begin{aligned} \rho &= (\tilde{R}^2 + \tilde{r}^2)^{1/2} & \tilde{r} &= \rho \sin \omega \\ \omega &= \arctan \left(\frac{\tilde{r}}{\tilde{R}} \right) & \tilde{R} &= \rho \cos \omega. \end{aligned} \quad (10.1)$$

Les domaines de variations sont :

$$\rho = [0, +\infty[\quad \omega = [0, 2\pi].$$

Comme les trois atomes sont identiques, le domaine de variation de ω n'est en fait que $[0, \pi/3]$ pour des considérations de symétrie.

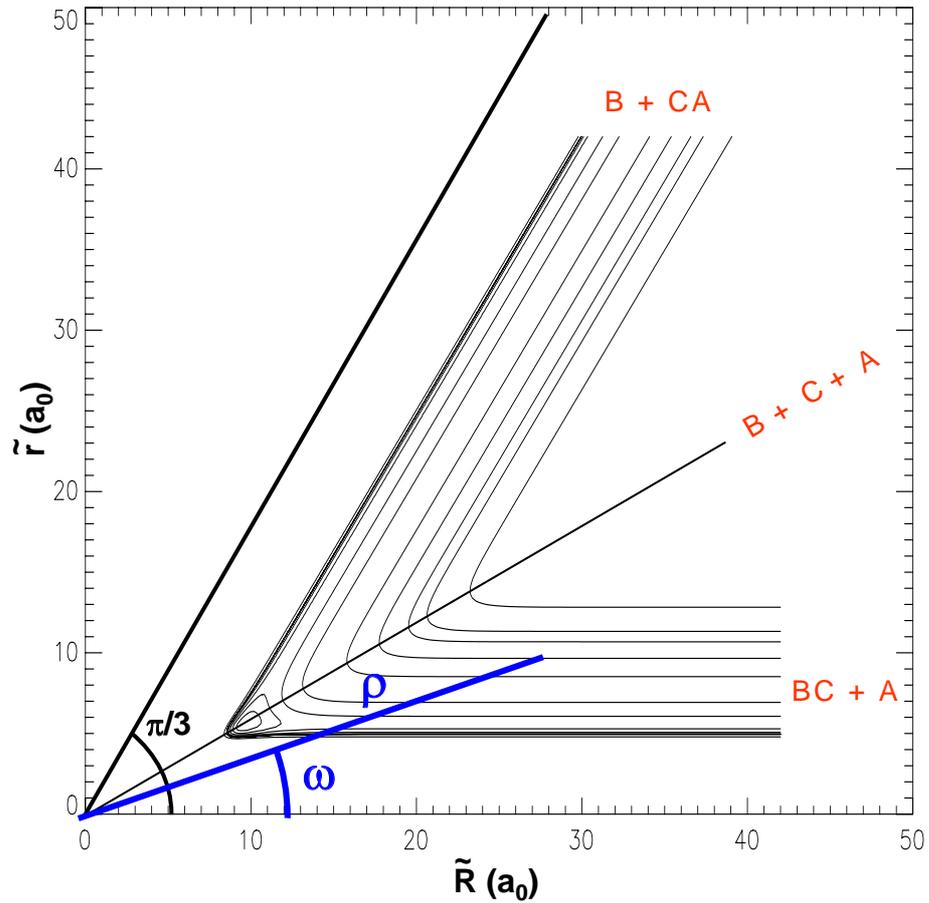


FIG. 10.2 – Coordonnées polaires des coordonnées de Jacobi pondérées.

10.1.2 Hamiltonien

Le Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \tilde{R}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{r}^2} \right\} + V(\tilde{R}, \tilde{r}).$$

Le Hamiltonien en coordonnées hypersphériques s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} \right\} + V(\rho, \omega) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right\} + \mathcal{H}(\rho; \omega). \end{aligned} \quad (10.2)$$

On définit le Hamiltonien angulaire (l'équivalent de $\mathcal{H}_0(\rho; \omega, \phi)$ en théorie 3D) par :

$$\mathcal{H}(\rho; \omega) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} \right\} + V(\rho, \omega). \quad (10.3)$$

L'équation aux valeurs propres angulaire correspondante est :

$$[\mathcal{H}(\rho; \omega) - \varepsilon_k(\rho)] \chi_k(\rho; \omega) = 0. \quad (10.4)$$

10.1.3 Equations aux valeurs propres

On va résoudre l'équation aux valeurs propres (10.4), en utilisant une méthode DVR ("Discrete Variable Representation") [192, 193, 194, 195, 196]. La méthode DVR est reliée à la notion de quadrature de Gauss associée à un ensemble de polynômes orthogonaux $Q_j(x)$. L'ensemble des $Q_j(x)$ vérifie la relation d'orthonormalité par rapport à une fonction poids $w(x)$:

$$\langle Q_j | Q_{j'} \rangle = \int_a^b dx w(x) Q_j(x) Q_{j'}(x) = \delta_{jj'}.$$

La quadrature de Gauss spécifie l'existence de n_p points x_n , $n = 1, \dots, n_p$ qui sont les n_p zéros de la fonction $Q_{n_p}(x)$, avec des poids respectifs w_n et qui vérifient :

$$\langle Q_j | Q_{j'} \rangle = \sum_{n=1}^{n_p} w_n Q_j(x_n) Q_{j'}(x_n) = \delta_{jj'}. \quad (10.5)$$

Cette relation est exacte pour les n_p polynômes d'ordre $j, j' = 0, 1, 2, \dots, n_p - 1$. On définit la base FBR ("Finite Basis Representation"), dont les kets sont notés $|Q_j\rangle$, par les n_p premiers polynômes de $Q_j(x)$ ($j = 0, n_p - 1$) pour laquelle la relation de quadrature de Gauss (10.5) est vérifiée. On décalera l'indice j d'une unité pour avoir la base comprise entre $j = 1$ et $j = n_p$, sachant que $j = 1$ correspondra à l'ordre 0 des polynômes de Legendre et $j = n_p$ correspond à l'ordre $n_p - 1$. La relation de fermeture s'écrit pour la FBR :

$$\sum_{j=1}^{n_p} |Q_j\rangle \langle Q_j| = \mathbb{I}.$$

On définit alors une nouvelle base de dimension n_p , appelée base DVR (“Discrete Variable Representation”), dont les kets sont notés $|X_n\rangle$ et vérifiant la relation de fermeture :

$$\sum_{n=1}^{n_p} |X_n\rangle \langle X_n| = \mathbb{I}.$$

Ces kets vérifient la relation d’orthonormalité :

$$\langle X_n | X_{n'} \rangle = \delta_{nn'}.$$

On a :

$$\langle Q_j | Q_{j'} \rangle = \langle Q_j | \left\{ \sum_{n=1}^{n_p} |X_n\rangle \langle X_n| \right\} | Q_{j'} \rangle = \delta_{jj'}.$$

En identifiant avec (10.5), on déduit la matrice de passage \mathbb{U} qui relie la base FBR à la DVR et dont les éléments sont donnés par :

$$U_{nj} = \langle X_n | Q_j \rangle = \sqrt{w_n} Q_j(x_n).$$

Comme les fonctions sont réelles, on a :

$$U_{nj}^* = \langle Q_j | X_n \rangle = \langle X_n | Q_j \rangle = U_{nj},$$

d’où $\mathbb{U}^\dagger = {}^t\mathbb{U}^* = {}^t\mathbb{U}$:

$$\begin{aligned} U_{nj}^\dagger &= {}^tU_{nj}^* = \langle X_j | Q_n \rangle^* \\ &= \langle Q_n | X_j \rangle = U_{jn}^* \\ &= U_{jn}. \end{aligned}$$

De plus, la matrice de changement de base est unitaire $\mathbb{U}^\dagger \mathbb{U} = \mathbb{I}$, car :

$$\begin{aligned} (U^\dagger U)_{nj} &= \sum_{k=1}^{n_p} U_{nk}^\dagger U_{kj} = \sum_{k=1}^{n_p} U_{kn}^* U_{kj} \\ &= \sum_{k=1}^{n_p} \langle Q_n | X_k \rangle \langle X_k | Q_j \rangle \\ &= \langle Q_n | Q_j \rangle = \delta_{nj}. \end{aligned}$$

La matrice inverse est égale à la matrice hermitique conjuguée et donc égale à la matrice transposée $\mathbb{U}^{-1} = \mathbb{U}^\dagger = {}^t\mathbb{U}$. Notons également \mathbb{U}' la matrice dont les éléments sont :

$$U'_{nj} = \langle X_n | Q'_j \rangle = \sqrt{w_n} Q'_j(x_n).$$

On peut connaître la représentation $\{|x\rangle\}$ d’un ket $|X_n\rangle$:

$$X_n(x) = \langle x | X_n \rangle = \langle x | \left\{ \sum_{j=1}^{n_p} |Q_j\rangle \langle Q_j| \right\} | X_n \rangle = \sum_{j=1}^{n_p} \sqrt{w_n} Q_j(x) Q_j(x_n).$$

Ces fonctions $X_n(x)$ sont égales à 1 quand $x = x_n$ et 0 quand $x = x_{n'}$; $n' \neq n$ et ressemblent à des fonctions de type sinus cardinal. L'opérateur potentiel s'exprime dans la base DVR par :

$$\langle X_n | V(x) | X_{n'} \rangle.$$

Si on utilise suffisamment de points DVR pour considérer V comme constant localement, on peut dire que l'opérateur potentiel est diagonal dans la base DVR (quasi diagonal) :

$$\langle X_n | V(x) | X_{n'} \rangle = V(x_{n'}) \langle X_n | X_{n'} \rangle \simeq V(x_{n'}) \delta_{nn'}.$$

C'est là l'avantage de la DVR.

Hamiltonien dans la base FBR

On choisit la base des polynômes de Legendre $\mathcal{P}_j(x)$ comme FBR, $x \in [-1, 1]$ et $w(x) = 1$. Dans notre problème de résolution de l'équation aux valeurs propres (10.4), notre coordonnée angulaire est comprise entre 0 et $\pi/3$. On va donc utiliser une base modifiée des polynômes de Legendre en procédant aux changements suivants. Afin de trouver :

$$x = -1 \longleftrightarrow \omega = 0 \qquad x = 1 \longleftrightarrow \omega = \pi/3,$$

on doit avoir :

$$x = \frac{6}{\pi} \omega - 1.$$

Si on identifie :

$$\int_0^{\pi/3} d\omega P_j(\omega) P_{j'}(\omega) = \delta_{jj'} = \int_{-1}^1 dx \mathcal{P}_j(x) \mathcal{P}_{j'}(x) = \int_0^{\pi/3} \frac{6}{\pi} d\omega \mathcal{P}_j(x) \mathcal{P}_{j'}(x),$$

on doit donc avoir :

$$P_j(\omega) = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \mathcal{P}_j(x).$$

Nous avons choisi cette base plutôt qu'une autre car les points sont plus resserrés autour des bords $\omega = 0$ et $\omega = \pi/3$ et plus espacés autour de $\omega = \pi/6$. Nous avons représenté la position de ces points lorsque $n_p = 60$ sur la figure 10.3. La répartition particulière de ces points est idéale pour représenter les potentiels en coordonnées hypersphériques, surtout à très grand rayon hypersphérique, car le double puits (correspondant aux puits des diatomiques BC et CA) est localisé autour de $\omega = 0$ et $\omega = \pi/3$.

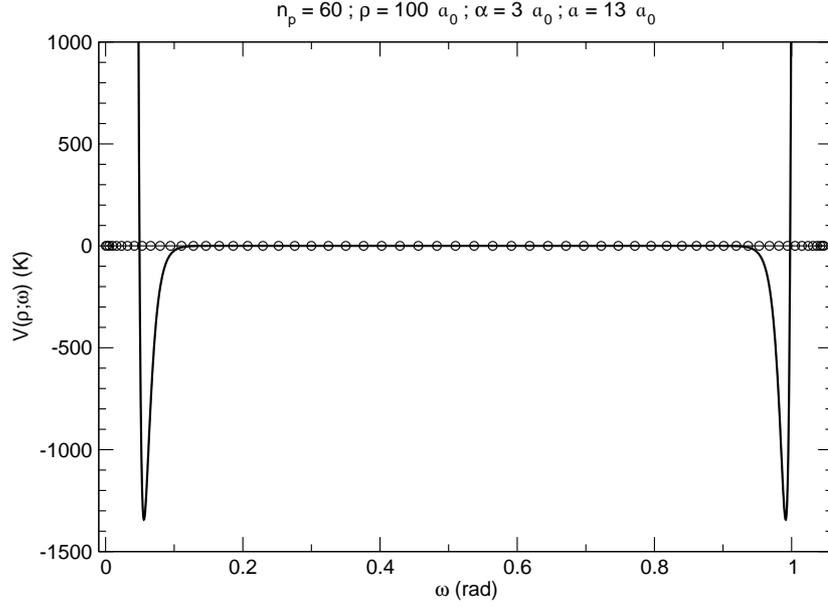


FIG. 10.3 – Répartition de 60 points de Legendre entre $\omega = 0$ et $\pi/3$. Le potentiel angulaire $V(\rho = 100 a_0; \omega)$ a été reporté à titre indicatif pour $\alpha = 3 a_0$.

Notons $|\mathcal{W}_n\rangle$ les kets de la base DVR associés aux valeurs propres ω_n , $n \in [1, n_p]$, n_p étant le nombre de points de la DVR compris entre $\omega = [0, \pi/3]$. Exprimons le Hamiltonien $\mathcal{H}(\rho; \omega)$ dans la base FBR pour un ρ fixé. Ses éléments sont :

$$\langle P_j | \mathcal{H}(\rho; \omega) | P_{j'} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left\langle P_j \left| \frac{d^2}{d\omega^2} P_{j'} \right. \right\rangle + \langle P_j | V(\rho; \omega) | P_{j'} \rangle.$$

Or en intégrant par parties, on a :

$$\begin{aligned} \left\langle P_j \left| \frac{d^2}{d\omega^2} P_{j'} \right. \right\rangle &= \int_a^b d\omega P_j(\omega) P_{j'}''(\omega) \\ &= [P_j(\omega) P_{j'}'(\omega)]_0^{\pi/3} - \int_0^{\pi/3} d\omega P_j'(\omega) P_{j'}'(\omega) \\ &= -\int_0^{\pi/3} d\omega P_j'(\omega) P_{j'}'(\omega) \\ &= -\langle P_j' | P_{j'}' \rangle. \end{aligned}$$

Les polynômes de Legendre ne sont pas nuls aux bords. Donc le terme entre crochets ne s'annule pas. Mais afin de rendre symétrique l'opérateur d'énergie cinétique (pour obtenir une base complète de fonctions propres orthogonales), on annule ce terme. Ensuite, quand on forme le Hamiltonien total en ajoutant à l'opérateur d'énergie cinétique l'opérateur d'énergie potentielle, les fonctions propres sont nulles (quasi nulles) aux bords car l'énergie potentielle y est très grande.

Hamiltonien dans la base DVR

Le Hamiltonien dans la base DVR s'exprime en utilisant la relation de fermeture :

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{W}_n | \mathcal{H}(\rho; \omega) | \mathcal{W}_{n'} \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left\langle \mathcal{W}_n \left| \frac{d^2}{d\omega^2} \mathcal{W}_{n'} \right. \right\rangle + \langle \mathcal{W}_n | V(\rho; \omega) | \mathcal{W}_{n'} \rangle \\
&= -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{j'=1}^{n_p} \langle \mathcal{W}_n | P_j \rangle \left\langle P_j \left| \frac{d^2}{d\omega^2} P_{j'} \right. \right\rangle \langle P_{j'} | \mathcal{W}_{n'} \rangle + V(\rho; \omega_{n'}) \delta_{nn'} \\
&= \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{j'=1}^{n_p} \langle \mathcal{W}_n | P_j \rangle \langle P_j' | P_{j'}' \rangle \langle P_{j'}' | \mathcal{W}_{n'} \rangle + V(\rho; \omega_{n'}) \delta_{nn'} \\
&= \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \sum_{k=1}^{n_p} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{j'=1}^{n_p} \langle \mathcal{W}_n | P_j \rangle \langle P_j' | \mathcal{W}_k \rangle \langle \mathcal{W}_k | P_{j'}' \rangle \langle P_{j'}' | \mathcal{W}_{n'} \rangle + V(\rho; \omega_{n'}) \delta_{nn'}.
\end{aligned}$$

Utilisons une notation matricielle et utilisons les propriétés des matrices :

$$\begin{aligned}
\mathbb{H}^{DVR} &= \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \mathbb{U} {}^t\mathbb{U}' \mathbb{U}' {}^t\mathbb{U} + \mathbb{V} \\
&= \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} {}^t[\mathbb{U}' {}^t\mathbb{U}] [\mathbb{U}' {}^t\mathbb{U}] + \mathbb{V}.
\end{aligned}$$

Bosons contre fermions. Symétrisation du Hamiltonien

Jusqu'à présent on n'a pas fait intervenir la symétrie du problème. Cette symétrisation s'avère en fait très importante comme nous allons le voir. Elle est à l'origine des différents comportements de la dynamique atome-diatome à ultra-basse énergie. Comme les trois atomes sont identiques, le potentiel est symétrique par rapport à l'axe $\omega = \pi/6$. La fonction d'onde doit être symétrique pour les bosons et antisymétrique pour les fermions par rapport à l'axe $\omega = \pi/6$. On symétrise les Hamiltoniens de la façon suivante. Le Hamiltonien correspondant au système bosonique est défini par :

$$\langle \mathcal{W}_n | \mathcal{H}^B(\rho; \omega) | \mathcal{W}_{n'} \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \langle \mathcal{W}_n | \mathcal{H}(\rho; \omega) | \mathcal{W}_{n'} \rangle + \left\langle \mathcal{W}_n \left| \mathcal{H}(\rho; \frac{\pi}{3} - \omega) \right| \mathcal{W}_{n'} \right\rangle \right\}$$

et celui correspondant au système fermionique est :

$$\langle \mathcal{W}_n | \mathcal{H}^F(\rho; \omega) | \mathcal{W}_{n'} \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \langle \mathcal{W}_n | \mathcal{H}(\rho; \omega) | \mathcal{W}_{n'} \rangle - \left\langle \mathcal{W}_n \left| \mathcal{H}(\rho; \frac{\pi}{3} - \omega) \right| \mathcal{W}_{n'} \right\rangle \right\}.$$

Dans ce cas, on a $n, n' \in [0, n_p/2]$. Si on résout l'équation aux valeurs propres angulaire à ρ fixé, on obtient les fonctions adiabatiques $\chi_k^{B,F}(\rho; \omega)$ et les énergies adiabatiques de symétrie donnée :

$$\mathcal{H}^{B,F}(\rho; \omega) \chi_k^{B,F}(\rho; \omega) = \varepsilon_k^{B,F}(\rho) \chi_k^{B,F}(\rho; \omega). \quad (10.6)$$

Le fait d'imposer à la fonction d'onde des fermions d'être antisymétrique lors de l'échange de deux noyaux implique que la fonction d'onde doit s'annuler en $\omega = \pi/6$.

En effet, la partie gauche de la région $\omega = [0, \pi/6]$ correspond à la configuration $BC + A$, la partie droite de la région $\omega = [\pi/6, \pi/3]$ correspond à la configuration $B + CA$, la région autour de $\omega = \pi/6$ correspond à la configuration $B + C + A$. Ainsi, permuter A et B fait changer le signe de la fonction et oblige la présence d'un noeud en $\omega = \pi/6$. Pour les bosons, la fonction d'onde doit être symétrique par rapport à l'échange de deux noyaux. On doit avoir un anti-noeud en $\omega = \pi/6$.

10.1.4 Systèmes d'équations différentielles couplées

Représentation adiabatique

On utilise cette base de fonctions angulaires pour représenter la fonction d'onde totale. De manière à supprimer le terme différentiel partiel d'ordre 1 en ρ qui intervient dans l'expression du Hamiltonien, on utilise la formule de l'annexe A. On a donc intérêt à utiliser le développement suivant :

$$\psi_v(\rho, \omega) = \rho^{-1/2} \sum_{k''=1}^{n_p/2} \chi_{k''}(\rho; \omega) F_{k''v}(\rho),$$

où $F_{k''v}(\rho)$ est l'élément k'' de la fonction hyperradiale associé à la fonction de base angulaire $\chi_{k''}(\rho; \omega)$ qui sert à représenter la solution particulière correspondant à une molécule dans un état vibrationnel initial v . C'est un développement de type *adiabatique*, car la fonction hyperradiale est évaluée pour chaque rayon hypersphérique ρ . L'équation de Schrödinger à résoudre est :

$$[\hat{H} - E] \psi(\rho, \omega) = 0.$$

Cela donne :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{k''=1}^{n_p/2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right\} \rho^{-1/2} \chi_{k''}(\rho; \omega) F_{k''v}(\rho) \\ + \rho^{-1/2} \sum_{k''=1}^{n_p/2} [\mathcal{H}(\rho; \omega) - E] \chi_{k''}(\rho; \omega) F_{k''v}(\rho) = 0. \end{aligned}$$

Or, d'après la formule de l'annexe A :

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right\} \rho^{-1/2} \chi_{k''}(\rho; \omega) F_{k''v}(\rho) &= \rho^{-1/2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{4\rho^2} \right\} \chi_{k''}(\rho; \omega) F_{k''v}(\rho) \\ &= \rho^{-1/2} \left\{ \chi_{k''}(\rho; \omega) \frac{d^2 F_{k''v}(\rho)}{d\rho^2} + 2 \frac{\partial \chi_{k''}(\rho; \omega)}{\partial \rho} \frac{d F_{k''v}(\rho)}{d\rho} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 \chi_{k''}(\rho; \omega)}{\partial \rho^2} F_{k''v}(\rho) + \frac{1}{4\rho^2} \chi_{k''}(\rho; \omega) F_{k''v}(\rho) \right\} \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2\mu} \rho^{-1/2} \sum_{k''=1}^{n_p/2} \left\{ \chi_{k''}(\rho; \omega) \frac{d^2 F_{k''v}(\rho)}{d\rho^2} \right. \\
& \quad \left. + 2 \frac{\partial \chi_{k''}(\rho; \omega)}{\partial \rho} \frac{d F_{k''v}(\rho)}{d\rho} + \frac{\partial^2 \chi_{k''}(\rho; \omega)}{\partial \rho^2} F_{k''v}(\rho) \right\} \\
& \quad + \rho^{-1/2} \sum_{k''=1}^{n_p/2} \left[\mathcal{H}(\rho; \omega) - \frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2} - E \right] \chi_{k''}(\rho; \omega) F_{k''v}(\rho) = 0. \quad (10.7)
\end{aligned}$$

On utilise les notations suivantes :

$$\begin{aligned}
P_{ij}(\rho) &= \int_0^{\pi/6} \chi_i(\rho; \omega) \frac{\partial \chi_j(\rho; \omega)}{\partial \rho} d\omega \\
&\equiv \left\langle \chi_j(\rho; \omega) \left| \frac{\partial}{\partial \rho} \chi_i(\rho; \omega) \right\rangle_{\omega} \\
Q_{ij}(\rho) &= \int_0^{\pi/6} \chi_i(\rho; \omega) \frac{\partial^2 \chi_j(\rho; \omega)}{\partial \rho^2} d\omega \\
&\equiv \left\langle \chi_i(\rho; \omega) \left| \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \chi_j(\rho; \omega) \right\rangle_{\omega} \\
\mathcal{H}_{ij}(\rho) &= \int_0^{\pi/6} \chi_i(\rho; \omega) \mathcal{H}(\rho; \omega) \chi_j(\rho; \omega) d\omega \\
&\equiv \langle \chi_i(\rho; \omega) | \mathcal{H}(\rho; \omega) | \chi_j(\rho; \omega) \rangle_{\omega}, \quad (10.8)
\end{aligned}$$

P_{ij} et Q_{ij} sont appelés les couplages *non-adiabatiques*. On peut montrer que $P_{ij} = -P_{ji}$ et donc que $P_{ii} = 0$, et que $Q_{ii} < 0$. On remarque d'après (10.6) que :

$$\mathcal{H}_{ij}(\rho) = \varepsilon_j(\rho) \delta_{ij} \quad (10.9)$$

dans ce cas précis. Si on multiplie (10.7) par $[\chi_{k'}(\rho; \omega)]^*$ et que l'on intègre sur ω , on obtient le système d'équations différentielles couplées adiabatiques suivant :

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \varepsilon_{k'}(\rho) - \frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2} - E \right] F_{k'v}(\rho) \\
& \quad - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{k''=1}^{n_p/2} \left[2P_{k'k''}(\rho) \frac{dF_{k''v}(\rho)}{d\rho} + Q_{k'k''}(\rho) F_{k''v}(\rho) \right] = 0. \quad (10.10)
\end{aligned}$$

L'allure des couplages $P_{k'k''}(\rho)$ pose problème près d'un croisement évité entre deux énergies adiabatiques. En effet, quand deux énergies adiabatiques sont très proches, ces éléments deviennent très grands et donc varient très vite avec ρ (voir (10.13)).

Représentation diabatique par secteurs

Pour remédier à ce problème, on partitionne l'axe des ρ $[0, \rho_m]$ en p petits secteurs. Pour chaque secteur p , on utilise le développement suivant de la fonction d'onde

totale :

$$\psi_v(\rho, \omega) = \rho^{-1/2} \sum_{k''=1}^{n_p/2} \chi_{k''}(\rho_p; \omega) F_{k''v}(\rho_p; \rho).$$

C'est un développement de type *diabatique par secteurs*. En effet, on développe toutes les fonctions hyperradiales $F_{k''v}(\rho)$ d'un secteur donné sur la base des fonctions angulaires calculées au milieu du secteur (en ρ_p). On a donc une seule et même base pour un secteur donné. Mais d'un secteur à un autre, les bases angulaires *diabatiques changent* (car elles sont évaluées aux autres points ρ_p), d'où le nom parfois employé pour définir ces bases de *diabatiques par secteurs*. Dans un développement purement *diabatique*, on aurait eu une seule et même base pour *tous* les secteurs. Plaçons-nous dans le p -ième secteur $[\rho_p^g, \rho_p^d]$, centré en ρ_p et choisissons un ρ appartenant à ce secteur. Les dérivées des fonctions angulaires $\chi_{k''}(\rho_p; \omega)$ par rapport à ρ s'annulent dans la formule (10.7) car elles ne dépendent plus de la variable ρ (puisque'elles sont évaluées en ρ_p). Ainsi, les éléments $P_{ij}(\rho)$ et $Q_{ij}(\rho)$ définis en (10.8) s'annulent. Par contre, les éléments $\mathcal{H}_{ij}(\rho)$ ne sont plus diagonaux comme en (10.9) :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ij}(\rho_p; \rho) &= \int_0^{\pi/6} \chi_i(\rho_p; \omega) \mathcal{H}(\rho; \omega) \chi_j(\rho_p; \omega) d\omega \\ &\equiv \langle \chi_i(\rho_p; \omega) | \mathcal{H}(\rho; \omega) | \chi_j(\rho_p; \omega) \rangle_\omega, \end{aligned}$$

sauf quand $\rho = \rho_p$:

$$\mathcal{H}_{ij}(\rho_p; \rho = \rho_p) = \varepsilon_j(\rho_p) \delta_{ij}$$

car :

$$\mathcal{H}(\rho_p; \omega) | \chi_j(\rho_p; \omega) \rangle = \varepsilon_j(\rho_p) | \chi_j(\rho_p; \omega) \rangle. \quad (10.11)$$

On obtient finalement, pour un secteur p donné, le système suivant d'équations différentielles couplées *diabatiques par secteurs* :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2} - E \right] F_{k''v}(\rho_p; \rho) + \sum_{k''=1}^{n_p/2} \mathcal{H}_{k''k''}(\rho_p; \rho) F_{k''v}(\rho_p; \rho) = 0. \quad (10.12)$$

Théorème de Hellmann–Feynman

Le lien entre les éléments $P_{ij}(\rho)$ et $\mathcal{H}_{ij}(\rho_p; \rho)$ pour $i \neq j$ constitue le théorème de Hellmann–Feynman. En utilisant une intégration par parties et la formule (10.11) :

$$\begin{aligned} &\left\langle \chi_i(\rho_p; \omega) \left| \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\mathcal{H}(\rho_p; \omega) \right] \right| \chi_j(\rho_p; \omega) \right\rangle_\omega \\ &= \left\langle \chi_i(\rho_p; \omega) \left| \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\mathcal{H}(\rho_p; \omega) \right] \chi_j(\rho_p; \omega) \right\rangle_\omega \right] - \left\langle \chi_i(\rho_p; \omega) \left| \mathcal{H}(\rho_p; \omega) \right| \frac{\partial}{\partial \rho} \chi_j(\rho_p; \omega) \right\rangle_\omega \\ &= \left\langle \chi_i(\rho_p; \omega) \left| \frac{\partial}{\partial \rho} \mathcal{H}(\rho_p; \omega) \right| \chi_j(\rho_p; \omega) \right\rangle_\omega - \left\langle \chi_i(\rho_p; \omega) \left| \mathcal{H}(\rho_p; \omega) \right| \frac{\partial}{\partial \rho} \chi_j(\rho_p; \omega) \right\rangle_\omega \\ &= (\varepsilon_j(\rho_p) - \varepsilon_i(\rho_p)) P_{ij}(\rho_p). \end{aligned}$$

Or, si on fait l'approximation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[\mathcal{H}(\rho_p; \omega) \right] \approx \frac{\mathcal{H}(\rho; \omega) - \mathcal{H}(\rho_p; \omega)}{\rho - \rho_p},$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \chi_i(\rho_p; \omega) | \mathcal{H}(\rho; \omega) | \chi_j(\rho_p; \omega) \rangle_\omega - \langle \chi_i(\rho_p; \omega) | \mathcal{H}(\rho_p; \omega) | \chi_j(\rho_p; \omega) \rangle_\omega \\ \approx (\rho - \rho_p) (\varepsilon_j(\rho_p) - \varepsilon_i(\rho_p)) P_{ij}(\rho_p). \end{aligned}$$

Si $i \neq j$, on a donc :

$$\mathcal{H}_{ij}(\rho_p; \rho) \approx (\rho - \rho_p) (\varepsilon_j(\rho_p) - \varepsilon_i(\rho_p)) P_{ij}(\rho_p). \quad (10.13)$$

10.1.5 Propagation et matching. Matrice \mathbb{K} , \mathbb{S} , \mathbb{T}

On résout le système d'équations couplées (10.12) en utilisant la méthode de la dérivée logarithmique exposée dans le chapitre 4. On peut facilement relier les états adiabatiques k aux états vibrationnels v , et donc relier les fonctions $\chi_k(\rho_{n_s}; \omega)$ aux fonctions $\chi_v(\rho_{n_s}; \omega)$ (fonction vibrationnelle du potentiel de Morse exprimée en coordonnées hypersphérique). Si on garde les mêmes notations que dans le chapitre 4, à ρ_m , on doit avoir d'une part pour la fonction d'onde :

$$\psi_v = \frac{1}{\rho^{1/2}} \sum_{v''} \chi_{v''}(\rho_{n_s}; \omega) F_{v''v}^{(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho) \Big|_{\rho=\rho_m}$$

et d'autre part :

$$\begin{aligned} \psi_v &= \sum_{v''} \chi_{v''}(\tilde{r}) F_{v''v}^{(1,2)}(\tilde{R}) \Big|_{\rho=\rho_m} \\ &= \chi_v(\tilde{r}) F_{vv}^{(1,2)}(\tilde{R}) \Big|_{\rho=\rho_m}. \end{aligned}$$

En identifiant les deux relations, en les multipliant par $[\chi_{v'}(\rho_{n_s}; \omega)]^*$, en intégrant sur ω , on obtient comme dans le chapitre 4 :

$$F_{v'v}^{(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho) = \rho^{1/2} \left\langle \chi_{v'}(\rho_{n_s}; \omega) \Big| \chi_v(\tilde{r}) F_{vv}^{(1,2)}(\tilde{R}) \right\rangle_\omega \Big|_{\rho=\rho_m}$$

et pour les dérivées :

$$\begin{aligned} \left(F_{v'v}^{(1,2)}(\rho_{n_s}; \rho) \right)' &= \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \rho^{1/2} \left\langle \chi_{v'}(\rho_{n_s}; \omega) \Big| \chi_v(\tilde{r}) F_{vv}^{(1,2)}(\tilde{R}) \right\rangle_\omega \right\} \Big|_{\rho=\rho_m} \\ &= \left\langle \chi_{v'}(\rho_{n_s}; \omega) \Big| \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \rho^{1/2} \chi_v(\tilde{r}) F_{vv}^{(1,2)}(\tilde{R}) \right\} \right\rangle_\omega \Big|_{\rho=\rho_m}, \end{aligned}$$

avec :

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \rho^{1/2} \chi_v(\tilde{r}) F_{vv}^{(1,2)}(\tilde{R}) \right\} = \rho^{1/2} \left\{ \cos \omega \chi_v(\tilde{r}) (F_{vv}^{(1,2)}(\tilde{R}))' \right. \\ \left. + \sin \omega \chi'_v(\tilde{r}) F_{vv}^{(1,2)}(\tilde{R}) \right\} + \frac{1}{2 \rho^{1/2}} \chi_v(\tilde{r}) F_{vv}^{(1,2)}(\tilde{R}).$$

Comme dans le chapitre 4, on peut alors obtenir les matrices \mathbb{K} , \mathbb{S} et \mathbb{T} . On déduit ensuite les grandeurs observables comme les sections efficaces et taux de collision. Bien qu'une section efficace ou un taux de collision n'ait pas de sens pour un modèle colinéaire, on extrapolera leur définition dans notre cas.

10.2 Résultats

Le but est de comparer systématiquement la dynamique atome-diatome pour un système composé d'atomes bosoniques et fermioniques en fonction de la longueur de diffusion atome-atome.

10.2.1 Système triatomique choisi

On a choisi une masse arbitraire $m = 8000$ au pour chaque espèce atomique (fermions ou bosons).

Energie potentielle

L'énergie potentielle utilisée entre deux atomes est un potentiel de Morse [197] :

$$v(r) = D e^{-2\beta(r-r_0)} - 2D e^{-\beta(r-r_0)}.$$

On ne prendra pas de terme à trois corps dans ce modèle, car à grande distance ils s'annulent plus vite que les termes à deux corps. Ce qui nous intéresse c'est la physique à grande distance et non la physique à courte distance ; on peut donc oublier volontairement ce terme dans le modèle. Le potentiel triatomique total est donc simplement la somme des trois potentiels interatomiques. Pour les petites et grandes distances, le potentiel de Morse se comporte de la manière suivante :

$$v(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} D e^{-2\beta(r-r_0)} \quad v(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} -2D e^{-\beta(r-r_0)}. \quad (10.14)$$

Un premier avantage est de connaître les fonctions d'onde et les énergies atome-atome analytiquement. Un deuxième avantage provient du fait que le potentiel de Morse tend de manière exponentielle vers zéro (10.14). Les couplages entre atome et diatome vont rapidement s'annuler, ce qui nous permettra de ne pas propager le système d'équations différentielles couplées trop loin. Dans la réalité et pour un système de trois alcalins, le comportement asymptotique ne tend pas aussi rapidement vers zéro, car il est en $-1/R^6$. Il faudrait alors propager beaucoup plus loin

que dans le cas de ce potentiel de Morse. Les énergies du niveau v sont données analytiquement par :

$$\varepsilon_v = -D + h\omega_0(v + 1/2) - (h^2\omega_0^2/4D)(v + 1/2)^2$$

avec :

$$\omega_0 = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right) \left(\frac{2D}{\mu_{a-a}}\right)^{1/2}.$$

Les niveaux vibrationnels varient de 0 à n , n étant donné par la partie entière (c'est-à-dire l'entier inférieur le plus proche) de :

$$n = \text{int} \left\{ \frac{k-1}{2} \right\} \quad \text{avec} \quad k = \frac{2\sqrt{2\mu_{a-a}D}}{\beta\hbar}.$$

Les valeurs des paramètres du potentiel de Morse choisies sont :

$$D = 4.60421108 \cdot 10^{-3} \text{ au} \quad r_0 = 6 a_0 \quad \beta = 1 a_0^{-1},$$

ce qui donne 6 niveaux vibrationnels, $v = [0, 5]$. La profondeur du puits est égale à -1454 K. Comme pour le cas des polynômes de Legendre, on va décaler l'indice du niveau vibrationnel de 1, pour une meilleure correspondance entre états hypersphériques et états vibrationnels, car k commence à 1 et v à 0. On posera $n_v = v + 1$ pour éviter les confusions.

Contrôle de la longueur de diffusion

Pour contrôler la longueur de diffusion, on agit sur la profondeur du puits qui est contrôlé par la valeur D . On définit un paramètre α positif tel que :

$$\alpha^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{a-a} \varepsilon_v} \quad \alpha = \sqrt{-\frac{\hbar^2}{2\mu_{a-a} \varepsilon_v}}, \quad (10.15)$$

l'énergie ε_v étant négative. Quand $\varepsilon_{v=n}$ tend vers zéro (c'est-à-dire lorsque le dernier niveau vibrationnel est très proche de la limite de dissociation), ce paramètre α devient très grand et tend vers la longueur de diffusion atome-atome a_{a-a} (formule (23) de [32]). Pour une valeur de α , il lui correspond une valeur D donnée de la profondeur du puits du potentiel de Morse (via la valeur de $\varepsilon_{v=n}$ donnée par α). A ce potentiel de Morse modifié par D , il correspond une valeur de la longueur de diffusion atome-atome. Elle est obtenue en effectuant un calcul du déphasage $\delta^0(k)$ pour l'onde partielle $l = 0$ pour ce potentiel modifié et en faisant tendre le vecteur d'onde vers zéro. On obtient la longueur de diffusion par la relation (4.37). Ce calcul a été réalisé par la méthode de propagation de De Vogelaere [129]. La correspondance entre paramètre α et longueur de diffusion a_{a-a} est donnée dans l'annexe F. On fera bien attention de ne pas trop augmenter ou diminuer la profondeur du puits pour ne pas gagner ou perdre un niveau vibrationnel supplémentaire, afin de rester avec

le même nombre d'états vibrationnels. Remarquons dans l'annexe F que même si a_{a-a} est négatif (par exemple $-989 a_0$), α est toujours positif ($1.001 a_0$). On peut montrer que :

$$\frac{1}{\beta} < \alpha < +\infty$$

donc $1 < \alpha < +\infty$ dans notre cas.

Fonctions d'onde de la diatomique

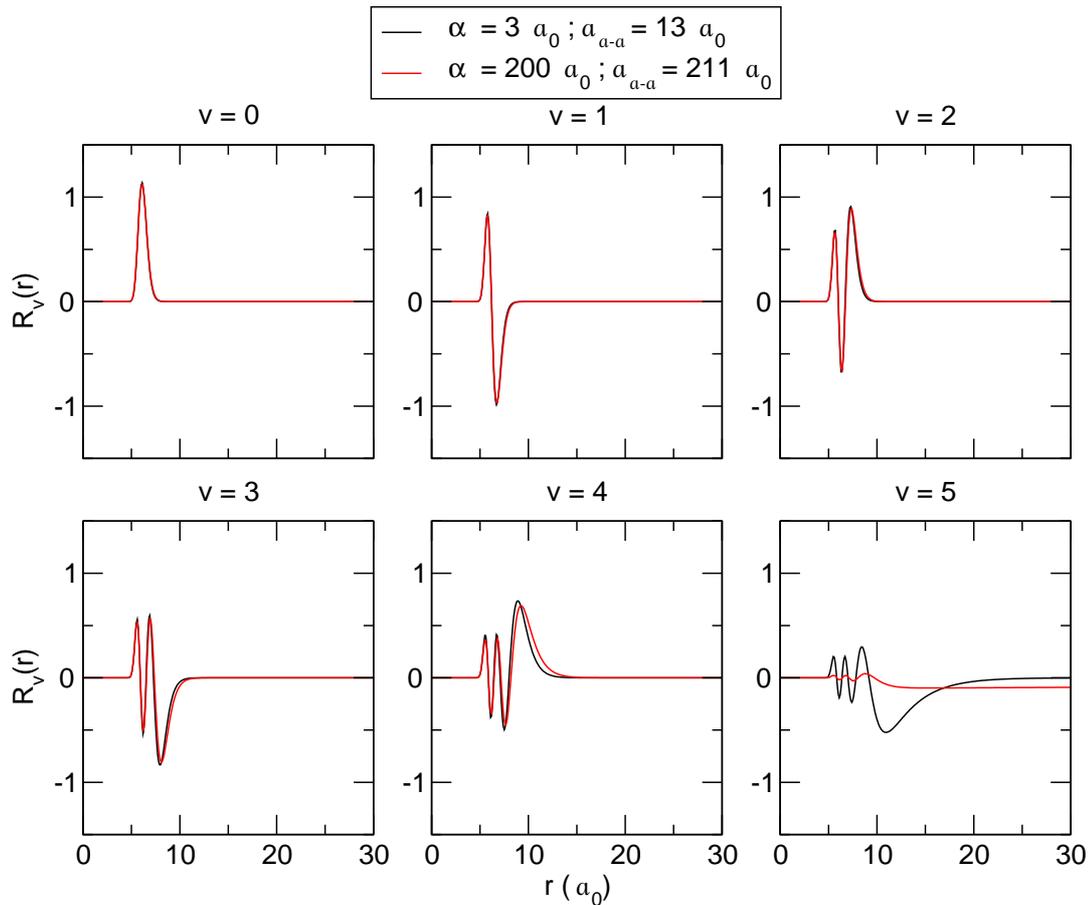


FIG. 10.4 – Fonctions d'onde normalisées de la diatomique pour $\alpha = 3 a_0$ et $\alpha = 200 a_0$.

L'expression analytique de la partie radiale $R_v(r)$ [197] des fonctions d'onde correspondant au niveau vibrationnel v est donnée par (en tenant compte de la correction signalée dans [198]) :

$$R_v(r) = \left(\frac{\beta}{N_{vv}} \right)^{1/2} e^{[-\frac{k}{2} e^{-\beta(r-r_0)}]} [k e^{-\beta(r-r_0)}]^{\frac{k-2v-1}{2}} L_{k-v-1}^{k-2v-1} (k e^{-\beta(r-r_0)}) \quad (10.16)$$

avec :

$$N_{vv} = [\Gamma(k - v)]^2 \sum_{s=0}^v \frac{\Gamma(k - 2v + s - 1)}{\Gamma(s + 1)}$$

et L étant un polynôme de Laguerre. La notation de [197] est différente des notations usuelles. En fait, L_{k-v-1}^{k-2v-1} ici correspond à L_v^{k-2v-1} de la formule (12.8) de [199]. Les fonctions d'onde radiales pour deux valeurs de α différentes ont été reportées sur la figure 10.4. On voit que la longueur de diffusion influence uniquement le dernier niveau vibrationnel de la diatomique. Pour $\alpha = 3 a_0$, l'extension spatiale du dernier niveau est de l'ordre de la portée du potentiel alors que pour $\alpha = 200 a_0$ devient énorme. On peut montrer que la forme analytique de (10.16) pour le dernier état $v = n$ peut également s'écrire :

$$R_{v=n}(r) = \left(\frac{\beta}{N_{nn}} \right)^{1/2} e^{-(k/2)} e^{-\beta(r-r_0)} k^{\frac{1}{\alpha\beta}} e^{-\frac{r-r_0}{\alpha}} L_{k-n-1}^{k-2n-1} (k e^{-\beta(r-r_0)}).$$

La partie à longue portée, lorsque $r \gg r_0$, s'écrit :

$$R_{v=n}(r) = \left(\frac{\beta}{N_{nn}} \right)^{1/2} k^{\frac{1}{\alpha\beta}} e^{-r/\alpha}.$$

On a une décroissance exponentielle en $e^{-r/\alpha}$. Donc, quand le paramètre α est grand, il tend vers a_{a-a} et l'extension spatiale du dernier niveau vibrationnel devient très grande (décroissance exponentielle très lente en $e^{-r/\alpha} \simeq e^{-r/a_{a-a}}$ dans ce cas-là). Par contre, quand a_{a-a} est grande et négative, α tend vers $1/\beta$ (égal à 1 ici) et la décroissance exponentielle est beaucoup plus rapide que lorsque α est grande et positive. Remarquons que pour toutes les longueurs de diffusion négative (ou proche de zéro), par exemple $-989 < a_{a-a} < 0.8$, c'est-à-dire $1 < \alpha < 1.1$, on a $e^{-(r-r_0)/\alpha} \simeq e^{-(r-r_0)}$.

10.2.2 Energies adiabatiques

On présente sur la figure 10.5 les énergies adiabatiques pour $\alpha = 200 a_0$ en fonction du rayon hypersphérique, en bleu pour un système d'atomes bosoniques et en rouge pour un système d'atomes fermioniques. Il y a plusieurs zones à distinguer.

La première zone est la zone asymptotique où les énergies adiabatiques corrént vers les états de la diatomique. Il faut bien noter que ces énergies adiabatiques corrént vers les *mêmes énergies* de la diatomique pour les bosons et pour les fermions, ce qui diffère du formalisme exact en 3D où les niveaux d'énergie des diatomiques dépendaient du caractère des atomes (j pairs pour les bosons, j impairs pour les fermions). Ceci est dû au fait que l'on n'a pas de structure rotationnelle dans le modèle colinéaire. Dans cette zone, l'atome est séparé de la diatomique.

La deuxième zone est la zone commune boson/fermion mais pas asymptotique. C'est une région où l'effet du troisième atome commence à intervenir sans que l'effet de

symétrie n'agisse. Les fonctions adiabatiques bosoniques et fermioniques sont encore indifférenciées. Dans cette zone, on peut procéder au matching car la symétrie n'intervient pas. On peut donc passer en coordonnées de Jacobi pondérées et continuer la propagation dans ce système de coordonnées.

La troisième zone est la zone où la différence entre bosons et fermions s'établit. La symétrie intervient ici et le comportement respectif des systèmes bosoniques et fermioniques est complètement différent. Cette zone est obligatoirement traitée en coordonnées hypersphériques.

Le domaine de validité de chaque zone dépend du niveau considéré.

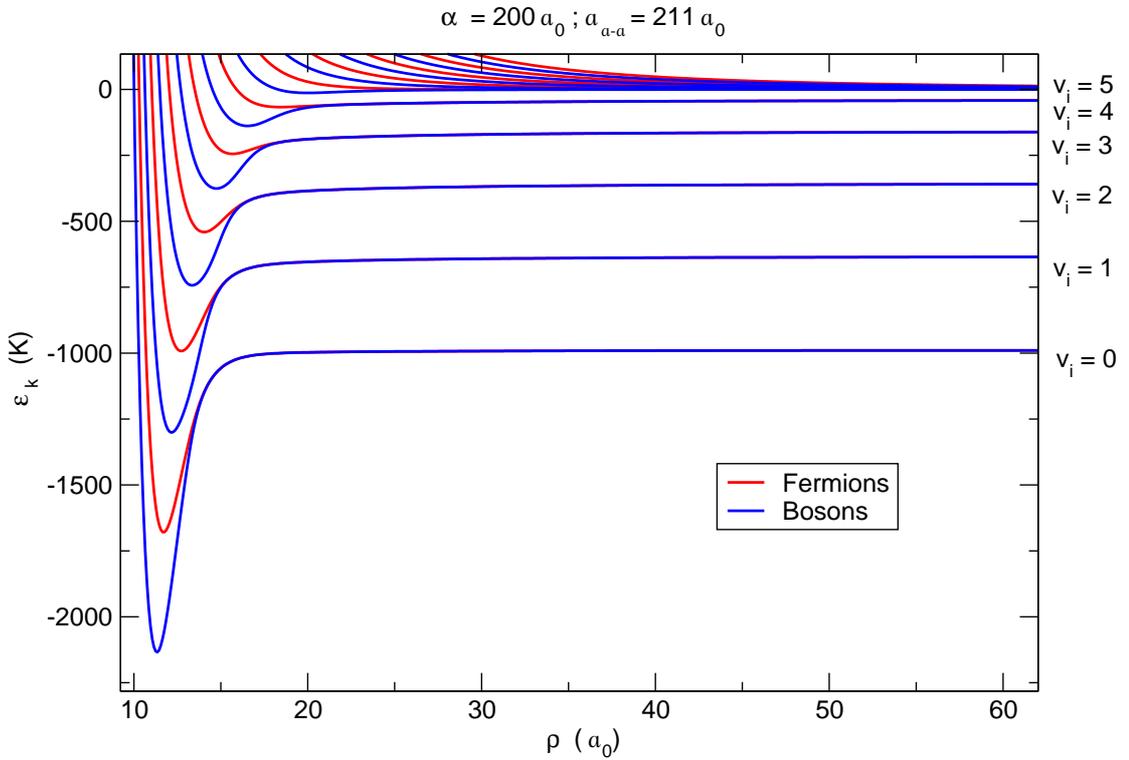


FIG. 10.5 – Energies adiabatiques pour $\alpha = 200 a_0$. Les courbes bleues correspondent au système bosonique et les rouges au système fermionique.

10.2.3 Fonctions adiabatiques

Les fonctions adiabatiques des 8 premiers niveaux du potentiel angulaire $V(\rho; \omega)$ ont été reportées sur la figure 10.6 pour $\alpha = 3 a_0$ et sur la figure 10.7 pour $\alpha = 200 a_0$ et pour différentes valeurs caractéristiques du rayon hypersphérique ρ (qui est ici un paramètre). Chaque fonction adiabatique est représentée dans son potentiel angulaire et repérée à partir de son énergie adiabatique qui lui correspond. Ainsi, lorsque

$$\alpha = 3 a_0 ; a_{a-a} = 13 a_0$$

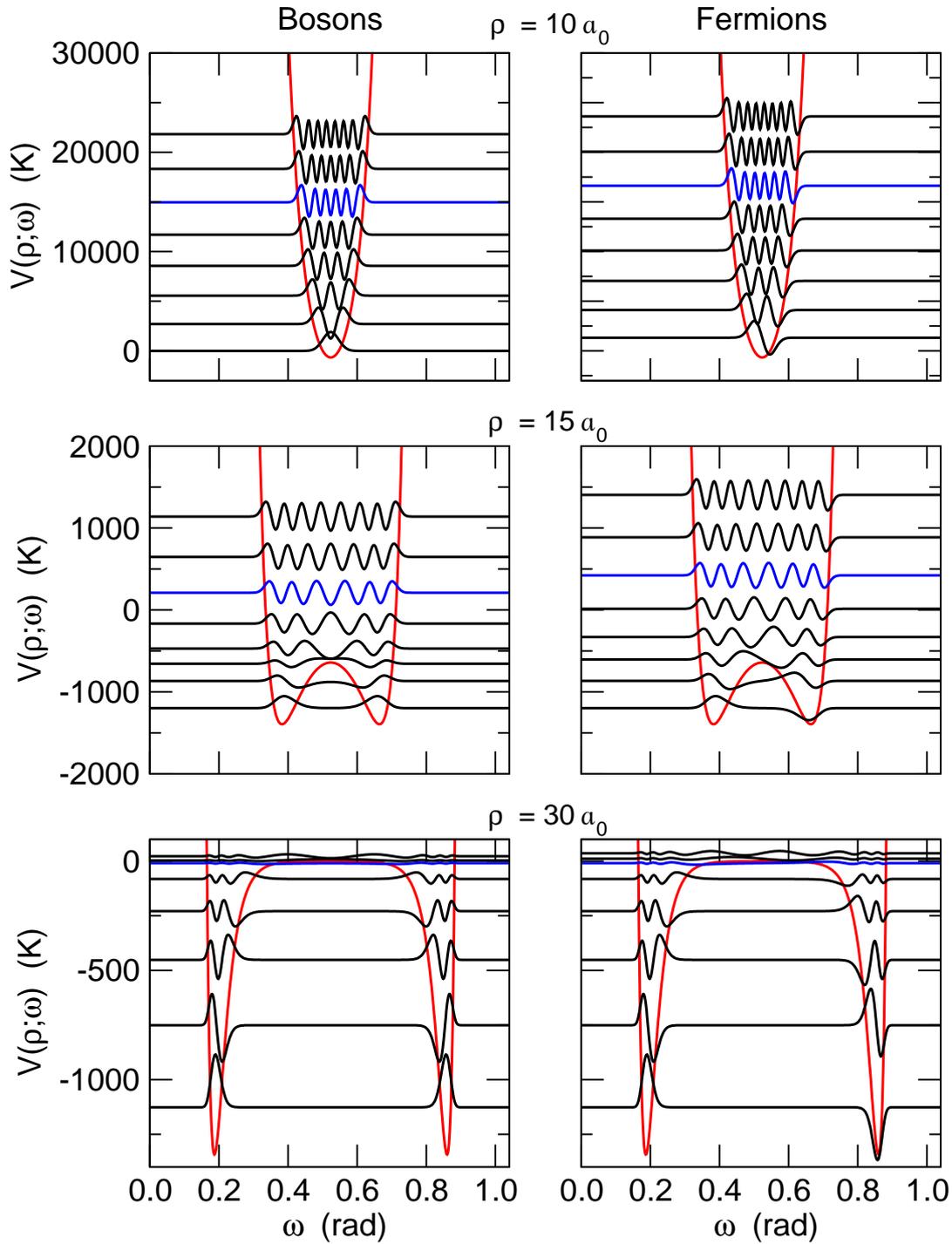


FIG. 10.6 – Fonctions adiabatiques pour $\alpha = 3 a_0$. Les courbes rouges correspondent au potentiel angulaire. Les courbes bleues correspondent quand $\rho \rightarrow \infty$ à la fonction du dernier niveau vibrationnel de la diatomique.

$$\alpha = 200 a_0 ; a_{a-a} = 211 a_0$$

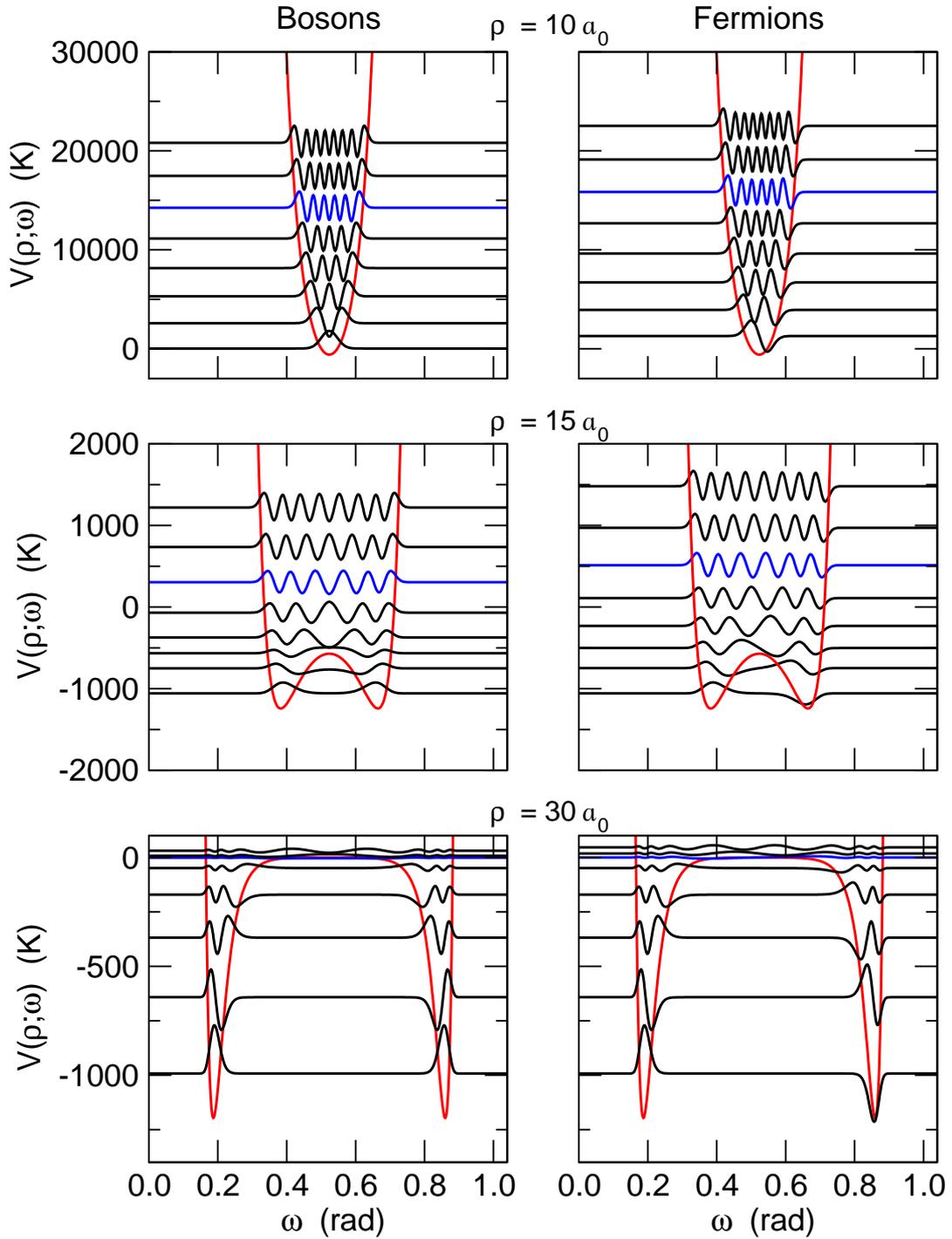
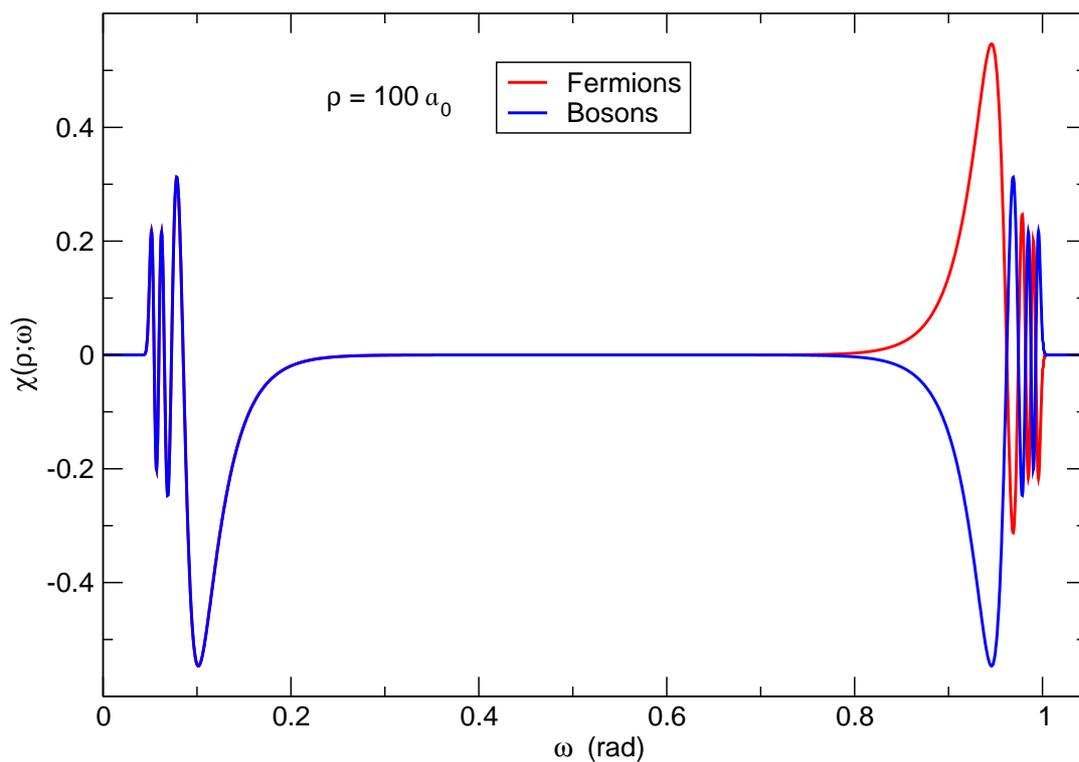
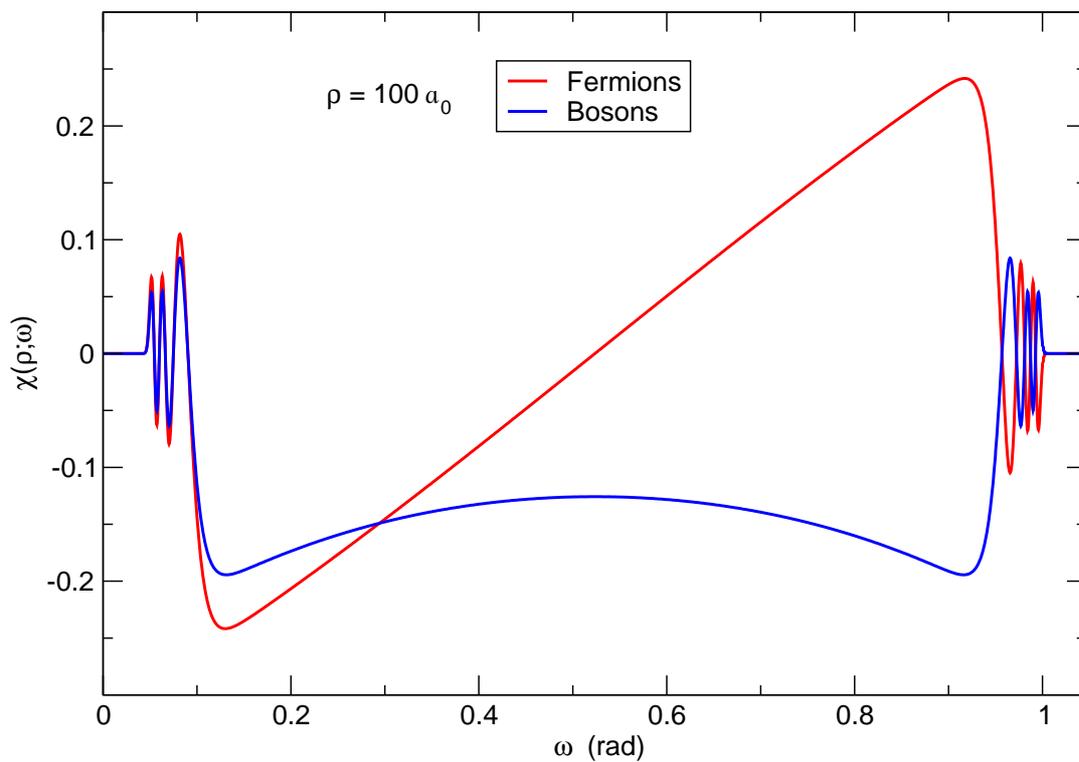


FIG. 10.7 – Fonctions adiabatiques pour $\alpha = 200 a_0$. Les courbes rouges correspondent au potentiel angulaire. Les courbes bleues correspondent quand $\rho \rightarrow \infty$ à la fonction du dernier niveau vibrationnel de la diatomique.



(a) $\alpha = 3 a_0, a_{a-a} = 13 a_0$



(b) $\alpha = 200 a_0, a_{a-a} = 211 a_0$

FIG. 10.8 – Fonction adiabatique tendant vers la fonction du dernier niveau ro vibrationnel, $\rho = 100 a_0$.

le potentiel devient infiniment répulsif, la fonction adiabatique tend vers son énergie adiabatique quand $\omega \rightarrow 0$ ou $\pi/3$. On a donc sur ces graphes une information supplémentaire sur les énergies adiabatiques. Les fonctions d'onde sont normalisées arbitrairement ici pour que l'on puisse les voir dans le potentiel angulaire et de façon à ce qu'elles ne se chevauchent pas.

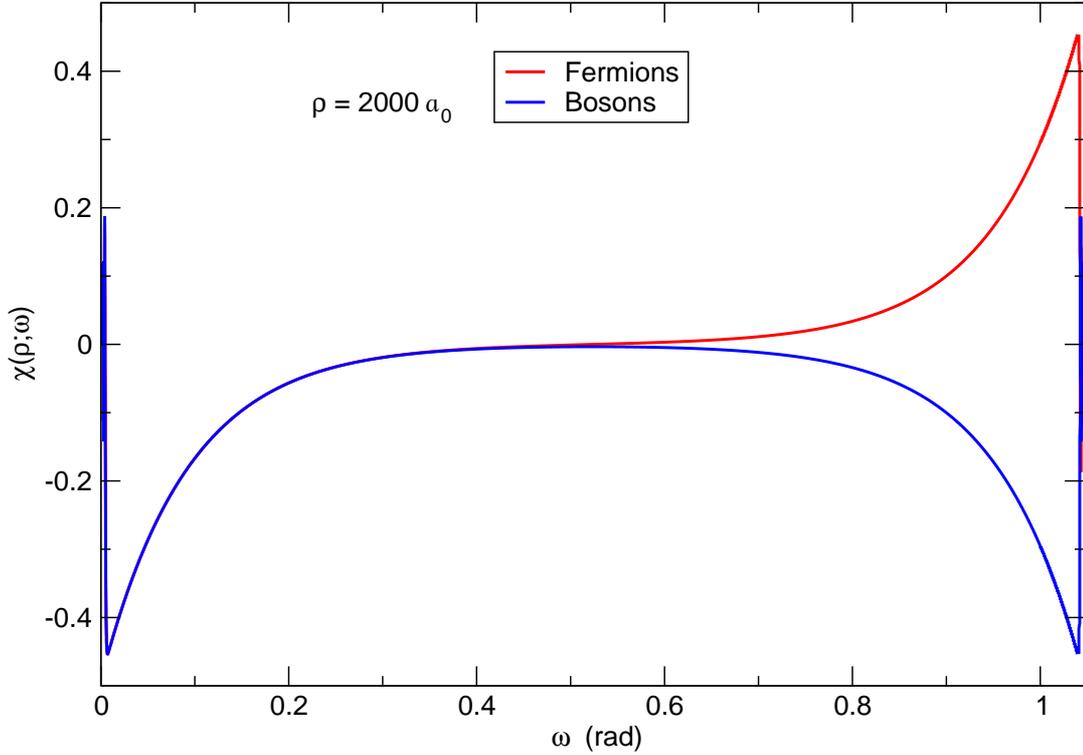


FIG. 10.9 – Fonction adiabatique tendant vers la fonction du dernier niveau rotationnel, $\rho = 2000 a_0$, $\alpha = 200 a_0$, $a_{a-a} = 211 a_0$.

Pour $\rho = 10 a_0$, on a un puits simple en fonction de ω . Les fonctions sont centrées par rapport à l'axe de symétrie $\omega = \pi/6$. Les énergies adiabatiques correspondantes sont positives (voir zone répulsive du potentiel angulaire). On est donc bien dans la partie répulsive à courte distance des énergies adiabatiques. Toutes les courbes ont même allure, elles correspondent toutes à des configurations du trimère ABC , car il n'y a pas encore de séparation atome-molécule. La configuration actuelle du trimère ABC corrélera pour des rayons hypersphériques plus grands vers les deux configurations du dimère BC et AB (ou également vers la configuration du double continuum $A + B + C$). En quelque sorte, ces fonctions adiabatiques, correspondant au trimère, contiennent les noeuds des deux futures diatomiques. Ainsi, il y a deux fois plus de noeuds dans la fonction de chaque état adiabatique que dans la fonction d'onde d'une diatomique. Comparés aux bosons et pour le même état adiabatique, les fermions ont un noeud supplémentaire en $\omega = \pi/6$ qui provient de l'antisymétrisation des fonctions.

Pour $\rho = 15 a_0$, on se retrouve avec un potentiel angulaire qui présente un double puits autour de $\omega = \pi/6$. On commence à percevoir la séparation atome-molécule du moins pour les premiers niveaux. Ces fonctions adiabatiques vont avoir de plus en plus le caractère de la diatomique. Pour les autres niveaux, ils vont obtenir, soit le caractère des niveaux restants des diatomiques, soit le caractère du double continuum atome-atome-atome. On observe toujours le caractère symétrique pour les bosons et antisymétrique pour les fermions. Si on compare cependant les deux premiers états pour les bosons et les fermions dans les puits du potentiel, ils semblent être presque identiques. Ainsi, les premiers états deviennent pratiquement indépendants du caractère bosonique ou fermionique des atomes. On tend bien vers les fonctions d'onde vibrationnelles de Morse de la diatomique. On peut également s'en convaincre facilement en comparant les énergies adiabatiques du système bosonique et fermionique. Pour les deux premiers états, les énergies sont pratiquement les mêmes. Il n'y a donc déjà presque plus de différence boson/fermion pour ces niveaux. Pour les autres niveaux, les énergies ne sont pas les mêmes et la différence existe toujours.

Pour $\rho = 30 a_0$, la séparation atome-molécule est très nette, et on obtient les 6 états vibrationnels de Morse $v = [0 - 5]$ que l'on attendait. Il n'y a plus de différence boson/fermion pour les 5 premiers états, ni pour le 6^{ème} pour $\alpha = 3 a_0$. Cependant cette différence persiste pour le 6^{ème} état pour $\alpha = 200 a_0$.

Pour $\rho = 100 a_0$, on a reporté sur la figure 10.8 la fonction adiabatique du 6^{ème} état ($v = 5$) pour $\alpha = 3 a_0$ et $\alpha = 200 a_0$, pour les systèmes bosonique et fermionique. Pour $\alpha = 3 a_0$, les deux courbes se chevauchent pour la partie $\omega = [0, \pi/6]$ et sont symétriques par rapport à l'axe des abscisses dans la partie $\omega = [\pi/6, \pi/3]$. En fait, la quantité physique est le carré de la fonction adiabatique et donc les deux fonctions correspondant aux fermions et aux bosons sont les mêmes. C'était déjà pratiquement le cas pour $\rho = 30 a_0$. Les fonctions sont maintenant les mêmes, et donc les énergies adiabatiques aussi. Il n'y a plus de différences entre bosons et fermions. Par contre, pour $\alpha = 200 a_0$, bien qu'elles se superposent presque dans la zone du double puits, elles diffèrent dans la zone hors puits. La différenciation est toujours existante pour le dernier niveau vibrationnel; les énergies sont encore très différentes. Pour les autres niveaux, les énergies sont les mêmes; il n'y a plus de différences.

Il faut aller jusqu'à $\rho = 2000 a_0$, afin qu'il n'y ait plus de différence boson/fermion pour $\alpha = 200 a_0$ pour le dernier niveau vibrationnel. On voit sur la figure 10.9 que les deux fonctions se superposent enfin. Donc, plus α est grand, plus il faudra aller loin pour réaliser le matching, ce qui rend plus difficile le calcul numérique.

10.2.4 Couplages non-adiabatiques et diabatiques

On a reporté les éléments de couplage non-adiabatiques $P_{kk'}(\rho)$ et $Q_{kk'}(\rho)$ sur la figure 10.10 pour $\alpha = 3 a_0$ et $\alpha = 200 a_0$. A grand rayon hypersphérique, les cou-

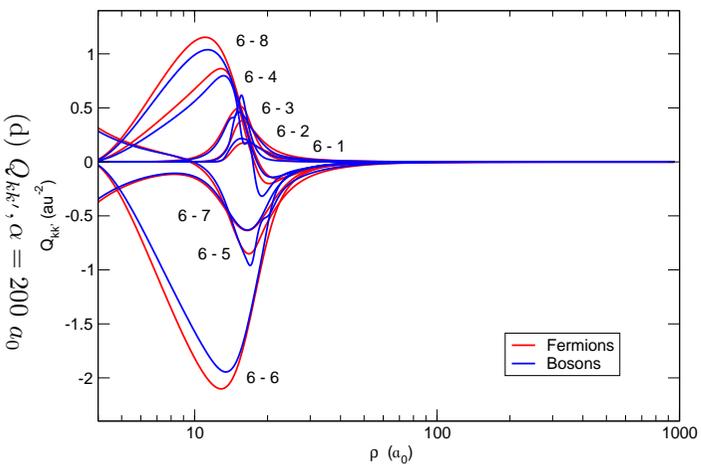
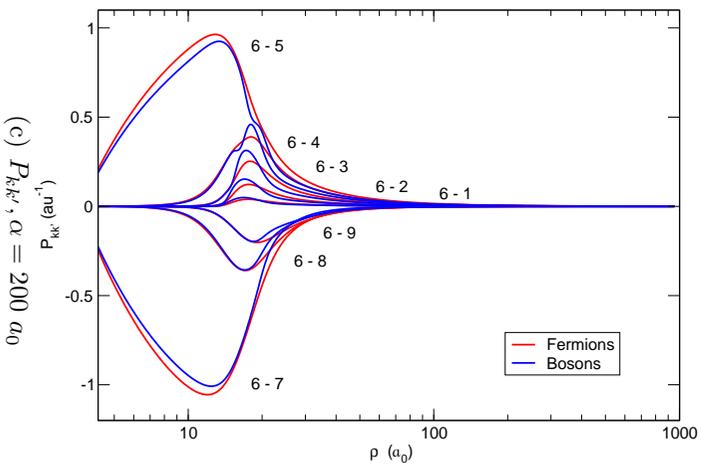
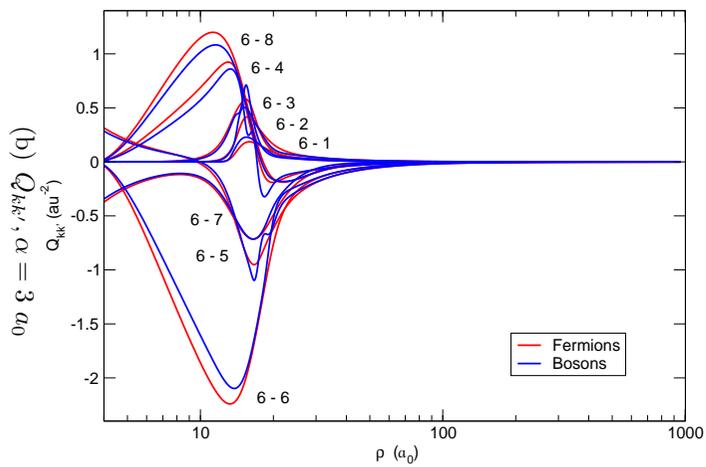
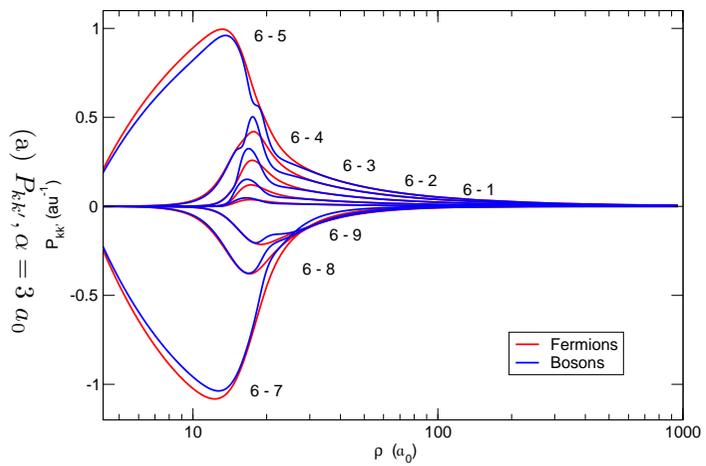


FIG. 10.10 – Couplages non-adiabatiques $P_{kk'}$ et $Q_{kk'}$.

pages $P_{kk'}(\rho)$ tendent en $1/\rho$ pour les éléments $P_{61}(\rho)$ à $P_{65}(\rho)$. Il existe bien une différence entre bosons et fermions, mais elle est très petite.

Les couplages diabatiques $\mathcal{H}_{kk'}$ sont reportés sur la figure 10.11, pour des secteurs de même taille ($0.1 a_0$). La région où ces couplages se produisent de manière significative s'étend de $\rho = 0 a_0$ à $100 a_0$. Au-delà, ils sont négligeables.

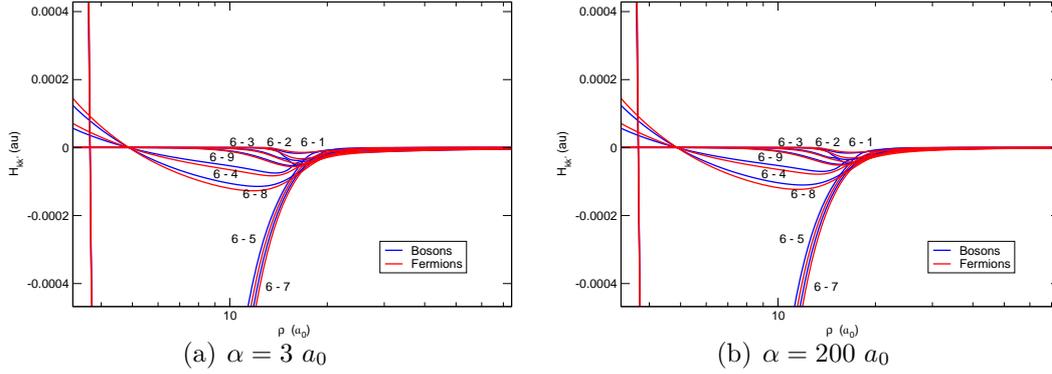


FIG. 10.11 – Couplages diabatiques $\mathcal{H}_{kk'}$.

10.2.5 Discussion qualitative

Ce qui nous intéresse c'est le comportement de la courbe d'énergie adiabatique se corrélant au dernier niveau vibrationnel de la diatomique. On peut réécrire le système d'équations différentielles couplées (10.10) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \varepsilon_{k'}(\rho) - \frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{Q_{k'k'}(\rho)}{2\mu} - E \right] F_{k'v}(\rho) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{k'' \neq k'} \left[2P_{k'k''}(\rho) \frac{dF_{k''v}(\rho)}{d\rho} + Q_{k'k''}(\rho) F_{k''v}(\rho) \right] = 0.$$

Le terme :

$$V_{eff} = \varepsilon_{k'} - \frac{\hbar^2}{8\mu\rho^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{Q_{k'k'}(\rho)}{2\mu}$$

agit comme un *potentiel effectif* au mouvement hyperradial, alors que les éléments $P_{k'k''}(\rho)$ et $Q_{k'k''}(\rho)$ sont les termes de *couplages* responsable des transitions vibrationnelles que la diatomique peut subir lors de la collision. Rien qu'en regardant ce potentiel effectif V_{eff} et connaissant la région où les couplages se produisent, on pourra décrire de manière qualitative ce qui se passe.

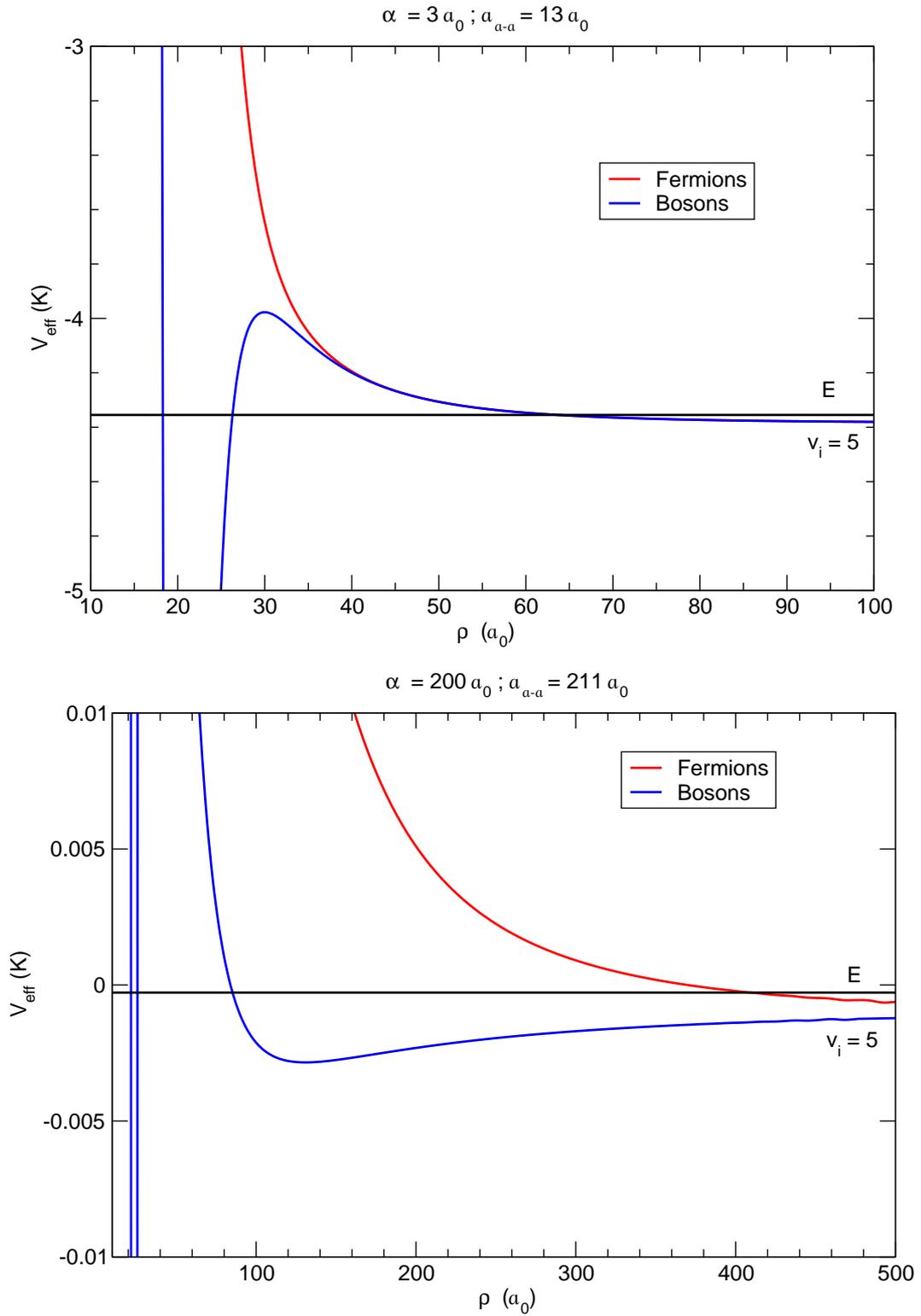


FIG. 10.12 – Potentiel effectif $V_{eff}^{B,F}$ de la courbe tendant vers le dernier niveau vibrationnel de la molécule pour $\alpha = 3 a_0$ et $\alpha = 200 a_0$.

$$\alpha = 3 a_0$$

Pour $\alpha = 3 a_0$ ($a_{a-a} = 13 a_0$), les potentiels effectifs bosoniques et fermioniques présentent des comportements différents. Pour les fermions, le potentiel effectif est toujours répulsif, alors que pour les bosons il présente une barrière de hauteur finie ($\simeq 0.4$ K). Si on part d'une diatomique dans le dernier niveau vibrationnel $v_i = 5$ à grand rayon hypersphérique, on lui ajoute l'énergie de collision (1 mK dans notre cas) pour obtenir l'énergie totale qui se conserve tout au long du processus. Lorsque le rayon hypersphérique diminue, les trois atomes se rapprochent les uns des autres et atteignent la zone où les couplages se produisent. Après la collision, la diatomique peut avoir changé d'état vibrationnel. Des collisions inélastiques peuvent donc se produire dans ce cas, et le processus de formation des molécules ultra-froides par résonance de Feshbach va être inefficace.

$$\alpha = 200 a_0$$

Pour $\alpha = 200 a_0$ ($a_{a-a} = 211 a_0$), les potentiels effectifs présentent les mêmes comportement que pour $\alpha = 3 a_0$, c'est-à-dire une barrière répulsive pour les fermions et une barrière de hauteur finie ($\simeq 0.2$ K) pour les bosons. La barrière répulsive pour les fermions commence cependant à un rayon hypersphérique plus grand. Ceci va empêcher les trois atomes de s'approcher de la région où les couplages se produisent. Après la collision, la diatomique va rester dans le même état vibrationnel. Il y a donc *suppression des collisions inélastiques* et le processus de formation des molécules ultra-froides par résonance de Feshbach va être efficace. Ceci est compatible avec le principe d'exclusion de Pauli, qui empêche deux fermions de s'approcher, car ils ne peuvent pas être dans le même état quantique au même endroit. Pour les bosons, la zone où les couplages se produisent est atteinte et des collisions inélastiques peuvent se produire. On est dans le même cas de figure que pour $\alpha = 3 a_0$.

On peut également obtenir les conclusions précédentes si on raisonne de manière simple et imagée. Lorsque la longueur de diffusion atome-atome est petite et positive ou négative, l'extension spatiale du dernier niveau vibrationnel de la diatomique est petite. Les deux atomes sont proches l'un de l'autre. Quand un troisième atome collisionnel arrive, il perçoit une diatomique plus que deux atomes séparés. Une collision peut donc se produire aussi bien pour un système composé d'atomes bosoniques que fermioniques. Lorsque la longueur de diffusion atome-atome est grande et positive, l'extension spatiale du dernier niveau vibrationnel de la diatomique devient énorme. Les deux atomes sont très éloignés l'un de l'autre, voire séparés. Quand le troisième atome arrive, il voit deux atomes séparés plus qu'une diatomique. Il n'y a plus de collision atome-diatome, mais des collisions atome-atome. C'est alors que le principe d'exclusion de Pauli intervient. Pour un système bosonique, une collision atome-atome est possible, pouvant modifier l'état de la diatomique, alors que pour un système fermionique, une collision atome-atome est impossible. L'état de la diatomique ne sera pas modifié.

10.2.6 Modèle analytique

On peut expliquer la différence dans les courbes d'énergie adiabatique entre bosons et fermions par un raisonnement analytique. Tout provient de leur comportement autour de $\omega = \pi/6$. Lorsque le potentiel est nul autour de $\omega = \pi/6$, on a l'équation aux valeurs propres suivante pour l'état corrélant au dernier niveau vibrationnel de la diatomique :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} \right\} \chi^{B,F}(\rho; \omega) = \varepsilon^{B,F}(\rho) \chi^{B,F}(\rho; \omega). \quad (10.17)$$

Si $\varepsilon^{B,F}(\rho) < 0$, les comportements des fonctions adiabatiques bosonique et fermionique sont :

$$\chi_k^B(\rho; \omega) = N^B \cosh(\kappa^B \rho (\omega - \frac{\pi}{6})) \quad \chi_k^F(\rho; \omega) = N^F \sinh(\kappa^F \rho (\omega - \frac{\pi}{6})).$$

κ^B et κ^F sont positifs et sont reliés aux énergies adiabatiques $\varepsilon^B(\rho)$ et $\varepsilon^F(\rho)$ par :

$$\kappa^{B,F} = \frac{\sqrt{2\mu|\varepsilon^{B,F}(\rho)|}}{\hbar} \quad \varepsilon^{B,F}(\rho) = -\hbar^2(\kappa^{B,F})^2/2\mu.$$

La dérivée logarithmique par rapport à $\rho\omega$ vaut :

$$Z^B = \kappa^B \frac{\sinh(\kappa^B \rho (\omega - \frac{\pi}{6}))}{\cosh(\kappa^B \rho (\omega - \frac{\pi}{6}))} = \kappa^B \tanh(\kappa^B \rho (\omega - \frac{\pi}{6}))$$

$$Z^F = \kappa^F \frac{\cosh(\kappa^F \rho (\omega - \frac{\pi}{6}))}{\sinh(\kappa^F \rho (\omega - \frac{\pi}{6}))} = \kappa^F \coth(\kappa^F \rho (\omega - \frac{\pi}{6})).$$

La fonction d'onde pour le dernier niveau vibrationnel est en $e^{-(r-r_0)/\alpha} = e^{-(\tilde{r}-\tilde{r}_0)/\tilde{\alpha}}$ où $\tilde{r}_0 = r_0/d$ est la portée du potentiel *pondérée* (d étant le facteur de pondération) et $\tilde{\alpha}$ est le paramètre α *pondéré* :

$$\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{d} \quad \tilde{\alpha}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{a-a}d^2\varepsilon_v} = -\frac{\hbar^2}{2\mu \varepsilon_v}.$$

Si on se place à $\rho \gg \tilde{r}_0$ et tel que $\rho \simeq \tilde{R}$ et $\rho\omega \simeq \tilde{r}$, la dérivée logarithmique par rapport à $\rho\omega \simeq \tilde{r}$ vaut $-1/\tilde{\alpha}$ pour le dernier niveau vibrationnel. On suppose qu'elle est évaluée en $\rho\omega_m = \text{constante} \simeq \tilde{r} = \tilde{r}_m$ (m pour matching). Le raccordement des deux en $\rho\omega_m = \tilde{r}_m$ donne pour $\varepsilon^{B,F}(\rho) < 0$:

$$\kappa^B \tanh(\kappa^B \rho (\omega_m - \frac{\pi}{6})) = -\frac{1}{\tilde{\alpha}} \quad \kappa^F \coth(\kappa^F \rho (\omega_m - \frac{\pi}{6})) = -\frac{1}{\tilde{\alpha}}. \quad (10.18)$$

Equation graphique Pour trouver les valeurs de $\varepsilon^{B,F}(\rho)$ il faut résoudre les équations (10.18) graphiquement. Si on les modifie légèrement, on a pour $\varepsilon^{B,F}(\rho) < 0$:

$$x^B \tanh x^B = y \quad x^F \coth x^F = y \quad (10.19)$$

où l'on a posé :

$$\begin{aligned} x^B &= \kappa^B \rho \left(\omega_m - \frac{\pi}{6} \right) & x^F &= \kappa^F \rho \left(\omega_m - \frac{\pi}{6} \right) & y &= -\frac{\rho \left(\omega_m - \frac{\pi}{6} \right)}{\tilde{\alpha}} \\ &= \kappa^B \left(\tilde{r}_m - \rho \frac{\pi}{6} \right) & &= \kappa^F \left(\tilde{r}_m - \rho \frac{\pi}{6} \right) & &= -\frac{\left(\tilde{r}_m - \rho \frac{\pi}{6} \right)}{\tilde{\alpha}}. \end{aligned}$$

Comme $(\tilde{r}_m - \rho \frac{\pi}{6}) < 0$ et $\kappa^{B,F} > 0$, on s'intéresse à $x^{B,F} < 0$. Notons que $y > 0$.

Energies adiabatiques asymptotiques Quand ρ est grand, $x^{B,F}$ est grand et (10.19) devient :

$$x^B \tanh x^B \rightarrow |x^B| \quad x^F \coth x^F \rightarrow |x^F|$$

d'où $x^B = x^F = -y$ (car x^B, x^F cherchés sont négatifs et $y > 0$) et donc :

$$\kappa^{B,F} = \frac{1}{\tilde{\alpha}} \quad \varepsilon^{B,F}(\rho) \rightarrow \varepsilon_v = -\frac{\hbar^2}{2\mu\tilde{\alpha}^2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{a-a}\alpha^2}.$$

On retrouve la formule (10.15) : bosons et fermions sont indifférenciés.

Energies adiabatiques proches de zéro On peut trouver les comportements des courbes toujours pour $\rho \gg \tilde{r}_0$ mais lorsque $\varepsilon^{B,F}(\rho) \rightarrow 0$, c'est-à-dire quand $x^{B,F} \rightarrow 0$.

Quand $\varepsilon^{B,F}(\rho) < 0$, l'équation (10.19) devient :

$$y = x^B \frac{x^B}{1 + (x^B)^2/2} = \frac{(x^B)^2}{1 + (x^B)^2/2} \quad y = x^F \frac{1 + (x^F)^2/2}{x^F} = 1 + (x^F)^2/2.$$

D'où :

$$x^B = -\sqrt{\frac{y}{1 - y/2}} \quad x^F = -\sqrt{2(y - 1)}.$$

On trouve ensuite :

$$\kappa^B = -\sqrt{\frac{-\frac{\tilde{r}_m - \rho\pi/6}{\tilde{\alpha}}}{1 + \frac{\tilde{r}_m - \rho\pi/6}{2\tilde{\alpha}}}} \frac{1}{\tilde{r}_m - \rho\pi/6} \quad \kappa^F = -\sqrt{2 \left(-\frac{\tilde{r}_m - \rho\pi/6}{\tilde{\alpha}} - 1 \right)} \frac{1}{\tilde{r}_m - \rho\pi/6}.$$

et en développant, on obtient pour les bosons :

$$\varepsilon^B(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2\mu[\tilde{\alpha}(\tilde{r}_m - \rho\pi/6) + \frac{1}{2}(\tilde{r}_m - \rho\pi/6)^2]} \quad (10.20)$$

puis pour les fermions :

$$\varepsilon^F(\rho) = \frac{2\hbar^2}{2\mu\tilde{\alpha}(\tilde{r}_m - \rho\pi/6)} + \frac{2\hbar^2}{2\mu(\tilde{r}_m - \rho\pi/6)^2}. \quad (10.21)$$

On peut obtenir une estimation analytique du point tournant ρ^* pour les fermions en annulant $\varepsilon^F(\rho) = 0$ (on ne peut pas annuler $\varepsilon^B(\rho)$ pour les bosons) :

$$\begin{aligned}\rho^* &= \frac{6}{\pi} (\tilde{r}_m + \tilde{\alpha}) = \frac{6}{\pi d} (r_m + \alpha) \\ &= \frac{2^{1/2} 3^{5/4}}{\pi} (r_m + \alpha) \\ &\simeq 1.777 (r_m + \alpha).\end{aligned}\tag{10.22}$$

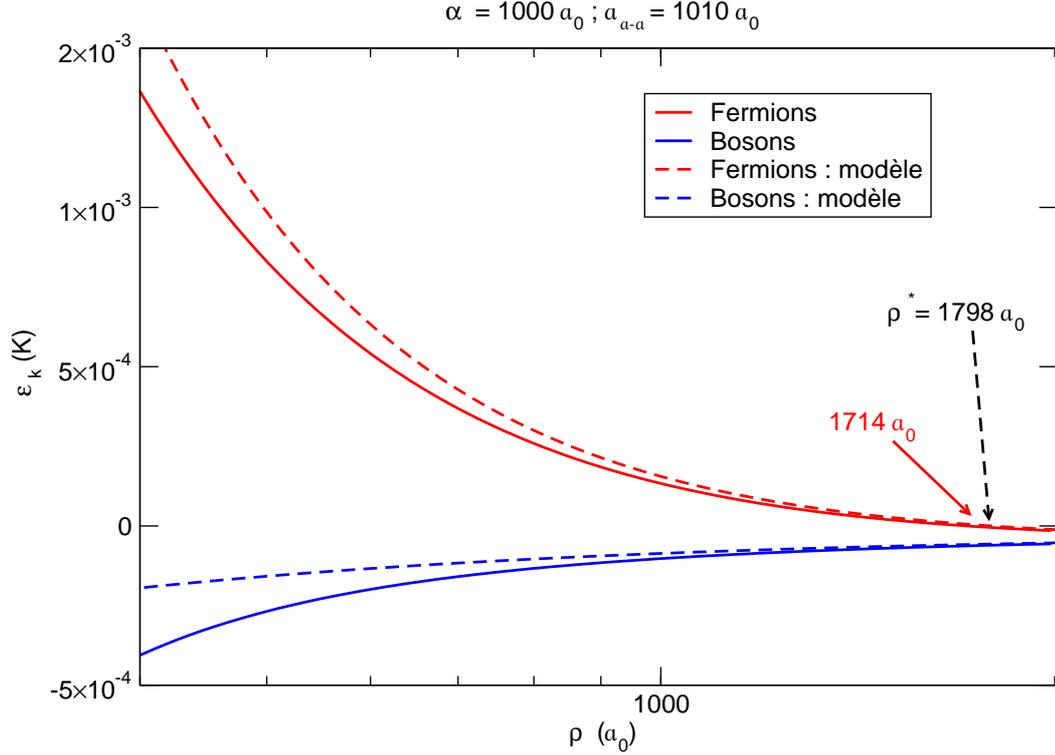


FIG. 10.13 – Comparaison entre le calcul numérique (trait plein) et la modélisation analytique (trait discontinu).

Lorsque l'on résout (10.19) graphiquement avec des paramètres identiques au problème étudié ($m = 8000 au$, $r_0 = 6 a_0$, $r_m = 2 r_0 = 12 a_0$), on obtient les résultats reportés sur la figure 10.13, montrant les modélisations analytiques comparées aux résultats numériques pour $\alpha = 1000 a_0$ ($a_{a-a} = 1010 a_0$). La modélisation analytique s'approche du calcul numérique à grand rayon hypersphérique. Le point tournant estimé est à $1798 a_0$ pour les fermions alors qu'il se trouve en réalité à $1714 a_0$, ce qui donne une différence de seulement 5 %.

10.2.7 Arguments quantitatifs

Nous avons réalisé un calcul de dynamique en fonction de la longueur de diffusion atome-atome pour ce système. Nous nous placerons à une énergie de collision $E_{coll} =$

1 mK. A cette énergie, nous avons vérifié que nous étions dans le régime de Wigner (si on procède à un calcul de dynamique à $E_{coll} = 1 \mu\text{K}$, nous obtenons le même taux inélastique qu'à $E_{coll} = 1 \text{ mK}$). Nous avons obtenus les matrices \mathbb{K} , \mathbb{S} et \mathbb{T} pour des valeurs de α comprises entre $1.001 a_0$ et $5 a_0$, ce qui correspond à des valeurs de a_{a-a} comprises entre $-989 a_0$ et $15 a_0$. Nous avons regardé la convergence pour $\alpha = 5 a_0$. Nous avons propagé la matrice \mathbb{Z} jusqu'à $\rho_m = 100 a_0$. Nous avons bien vérifié qu'à des distances $\rho_m = 150 a_0$ et $200 a_0$, on obtenait les mêmes résultats. Pour la DVR, nous avons utilisé $n_p = 400$ points de Gauss-Legendre compris entre $\omega = [0, \pi/3]$, ce qui correspond en fait à $n_p/2 = 200$ points entre $\omega = [0, \pi/6]$. Le nombre de secteurs choisis est $n_s = 4000$. Le critère de convergence choisi est une convergence à au moins deux chiffres significatifs. Nous avons utilisé les mêmes critères pour des paramètres α inférieurs sachant qu'il est plus difficile de faire converger les α grands que les α petits.

Taux de collision

Nous avons obtenu des taux de collision pour a_{a-a} compris entre $-989 a_0$ et $15 a_0$. Au-delà, il faudrait utiliser plus de secteurs pour converger les taux.

Longueur de diffusion atome-atome négative Les taux de collision en fonction de la longueur de diffusion a_{a-a} négative sont présentés sur la figure 10.14 pour une énergie de collision fixée à 1 mK. Nous avons vérifié que nous étions dans le régime de Wigner, car pour des énergies de collision plus basses, on trouve le même taux inélastique. Il faut donc comparer les taux à la longueur de diffusion positive en prenant comme référence ceux à longueur de diffusion négative.

Pour les bosons, les taux élastiques et inélastiques sont du même ordre pour $v_i = 4$ et 5 . L'inélastique est légèrement supérieur à l'élastique pour $v_i = 4$, alors que c'est le contraire pour $v_i = 5$. Les taux n'évoluent pas avec a_{a-a} dans cette zone-là. Lorsque a_{a-a} s'approche de zéro, ils commencent à varier.

Pour les fermions, les taux inélastiques sont très bas comparés aux taux élastiques. Ceci est dû au fait que nous utilisons un modèle colinéaire. On ne peut donc pas les comparer avec les taux caractéristiques obtenus avec le formalisme exact à 3D. Dans le cas de ce dernier, toutes les approches de l'atome collisionnel sont possibles, ce qui n'est pas le cas dans le modèle colinéaire qui est beaucoup plus strict, surtout pour les fermions. Là encore, il n'y a pas d'évolution avec la longueur de diffusion.

On a présenté sur la figure 10.15 l'évolution des taux en fonction de v_i pour une longueur de diffusion négative $a_{a-a} = -89 a_0$ ($\alpha = 1.01 a_0$). On voit bien que les taux inélastiques sont plus bas que les taux élastiques dans presque tous les cas. Il faut bien penser qu'il n'y a pas de structure rotationnelle ici, on a uniquement la structure vibrationnelle. Les niveaux énergétiques sont donc plus éloignés que dans le cas 3D (car les niveaux rotationnels sont beaucoup plus rapprochés que les niveaux vibrationnels). On a également peu de niveaux de la diatomique, donc peu

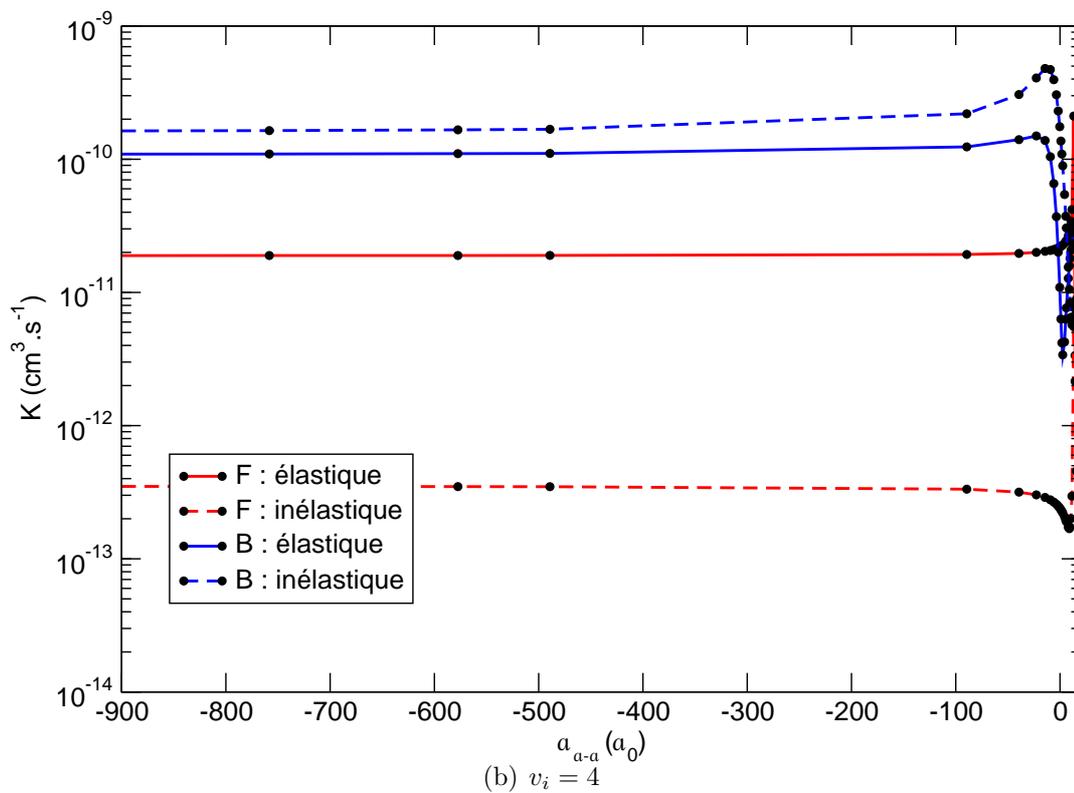
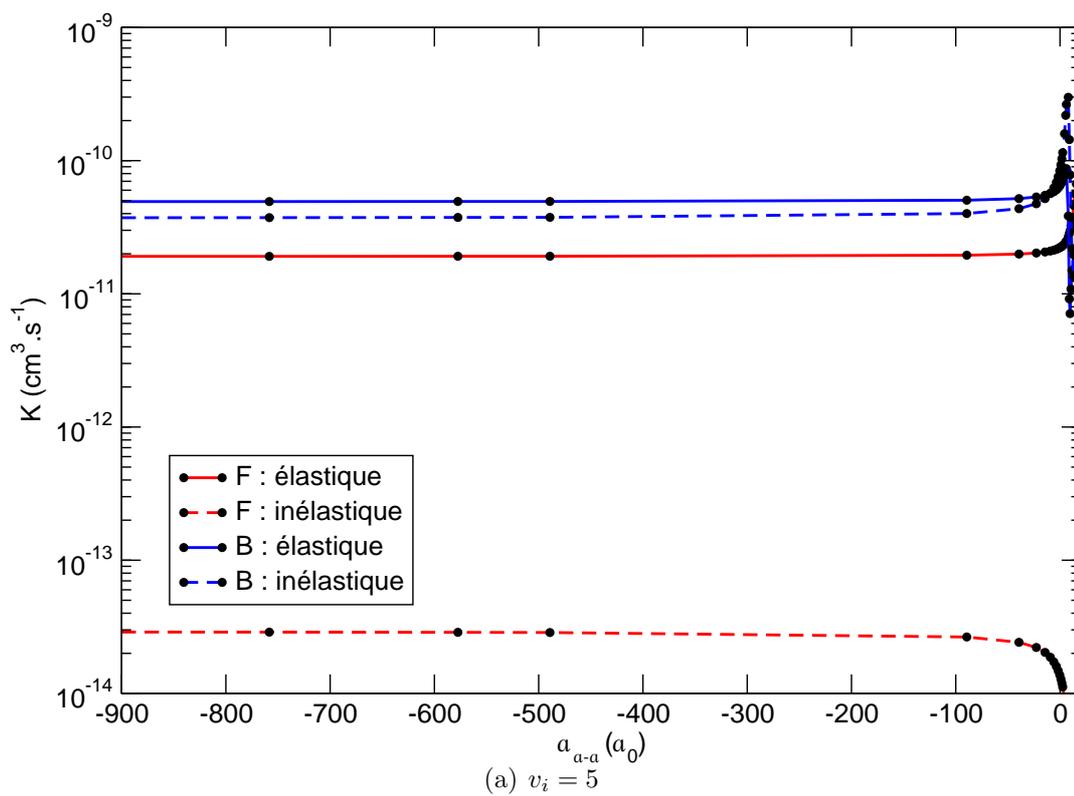


FIG. 10.14 – Taux de collision en fonction de la longueur de diffusion atome-atome. Vue d'ensemble.

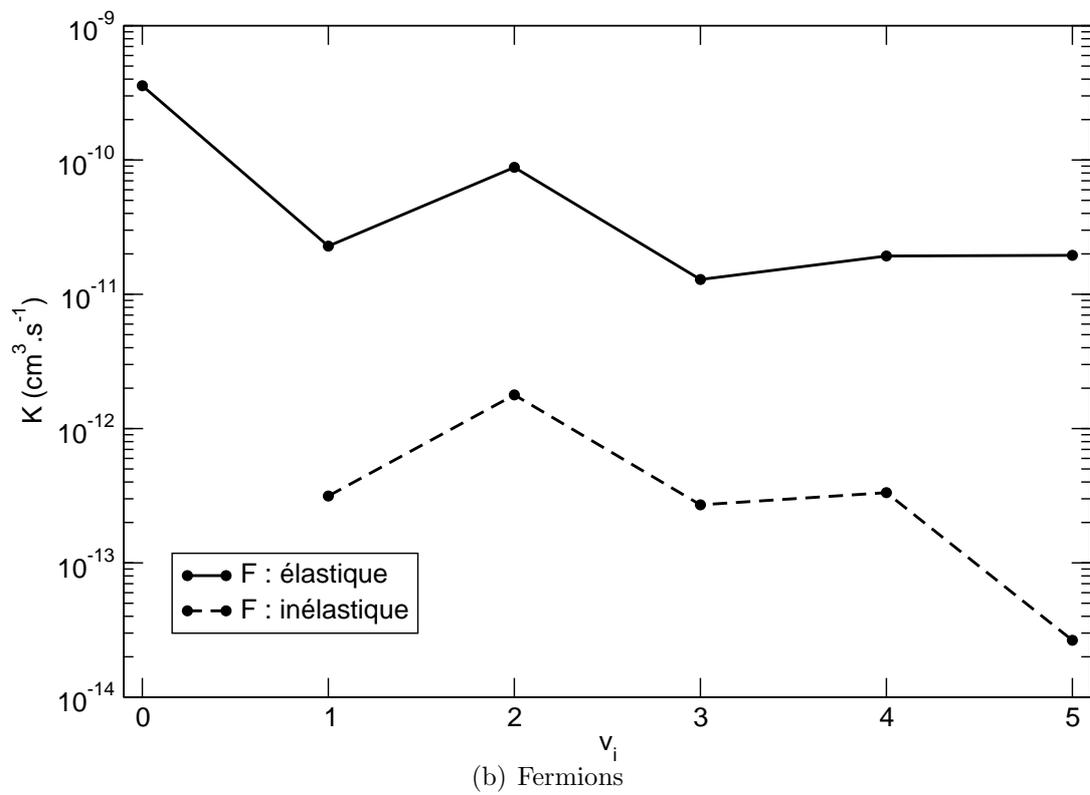
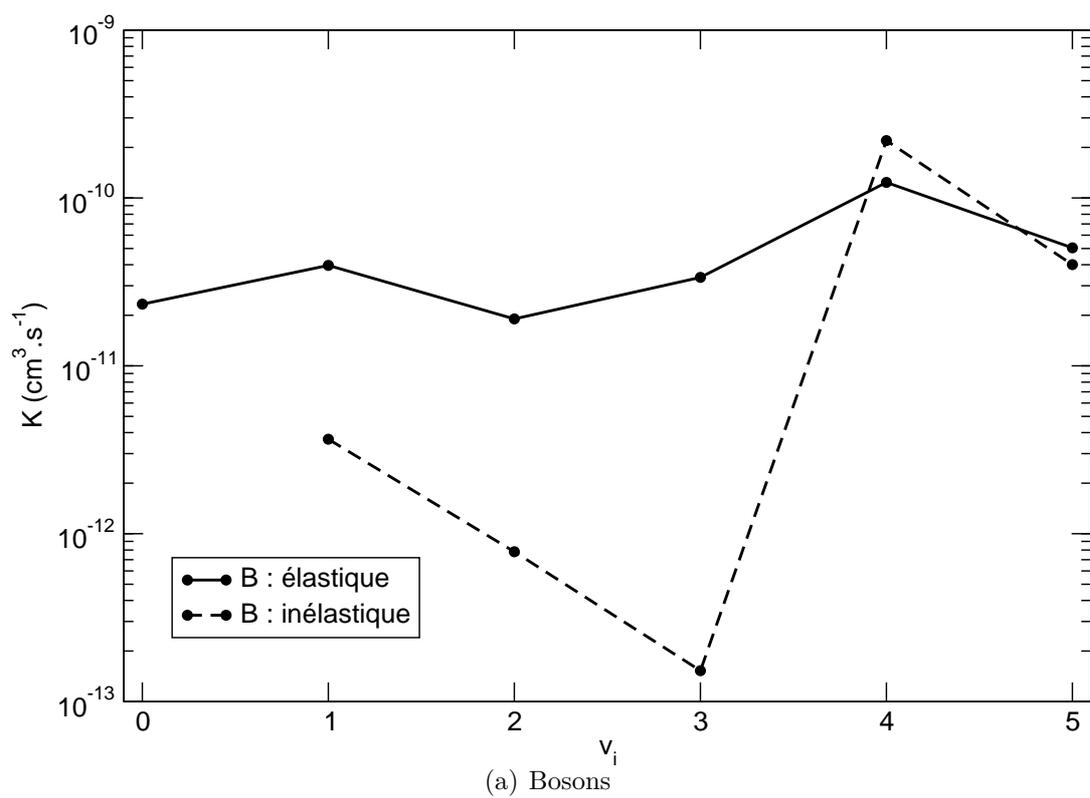


FIG. 10.15 – Taux de collision en fonction de v_i pour $\alpha = 1.01 a_0$, $a_{a-a} = -89 a_0$.

de niveaux possibles de relaxation. Il est donc plus difficile d'avoir des processus inélastiques dans ce cas-là, ce qui explique les faibles taux inélastiques rencontrés. Pour les fermions, il est intéressant de signaler que le rapport $\tau = K^{el}/K^{in}$ semble être constant pour $v_i = [0, 4]$ et il augmente pour $v_i = 5$. Il faut donc regarder l'évolution de ce rapport τ en fonction de la longueur de diffusion. On remarque que, comme pour dans le cas du formalisme exact en 3D pour Li_3 et Na_3 , on observe la déplétion caractéristique des taux inélastiques pour le dernier niveau vibrationnel initial de la diatomique et aussi bien pour les bosons que pour les fermions.

Longueur de diffusion atome-atome positive La figure 10.16 présente les taux de collision quand a_{a-a} est positif.

Pour les bosons, lorsque que a_{a-a} augmente, les taux élastiques et inélastiques restent encore du même ordre de grandeur pour le dernier niveau vibrationnel. Ils ont cependant diminué, comparés au cas où la longueur de diffusion est négative. Nous avons des résultats similaires pour l'avant dernier vibrationnel. Il n'y a donc pas de suppression des collisions inélastiques.

Pour les fermions, pour le dernier niveau vibrationnel, bien que l'on parte de taux inélastiques très bas, ils diminuent encore plus quand la longueur de diffusion augmente. Les taux élastiques eux augmentent. On obtient donc un début de suppression des effets inélastiques, contrairement aux bosons. Si on compare avec l'avant dernier niveau vibrationnel, les taux inélastiques diminuent très légèrement, mais ensuite augmentent pendant que les taux élastiques diminuent. A un moment donné, les taux inélastiques peuvent être du même ordre de grandeur que les taux élastiques. Il n'y a donc pas de suppression. Il faudrait obtenir les taux pour des longueurs de diffusion plus grande pour pouvoir confirmer ces observations.

On observe des formes correspondant à des résonances sur ces deux figures. Elles sont probablement dues à des états virtuels, comme dans l'étude de la sensibilité du terme à trois corps [77]. Ici ce serait une étude de sensibilité par rapport aux termes à deux corps, car il n'y a pas de terme à trois corps.

Longueur de diffusion atome-diatome

On peut estimer le comportement du module de la longueur de diffusion atome-diatome *pondérée* $\tilde{a}_{a-d} = a_{a-d}/d$ quand $\alpha \rightarrow a_{a-a}$ et $a_{a-a} \gg r_m$ (c'est-à-dire quand a_{a-a} est très grand) :

$$|\tilde{a}_{a-d}| \simeq \rho^* \simeq 1.777 (r_m + a_{a-a}) \simeq 1.777 a_{a-a}, \quad (10.23)$$

pour les fermions car on peut considérer que la barrière répulsive agit en première approximation comme une barrière infinie *au point tournant* ρ^* quand l'énergie de collision est très petite. Si on considère que l'on a un problème à un seul canal (le canal élastique), ce qui est justifié pour les fermions, car il n'y a plus de processus inélastiques à grande longueur de diffusion, un tel potentiel donnerait une longueur

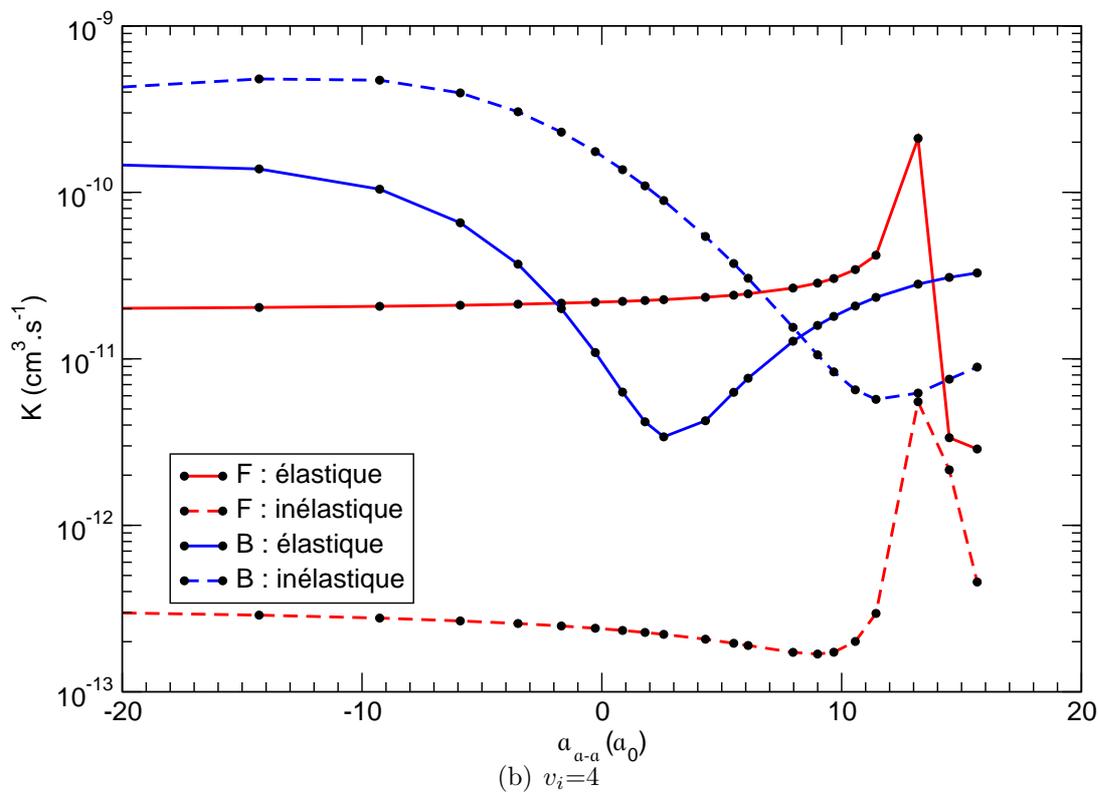
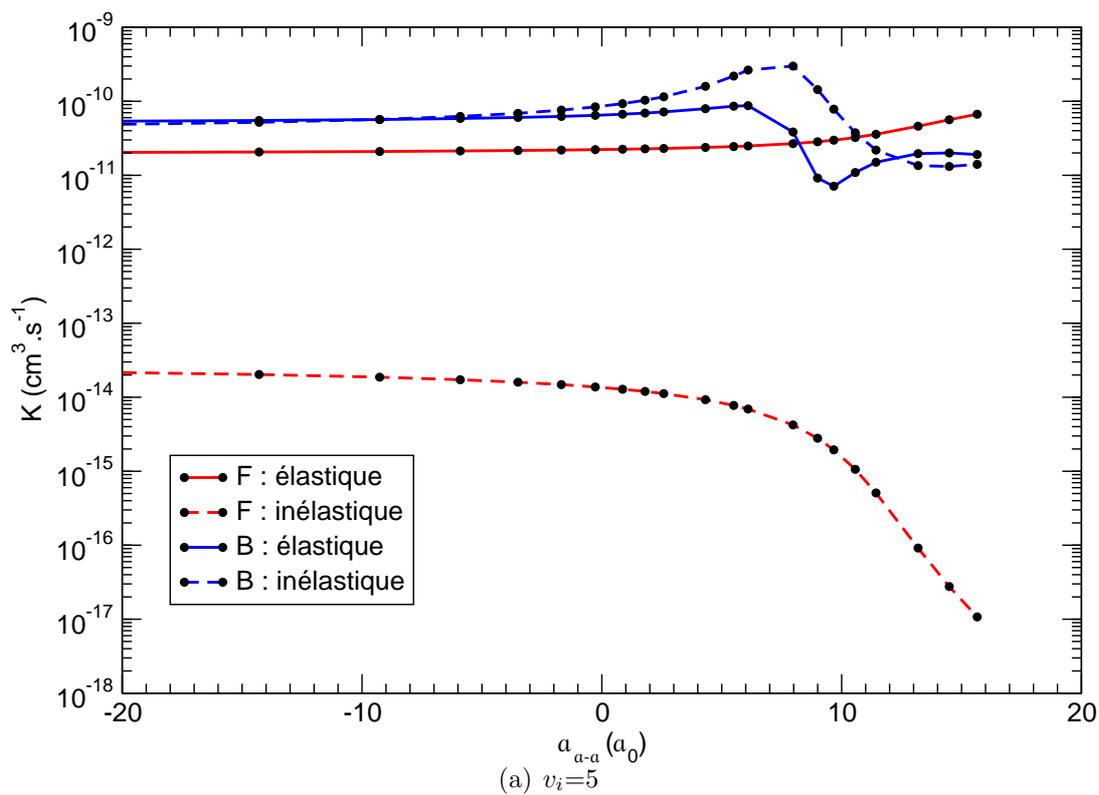


FIG. 10.16 – Taux de collision en fonction de la longueur de diffusion atome-atome.

de diffusion égale au point tournant. D'où la relation attendue en (10.23). Le module de la longueur de diffusion atome-diatome est donc donné par :

$$|a_{a-d}| \simeq \frac{6}{\pi} a_{a-a} \simeq 1.91 a_{a-a}. \quad (10.24)$$

On rappelle que cette formule n'est valable que lorsque a_{a-a} est très grand.

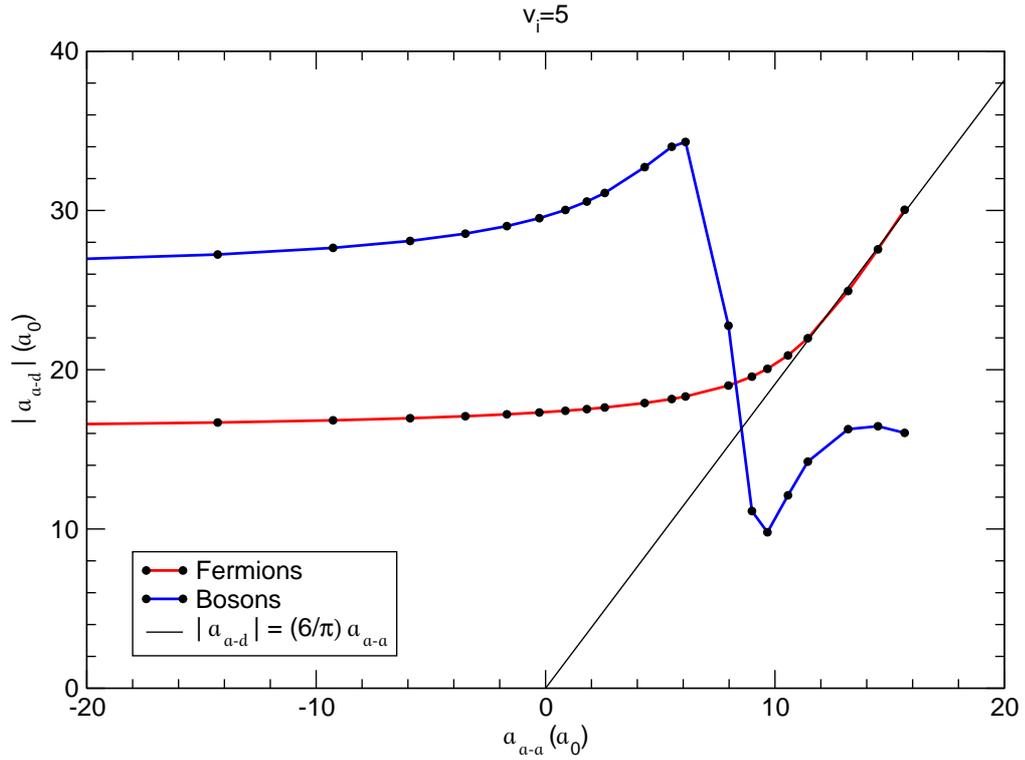


FIG. 10.17 – Module de la longueur de diffusion atome-diatome en fonction de longueur de diffusion atome-atome, issu du calcul numérique. On a reporté la relation linéaire estimée entre $|a_{a-d}|$ et a_{a-a} .

La figure 10.17 présente le module de la longueur de diffusion atome-diatome en fonction de la longueur de diffusion atome-atome. Pour les bosons, on a un comportement quelconque (on obtient un comportement similaire à la figure 5 de [77]) Pour les fermions, on obtient le comportement linéaire estimé en (10.24) quand la longueur de diffusion atome-atome est grande. On ne devrait pas s'attendre à ce comportement, car l'estimation de cette relation de proportionnalité n'est *a priori* valable que quand a_{a-a} est très grand (au moins $a_{a-a} \gg r_m$). Ce qui est étonnant, c'est que l'on obtient ce comportement, même pour des longueurs de diffusion de l'ordre de r_m ($= 2 r_0$).

Petrov et al. [81, 82] trouvent une relation entre $|a_{a-d}|$ et a_{a-a} :

$$|a_{a-d}| \simeq 1.2 a_{a-a}.$$

Ils utilisent un pseudo-potentiel de portée nulle ($r_0=0$). Dans cette approche, il n'existe qu'un seul état lié de la diatomique et donc pas de relaxation possible. Petrov et al. étudient cependant un processus de type $F + F'F$ où un des trois fermions est différent, ce qui n'est pas le cas ici où on étudie un processus de type $F + FF$ avec trois atomes identiques. Comme $6/\pi$ est un facteur *géométrique* (égal à l'inverse de la position du noeud de la fonction adiabatique fermionique pour trois atomes identiques), on peut s'attendre à ce qu'il soit différent pour une collision de type $F + F'F$ et que la relation (10.24) soit changée.

La formule (10.24) semble être également applicable au formalisme 3D, car le matching entre coordonnées de Delves–Fock et Jacobi pondérées (en 3D) est le même que celui que nous avons utilisé dans ce modèle colinéaire.

D'après nos résultats, même pour un potentiel de portée non nulle (mais pas trop grande), on obtient la relation de proportionnalité (10.24) à partir de longueurs de diffusion atome-atome pas trop grande ($a_{a-a} \simeq 13 a_0$ pour $r_m = 12 a_0$). Il semblerait qu'il y ait deux type de comportement de la longueur de diffusion atome-diatome lorsque la longueur de diffusion atome-atome (en valeur absolue) est grande pour un système composé d'atomes fermioniques. Lorsque a_{a-a} est grande et négative, a_{a-d} est constante et lorsque a_{a-a} est grande et positive, a_{a-d} est proportionnelle à a_{a-a} .

10.2.8 Etats d'Efimov

Très récemment, Kraemer et al. [50] ont réussi à observer des états d'Efimov pour des atomes *bosoniques* de césium. Ces états ont été prédits en 1970 [51, 52] par Efimov pour un système d'atomes bosoniques et lorsque la longueur de diffusion devient infinie. Les états d'Efimov sont des états du trimère très diffus qui à la limite de dissociation se sépare en trois atomes et non en un atome et une diatomique. Le modèle colinéaire peut donner une explication physique de ces états. Toutefois, ces états ne seront pas les véritables états d'Efimov, car nous sommes dans un modèle colinéaire. Mais l'explication physique reste la même.

Nous avons repris sur la figure 10.18 le potentiel effectif pour les bosons et les fermions lorsque $\alpha = 200 a_0$. Alors que le potentiel effectif des fermions est répulsif et empêche l'existence d'états triatomiques, celui des bosons est attractif et se comporte en $-1/\rho^2$. Ceci implique l'existence d'une infinité d'états triatomiques (linéaires dans notre cas) qui sont les états d'Efimov. En fait, ce sont des états quasi-liés, car ils peuvent se désexciter dans le simple continuum. Cependant, on peut les considérer comme des états relativement stables car plus la longueur de diffusion atome-atome est grande (et tend vers l'infini), plus le puits qui accueille les états d'Efimov sera très loin (à grands rayons hypersphériques) et moins il y aura de couplages avec les autres états. Pour observer ces états, on pourrait regarder ce qui se passe dans les sections efficaces et taux de collision lorsque l'énergie de collision coïncide avec un de ces états si on part d'une diatomique dans l'état $v_i = 4$ (avant dernier niveau vibrationnel) et lorsque la longueur de diffusion atome-atome est grande. On devrait

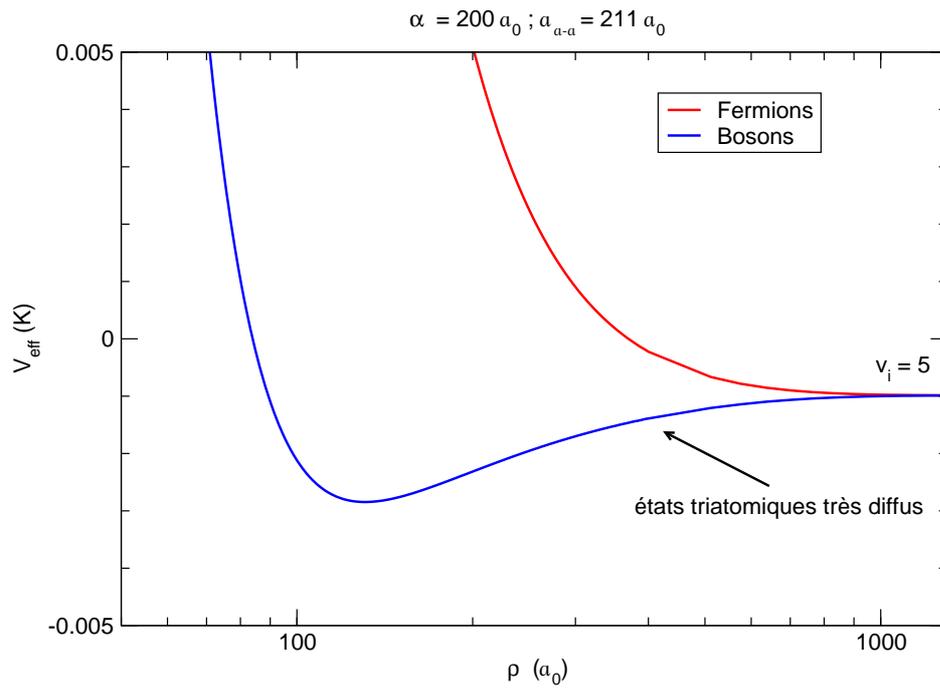


FIG. 10.18 – Energies adiabatiques lorsque $a_{a-a} = 211 a_0$. Equivalent linéaire des états d’Efimov.

observer une infinité de résonances quand α tend vers l’infini. Des travaux théoriques similaires sur les résonances d’Efimov pouvant se produire lors de collisions atome-diatome ont déjà été obtenus [86, 87, 88, 89, 90], caractérisant la présence de ces états à très grande longueur de diffusion.

Chapitre 11

Conclusion et perspectives

Nous avons étudié la dynamique atome-diatome de plusieurs systèmes à l'aide d'un formalisme quantique réactif indépendant du temps, basé sur les coordonnées hypersphériques.

Nous avons montré que dans le cas des systèmes alcalin-dialcalin $\text{Na} + \text{Na}_2$, $\text{K} + \text{K}_2$, $\text{Li} + \text{Li}_2$, les processus inélastiques dominent les processus élastiques à ultra-basse énergie, lorsque la longueur de diffusion n'est pas grande et positive, que ce soit pour des diatomiques dans des niveaux vibrationnels bas (Na_3 , K_3) ou hauts (Na_3 , Li_3) et que ce soit pour des systèmes bosoniques ou fermioniques. Ceci est défavorable au processus de formation des molécules ultra-froides, car d'après le principe de conservation de l'énergie lorsque la diatomique subit une relaxation rovibrationnelle lors d'une collision inélastique avec un atome, l'un des deux peut acquérir une certaine énergie cinétique suffisamment grande pour s'échapper du piège qui le confine. Ce type de collision provoque donc la perte des atomes et des molécules dans le piège. Dans le domaine d'énergie où plusieurs ondes partielles contribuent (quatre ou cinq), nous avons également remarqué que les grandeurs observables comme les sections efficaces et les taux de collision obtenus sont en accord semi-quantitatif avec le modèle classique de capture de Langevin. Ce n'est plus le cas dans le régime de Wigner où le caractère quantique intervient car cette fois une seule onde partielle est concernée.

Les conclusions précédentes s'appliquent lorsque la longueur de diffusion atome-atome est négative. Dans les expériences actuelles de formation de diatomiques ultra-froides et de condensats de Bose-Einstein moléculaires par une résonance de Feshbach, la longueur de diffusion atome-atome est grande et positive. Pour étudier la dynamique à grande longueur de diffusion, il est très difficile d'un point de vue numérique de calculer les fonctions et les énergies adiabatiques du niveau hypersphérique correspondant au niveau rovibrationnel de la diatomique le plus élevé. Comme la longueur de diffusion est grande, l'état de la diatomique est très diffus et il faut aller très loin (plusieurs fois la longueur de diffusion) pour que la fonction et l'énergie adiabatique hypersphérique corresponde à la fonction et l'énergie de la diatomique. Le nombre de pseudo-harmoniques hypersphériques qui doit être calculé pour converger les états adiabatiques augmente rapidement avec le rayon

hypersphérique et cela devient difficile numériquement.

Nous avons donc utilisé un modèle colinéaire en coordonnées hypersphériques. Même si ce modèle ne prend pas en compte la structure rotationnelle de la diatomique et toutes les approches possibles de l'atome sur la molécule, nous avons voulu étudier les différences qui s'établissent entre un système bosonique et fermionique lorsque la longueur de diffusion est grande et positive.

Nous avons tout d'abord décrit de manière qualitative le processus physique qui se produit. Nous avons comparé les potentiels effectifs pour les systèmes composés d'atomes bosoniques et fermioniques, à petite et grande longueur de diffusion. Il se présente une barrière répulsive à grand rayon hypersphérique au mouvement hyper-radial de trois fermions à grande longueur de diffusion atome-atome, qui empêche toute collision inélastique de se produire.

Ensuite, nous avons essayé d'expliquer de manière analytique et de modéliser les comportements des énergies adiabatiques. Nous avons estimé le point tournant de la barrière répulsive qui est en très bon accord avec le résultat obtenu numériquement. Enfin, nous avons calculé numériquement les taux de collision et les longueurs de diffusion atome-diatome en fonction de la longueur de diffusion atome-atome. Nous avons vu qu'en accord avec nos suppositions qualitatives seule la suppression des processus inélastiques se produit dans le cas du système fermionique et pour le dernier niveau vibrationnel de la diatomique. Nous avons également trouvé une relation de proportionnalité entre la longueur de diffusion atome-diatome et atome-atome.

Nous avons établi la surface d'énergie potentielle du système alcalino-terreux de Ca_3 en utilisant la procédure d'interpolation RKHS à partir de points *ab initio* calculés par la méthode CCSD(T) à l'aide du logiciel MOLPRO. Nous avons également calculé les énergies adiabatiques mais du fait de sa masse et de la très grande profondeur du puits de la triatomique, nous n'avons pas pu établir numériquement le nombre nécessaire de fonctions et d'énergies adiabatiques pour procéder à un calcul de dynamique rigoureux.

Un certain nombre de travaux restent néanmoins à envisager. Nous nous sommes intéressés uniquement aux atomes alcalins dans leur état de spin maximal et de projection maximale et nous avons donc utilisé une seule surface électronique d'interaction (état quartet). Pour traiter totalement la dynamique, il faudrait considérer la structure hyperfine, c'est-à-dire tenir compte des interactions entre spins des électrons et des interactions entre les spins des noyaux et les spins des électrons, qui couplent les surfaces électroniques. Le formalisme théorique à utiliser est donc plus compliqué. Pour cela, Simoni et al. [200] ont étudié des collisions atome-molécule, en utilisant un modèle non réactif qui ne contient pas la structure vibrationnelle, mais qui inclut les effets de rotation ainsi que les effets de spin. De plus, si nous voulons vraiment reproduire les conditions expérimentales, nous devons tenir compte du champ magnétique qui est utilisé lors de la résonance de Feshbach. Une fois encore, il y aura une interaction entre le champ et le moment magnétique des atomes qui induisent des couplages lors de la dynamique. Une comparaison détaillée entre

résultats théoriques et expérimentaux (taux mais aussi sections efficaces), grâce aux avancées actuelles dans les deux domaines, sera sans doute possible à moyen terme. Cette possibilité permettra de savoir si les surfaces d'énergie potentielle sont calculées d'une manière suffisamment précise pour le problème.

Nous serions également intéressés par la description des processus de recombinaison à trois corps $A + A + A \rightarrow A + A_2$ et de dissociation collisionnelle $A + A_2 \rightarrow A + A + A$ comme dans les travaux de [201, 202, 203, 204]. Ces types de processus sont importants car les résonances d'Efimov obtenues par Kraemer et al. [50] sont observées de manière indirecte dans des taux de recombinaison à trois corps.

Nous voudrions terminer notre étude sur le modèle colinéaire en calculant les taux de collision pour de très grandes longueurs de diffusion (au-delà de $15 a_0$). Plus il faut propager loin, plus il faut utiliser de points DVR situés près de $\alpha = 0$ (et $\alpha = \pi/6$). Les polynômes de Legendre génèrent naturellement des points DVR autour de $\alpha = 0$, mais il serait plus judicieux d'utiliser une DVR adaptée pour calculer les fonctions adiabatiques comme dans les travaux de Willner et al. [205] ou Kokoouline et al. [206, 207], en utilisant des transformations adéquates des coordonnées hyperangulaires. La variable de propagation (le rayon hypersphérique) peut également subir un traitement adapté. Nous pouvons utiliser un nombre fixé de secteurs par longueur d'onde locale dans le cadre de la propagation de type Johnson–Manolopoulos [101, 102] ou bien utiliser une propagation de type Gordon [134] à très longue distance, lorsque les énergies adiabatiques tendent vers des constantes. Cependant, le problème réside lorsque la longueur de diffusion est très grande, car le dernier niveau vibrationnel de la diatomique a une extension spatiale très grande et il faudra de toute manière résoudre les équations couplées jusqu'à de très grande distances.

Nous pourrions également observer les résonances d'Efimov pour un système composé d'atomes bosoniques dans les taux de collision du modèle colinéaire en fonction de l'énergie de collision. Nous pourrions observer la série caractéristique de résonances comme le prédit Efimov [51], [52].

Il serait aussi intéressant d'établir le formalisme réactif en présence d'un champ externe. Cela implique le même formalisme hypersphérique utilisé dans cette étude, mais le moment angulaire total et la parité ne se conservent plus et le système d'équations différentielles couplées à résoudre devient plus difficile à traiter.

Enfin, il faudrait envisager les collisions réactives diatome-diatome. Cette tâche semble pourtant relativement inaccessible d'un point de vue numérique. Quatre particules impliquent douze degrés de liberté (trois de translation, trois de rotation et six de vibration) soit six degrés de liberté interne, composés du rayon hypersphérique et de cinq hyperangles. Certains travaux théoriques existent pour ce type de collision. Lu et al. [208] ont étudié la réaction $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ mais cette étude à température usuelle ne concerne qu'un processus dont le puits de potentiel est peu

profond. De nos jours, aucune étude théorique de collision réactive diatome-diatome à ultra-basse température n'a été effectuée.

L'émergence de ce nouveau domaine d'étude de la chimie ultra-froide ouvrira sans doute de nouvelles perspectives encore inconnues à ce jour, avec notamment des déterminations expérimentales futures des taux de réaction, des sections efficaces intégrales et différentielles, tout ceci avec une résolution d'état à état ou presque, comme c'est le cas aujourd'hui aux énergies de collision usuelles (50 meV à 500 meV) des expériences de faisceaux moléculaires croisés.

Annexe A

Simplification mathématique

Très souvent dans les Hamiltoniens on obtient un terme différentiel de la forme :

$$u^{-1}(x) \frac{d}{dx} u(x) \frac{d}{dx} \psi(x). \quad (\text{A.1})$$

Ce terme donne des dérivées premières de la fonction d'onde $\psi(x)$, ce qui n'est pas souhaité dans les équations couplées. Par un changement de variable adéquat, on peut les faire disparaître. On peut montrer que l'on a l'égalité suivante :

$$u^{-1}(x) \frac{d}{dx} u(x) \frac{d}{dx} \psi(x) = u^{-1/2}(x) \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + \left[v''(x) - \frac{2(v'(x))^2}{v(x)} \right] \phi(x) \quad (\text{A.2})$$

avec :

$$\begin{aligned} v(x) &= u^{-1/2}(x) \\ \phi(x) &= \frac{\psi(x)}{v(x)}. \end{aligned}$$

Soit de manière plus formelle :

$$u^{-1}(x) \frac{d}{dx} u(x) \frac{d}{dx} \psi(x) \equiv u^{-1/2}(x) \left[\frac{d^2}{dx^2} \right] u^{1/2}(x) + \left[v''(x) - \frac{2(v'(x))^2}{v(x)} \right] u^{1/2}(x). \quad (\text{A.3})$$

En effet, si on pose $\psi(x) = v(x) \phi(x)$, (A.1) devient :

$$\begin{aligned} u^{-1} \frac{d}{dx} u \frac{d}{dx} (v\phi) &= u^{-1} \frac{d}{dx} u (v' \phi + v \phi') \\ &= u^{-1} \frac{d}{dx} (u v' \phi + u v \phi') \\ &= u^{-1} [u' v' \phi + u v'' \phi + u v' \phi' + u' v \phi' + u v' \phi' + u v \phi''] \\ &= [u' u^{-1} v' \phi + v'' \phi + v' \phi' + u' u^{-1} v \phi' + v' \phi' + v \phi''] \\ &= \phi'' [v] + \phi' [2v' + u' u^{-1} v] + \phi [v'' + u' u^{-1} v]. \end{aligned}$$

On souhaite éliminer les termes en ϕ' . Cela implique que :

$$\begin{aligned}2v' + u' u^{-1} v &= 0 \\u' u^{-1} &= 2v' v^{-1} \\ \int d \ln u &= \int d \ln(v^{-2}) \\ u &= v^{-2} \\ v &= u^{-1/2}.\end{aligned}$$

D'où on déduit :

$$v'' + u' u^{-1} v = v'' - \frac{2(v')^2}{v}$$

et finalement (A.2).

Annexe B

Pseudo–Harmoniques Hypersphériques

On veut résoudre l'équation différentielle suivante (3.31) :

$$\left\{ -\frac{4\hbar^2}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\hbar^2}{\cos^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{4\hbar^2 \Omega^2}{\sin^2 \theta} \right\} \mathcal{Y}_{K\nu}^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\theta, \phi) = \hbar^2 K(K+4) \mathcal{Y}_{K\nu}^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\theta, \phi)$$

Les solutions $\mathcal{Y}_{K\nu}^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\theta, \phi)$ sont appelées *pseudo-harmoniques hypersphériques* (PHH). On décompose ces fonctions de la manière suivante :

$$\mathcal{Y}_{K\nu}^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\theta, \phi) = g_K^{\nu \Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\theta) h_\nu^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\phi).$$

Les PHH sont cherchées pour des valeurs de $\{\Omega, \epsilon_i, \epsilon_p\}$ fixées (valeurs en exposant), alors que les valeurs K et ν numérotent les fonctions propres (valeurs en indice).

B.1 Résolution de l'équation différentielle en ϕ

L'équation différentielle en ϕ est :

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} h_\nu^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\phi) = -\hbar^2 \nu^2 h_\nu^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\phi).$$

Si on a deux atomes identiques de la molécule, la permutation P_2 des deux atomes conduit à une transformation de l'angle ϕ en $-\phi$ et une rotation de π autour de l'axe de moindre inertie GQ pour les fonctions $\Phi_{k\Omega}^{JM\epsilon_i\sigma}(\rho; \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma)$. En appliquant ces transformations aux fonctions $N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma)$, on obtient :

$$P_2 N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^\Omega N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma).$$

Si on prend des fonctions trigonométriques pour $h_\nu^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\phi)$ de type $h_\nu^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\nu\phi - \Omega\pi/2)$, le facteur $(-1)^\Omega$ est compensé : si $\epsilon_p = -1$, on doit avoir une compensation de $-(-1)^\Omega$, si $\epsilon_p = +1$, on doit avoir une compensation de $(-1)^\Omega$. On trouve donc :

$$\begin{cases} h_\nu^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\phi) = \cos(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}) & \text{si } \epsilon_p = +1 \\ h_\nu^{\Omega \epsilon_i \epsilon_p}(\phi) = \sin(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}) & \text{si } \epsilon_p = -1 \end{cases}$$

car :

$$\begin{aligned}
P_2 \cos(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}) &= \cos(\nu(-\phi) - \Omega\frac{\pi}{2}) \\
&= \cos(-[\nu\phi + \Omega\frac{\pi}{2}]) \\
&= \cos(\nu\phi + \Omega\frac{\pi}{2}) \\
&= \cos([\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}] + \Omega\pi) \\
&= (-1)^\Omega \cos(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2})
\end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned}
P_2 \sin(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}) &= \sin(\nu(-\phi) - \Omega\frac{\pi}{2}) \\
&= \sin(-[\nu\phi + \Omega\frac{\pi}{2}]) \\
&= -\sin(\nu\phi + \Omega\frac{\pi}{2}) \\
&= -\sin([\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}] + \Omega\pi) \\
&= -(-1)^\Omega \sin(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}).
\end{aligned}$$

L'inversion globale conduit à la transformation ϕ en $\phi \pm \pi$. On a donc :

$$\begin{cases} \nu = 2p & p \in \mathbb{N}, & \text{si } \epsilon_i = +1 \\ \nu = 2p + 1 & p \in \mathbb{N}, & \text{si } \epsilon_i = -1 \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

car :

$$\begin{aligned}
I \cos(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}) &= \cos(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2} \pm \nu\Omega) \\
&= (-1)^\nu \cos(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2})
\end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned}
I \sin(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}) &= \sin(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2} \pm \nu\Omega) \\
&= (-1)^\nu \sin(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}).
\end{aligned}$$

Si les trois atomes sont différents, l'opérateur permutation ne commute plus avec le Hamiltonien. On doit donc considérer l'ensemble des fonctions sinus et cosinus, les conditions (B.1) étant toujours valables.

Si les trois atomes sont identiques, la symétrie supplémentaire est la permutation cyclique P_3 conduisant à la transformation ϕ en $\phi + 2\pi/3$, qui n'agit que sur la fonction $h_\nu^{\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\phi)$. L'index $\sigma = (\epsilon_p, \sigma_r)$ définit dans quelle représentation irréductible

du groupe S_3 l'on se trouve. Si $\sigma_r = A$, la permutation cyclique est symétrique et doit laisser les fonctions $h_\nu^{\Omega\epsilon_i\epsilon_p}$ inchangées pour une même valeur de ν . D'où :

$$\begin{aligned} \nu &= 0, 6, 12, 18, \dots, & \text{si } \epsilon_i &= +1 \\ \nu &= 3, 9, 15, 21, \dots, & \text{si } \epsilon_i &= -1 \end{aligned}$$

car :

$$\begin{aligned} P_3 \cos(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}) &= \cos(\nu(\phi + 2\pi/3) - \Omega\frac{\pi}{2}) \\ &= \cos(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2} + 2\nu\pi/3). \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} P_3 \sin(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2}) &= \sin(\nu(\phi + 2\pi/3) - \Omega\frac{\pi}{2}) \\ &= \sin(\nu\phi - \Omega\frac{\pi}{2} + 2\nu\pi/3). \end{aligned}$$

Pour garder ces deux fonctions inchangées pour une même valeur de ν , il faut donc que $\nu = 3p, p \in \mathbb{N}$. Ces valeurs sont les valeurs paires ou impaires de $3p$ suivant la valeur de ϵ_i . Si $\sigma_r = E$, on a les autres valeurs de ν restantes :

$$\begin{aligned} \nu &= 2, 4, 8, 10, \dots, & \text{si } \epsilon_i &= +1 \\ \nu &= 1, 5, 7, 11, \dots, & \text{si } \epsilon_i &= -1 \end{aligned}$$

B.2 Résolution de l'équation différentielle en θ

Après la résolution de l'équation en ϕ , on peut résoudre l'équation en θ . L'équation différentielle à résoudre s'écrit maintenant :

$$\left\{ -\frac{4\hbar^2}{\sin 2\theta} \frac{d}{d\theta} \sin 2\theta \frac{d}{d\theta} + \frac{\hbar^2\nu^2}{\cos^2 \theta} + \frac{4\hbar^2\Omega^2}{\sin^2 \theta} \right\} g_K^{\nu\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta) = \varepsilon_K g_K^{\nu\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta).$$

où $g_K^{\nu\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta)$ sont les fonctions propres à trouver et ε_K sont les valeurs propres. Si on pose $\varepsilon_K = \hbar^2\lambda$, on a encore :

$$\left\{ \frac{1}{\sin 2\theta} \frac{d}{d\theta} \sin 2\theta \frac{d}{d\theta} - \frac{\nu^2}{4\cos^2 \theta} - \frac{4\Omega^2}{4\sin^2 \theta} + \frac{\lambda}{4} \right\} g_K^{\nu\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta) = 0. \quad (\text{B.2})$$

La relation (A.3) nous est utile ici. Si on pose $u(\theta) = \sin 2\theta$, on a :

$$v(\theta) = \sin^{-1/2} 2\theta \qquad v'(\theta) = -\frac{\cos 2\theta}{\sin^{3/2} 2\theta}$$

$$v''(\theta) = -\frac{(-2\sin 2\theta \sin^{3/2} 2\theta - 3\cos^2 2\theta \sin^{1/2} 2\theta)}{\sin^3 2\theta}$$

et :

$$-2 \frac{(v'(\theta))^2}{v(\theta)} = -2 \frac{\cos^2 2\theta \sin^{1/2} 2\theta}{\sin^3 2\theta}$$

$$\begin{aligned} v''(\theta) - 2 \frac{(v'(\theta))^2}{v(\theta)} &= \frac{2 \sin^{5/2} 2\theta + \cos^2 2\theta \sin^{1/2} 2\theta}{\sin^3 2\theta} \\ &= \sin^{-1/2} 2\theta \left[2 + \frac{\cos^2 2\theta \sin 2\theta}{\sin^3 2\theta} \right] \\ &= \sin^{-1/2} 2\theta \left[2 + \frac{\cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta} \right]. \end{aligned}$$

Or :

$$\begin{aligned} \frac{\cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta} &= \frac{(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)^2}{4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta} \\ &= \frac{\cos^4 \theta + \sin^4 \theta - 2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta} \\ &= \frac{\cos^2 \theta}{4 \sin^2 \theta} + \frac{\sin^2 \theta}{4 \cos^2 \theta} - \frac{1}{2} \\ &= \frac{1 - \sin^2 \theta}{4 \sin^2 \theta} + \frac{1 - \cos^2 \theta}{4 \cos^2 \theta} - \frac{1}{2} \\ &= \frac{1}{4 \sin^2 \theta} + \frac{1}{4 \cos^2 \theta} - \frac{1}{4} - \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \\ &= \frac{1}{4 \sin^2 \theta} + \frac{1}{4 \cos^2 \theta} - 1 \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} v''(\theta) - 2 \frac{(v'(\theta))^2}{v(\theta)} &= \sin^{-1/2} 2\theta \left[2 + \frac{1}{4 \sin^2 \theta} + \frac{1}{4 \cos^2 \theta} - 1 \right] \\ &= \sin^{-1/2} 2\theta \left[1 + \frac{1}{4 \sin^2 \theta} + \frac{1}{4 \cos^2 \theta} \right]. \end{aligned}$$

Donc finalement (B.2) se réécrit :

$$\begin{aligned} \left\{ \sin^{-1/2} 2\theta \left[\frac{d^2}{d\theta^2} \right] \sin^{1/2} 2\theta + \sin^{-1/2} 2\theta \left[1 + \frac{1}{4 \sin^2 \theta} + \frac{1}{4 \cos^2 \theta} \right] \sin^{1/2} 2\theta \right. \\ \left. + \left(-\frac{\nu^2}{4 \cos^2 \theta} - \frac{4\Omega^2}{4 \sin^2 \theta} + \frac{\lambda}{4} \right) \right\} g_K^{\nu\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta) = 0. \end{aligned}$$

Si on pose : $i(\theta) = \sin^{1/2} 2\theta g_K^{\nu\Omega\epsilon_i\epsilon_p}(\theta)$, on a finalement :

$$\sin^{-1/2} 2\theta \left[\frac{d^2}{d\theta^2} + 1 + \frac{1}{4 \sin^2 \theta} + \frac{1}{4 \cos^2 \theta} - \frac{\nu^2}{4 \cos^2 \theta} - \frac{4\Omega^2}{4 \sin^2 \theta} + \frac{\lambda}{4} \right] i(\theta) = 0.$$

et enfin :

$$\left[\frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{1 - 4\Omega^2}{4 \sin^2 \theta} + \frac{1 - 4\nu^2}{4 \cos^2 \theta} + \frac{\lambda}{4} + 1 \right] i(\theta) = 0.$$

La solution de cette équation est donnée dans [209], formule (22.6.4). On la réécrit de la façon suivante :

$$\left[\frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{1 - 4\Omega^2}{4 \sin^2 \theta} + \frac{1 - 4(\nu/2)^2}{4 \cos^2 \theta} + \frac{\lambda}{4} + 1 \right] i(\theta) = 0.$$

Si on pose $\theta = x/2$, cela implique que $d^2/d\theta^2 = 4d^2/dx^2$, et on a :

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1 - 4\Omega^2}{16 \sin^2 x/2} + \frac{1 - 4(\nu/2)^2}{16 \cos^2 x/2} + \left(\frac{\lambda}{4} + 1 \right) /4 \right] i(x/2) = 0.$$

Par identification avec la formule (22.6.4) de [209] :

$$\begin{aligned} \alpha &= \Omega & \beta &= \nu/2 \\ (2n + \Omega + \nu/2 + 1)^2 &= \frac{\lambda}{4} + 1 ; & n &\in \mathbb{N}. \end{aligned}$$

Si on pose $K = \nu + 2\Omega + 4n$; $n \in \mathbb{N}$, alors on montre facilement que $\lambda = K(K + 4)$ et que $\varepsilon_K = \hbar^2 K(K + 4)$. Les solutions sont donc :

$$\begin{aligned} i(x/2) &= \sin\left(\frac{x}{2}\right)^{\Omega + \frac{1}{2}} \cos\left(\frac{x}{2}\right)^{\frac{\nu}{2} + \frac{1}{2}} P_n^{(\Omega, \frac{\nu}{2})}(\cos(x)) \\ i(\theta) &= \sin(\theta)^{\Omega + \frac{1}{2}} \cos(\theta)^{\frac{\nu}{2} + \frac{1}{2}} P_n^{(\Omega, \frac{\nu}{2})}(\cos(2\theta)), \end{aligned}$$

où $P_n^{(\Omega, \frac{\nu}{2})}(\cos(2\theta))$ est un polynôme de Jacobi. Soit :

$$g_K^{\nu\Omega\varepsilon_i\varepsilon_p}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\theta)^\Omega \cos(\theta)^{\frac{\nu}{2}} P_n^{(\Omega, \frac{\nu}{2})}(\cos(2\theta)).$$

Annexe C

Passage du référentiel fixe au référentiel mobile

On considère une valeur fixée de J et M . Les harmoniques sphériques couplées dans le référentiel fixe sont solutions propres des opérateurs :

$$\hat{j}^2, \hat{l}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z.$$

Les harmoniques sphériques couplées s'expriment par rapport aux harmoniques non couplées dans le référentiel fixe en utilisant la notation bracket par :

$$|JM\rangle = \sum_{m_j=-j}^{+j} \sum_{m_l=-l}^{+l} |j, l; m_j, m_l\rangle \langle j, l; m_j, m_l | JM\rangle,$$

tel que $|j - l| \leq J \leq |j + l|$ (règle du triangle), J étant du même type que $|j - l|$ et $|j + l|$ (entier ou demi-entier). On doit également satisfaire $M = m_j + m_l$, sinon les coefficients de Clebsch–Gordan sont nuls. On peut donc réécrire :

$$|JM\rangle = \sum_{m_j=-j}^{+j} |j, l; m_j, M - m_j\rangle \langle j, l; m_j, M - m_j | JM\rangle.$$

En représentation $\{| \vec{r} \rangle \otimes | \vec{R} \rangle\}$, on a :

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) = \sum_{m_j=-j}^{+j} \langle j, l; m_j, M - m_j | JM\rangle Y_j^{m_j}(\hat{r}^{\text{SF}}) Y_l^{M-m_j}(\hat{R}^{\text{SF}}). \quad (\text{C.1})$$

Les harmoniques sphériques couplées dans le référentiel mobile sont solutions propres des opérateurs :

$$\hat{j}^2, \hat{l}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z.$$

Elles s'expriment par :

$$Y_{jl}^{J\Omega}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) = \sum_{m_j=-j}^{+j} \langle j, l; m_j, \Omega - m_j | J\Omega\rangle Y_j^{m_j}(\hat{r}^{\text{BF}}) Y_l^{\Omega-m_j}(\hat{R}^{\text{BF}}).$$

Les harmoniques sphériques couplées dans le référentiel fixe sont reliées aux harmoniques sphériques couplées dans le référentiel mobile [103, 104] par :

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) = \sum_{\Omega} D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{jl}^{J\Omega}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}). \quad (\text{C.2})$$

Les harmoniques couplées dans le référentiel mobile ont l'avantage de s'écrire plus simplement car $\hat{R}^{\text{BF}} = (0, 0)$ et $\hat{r}^{\text{BF}} = (\eta, 0)$:

$$Y_{jl}^{J\Omega}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) = \sum_{m_j=-j}^{+j} \langle j, l; m_j, \Omega - m_j | J\Omega \rangle Y_j^{m_j}(\eta, 0) Y_l^{\Omega-m_j}(0, 0).$$

Or :

$$Y_l^{\Omega-m_j}(0, 0) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} & \text{si } \Omega - m_j = 0 \\ 0 & \text{si } \Omega - m_j \neq 0. \end{cases}$$

On remplace les m_j par des Ω et on a donc :

$$Y_{jl}^{J\Omega}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle Y_j^{\Omega}(\eta, 0).$$

D'où :

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) = \sum_{\Omega} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^{\Omega}(\eta, 0).$$

On note :

$$Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) = \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \sqrt{2\pi} Y_j^{\Omega}(\hat{r}^{\text{BF}}) \quad (\text{C.3})$$

$$= \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^{\Omega}(\eta, 0) \quad (\text{C.4})$$

les harmoniques sphériques solutions propres des opérateurs :

$$\hat{j}^2, \hat{j}_Z \equiv \hat{J}, \hat{J}^2, \hat{J}_z$$

que l'on utilise pour les fonctions de base dans le référentiel mobile. On a donc :

$$D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^{\Omega}(\eta, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2J+1}} Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}})$$

d'où :

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) = \sum_{\Omega} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}). \quad (\text{C.5})$$

De manière simplifiée :

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) = \sum_{\Omega} \mathcal{C}_{l\Omega} Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}})$$

avec :

$$\mathcal{C}_{l\Omega} = \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \langle j, l; \Omega, 0 | J \Omega \rangle.$$

Inversement on a :

$$Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{\text{BF}}, \hat{r}^{\text{BF}}) = \sum_l \mathcal{C}_{l\Omega} Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}).$$

Dans notre étude, les fonctions Y_{jl}^{JM} doivent être solution de l'opérateur parité. Or, si on applique l'opérateur I , on a :

$$I Y_{jl}^{JM} = I \sum_{\Omega} \mathcal{C}_{l\Omega} Y_{j\Omega}^{JM} = \sum_{\Omega} \mathcal{C}_{l\Omega} I Y_{j\Omega}^{JM}.$$

Or :

$$\begin{aligned} I Y_{j\Omega}^{JM} &= I \sum_l \mathcal{C}_{l\Omega} Y_{jl}^{JM} \\ &= \sum_l \mathcal{C}_{l\Omega} I Y_{jl}^{JM} \\ &= \sum_l \mathcal{C}_{l\Omega} (-1)^{j+l} Y_{jl}^{JM} \\ &= \sum_l \mathcal{C}_{l\Omega} (-1)^{j+l+J-J} Y_{jl}^{JM} \\ &= \sum_l \mathcal{C}_{l-\Omega} (-1)^{-J} Y_{jl}^{JM} \\ &= (-1)^J \sum_l \mathcal{C}_{l-\Omega} Y_{jl}^{JM} \\ &= (-1)^J Y_{j-\Omega}^{JM} \end{aligned}$$

où on a utilisé la propriété des coefficients de Clebsch–Gordan :

$$(-1)^{j+l+J} \langle j, l; \Omega, 0 | J \Omega \rangle = \langle j, l; -\Omega, 0 | J -\Omega \rangle, \quad (\text{C.6})$$

ce qui donne

$$(-1)^{j+l+J} \mathcal{C}_{l\Omega} = \mathcal{C}_{l-\Omega}. \quad (\text{C.7})$$

Finalement, on a :

$$I Y_{jl}^{JM} = (-1)^J \sum_{\Omega} \mathcal{C}_{l\Omega} Y_{j-\Omega}^{JM}.$$

On voit donc que ces fonctions ne sont pas fonctions propres de l'opérateur parité. Cependant, si on regroupe les termes en Ω et en $-\Omega$ dans une même entité, on peut définir des fonctions de base ayant une parité bien définie :

$$\begin{aligned} Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i} &= \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\Omega 0})}} [Y_{j\Omega}^{JM} + \epsilon_i I Y_{j\Omega}^{JM}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\Omega 0})}} [Y_{j\Omega}^{JM} + \epsilon_i (-1)^J Y_{j-\Omega}^{JM}]. \end{aligned}$$

Ainsi, on vérifie bien que :

$$I Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i} = \epsilon_i Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i}.$$

On peut redéfinir également les fonctions de Wigner :

$$\begin{aligned} Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i} &= \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\Omega 0})}} [Y_{j\Omega}^{JM} + \epsilon_i (-1)^J Y_{j-\Omega}^{JM}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\Omega 0})}} [\tilde{D}_{M\Omega}^{J*} \sqrt{2\pi} Y_j^\Omega + \epsilon_i (-1)^J \tilde{D}_{M-\Omega}^{J*} \sqrt{2\pi} Y_j^{-\Omega}] \\ &= \sqrt{2\pi} Y_j^\Omega \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\Omega 0})}} [\tilde{D}_{M\Omega}^{J*} + \epsilon_i (-1)^{J+\Omega} \tilde{D}_{M-\Omega}^{J*}] \\ &= \sqrt{2\pi} Y_j^\Omega N_\Omega^{JM\epsilon_i}. \end{aligned}$$

On a utilisé le fait que :

$$Y_j^{-\Omega}(\eta, 0) = (-1)^\Omega [Y_j^\Omega(\eta, 0)]^* = (-1)^\Omega Y_j^\Omega(\eta, 0). \quad (\text{C.8})$$

Les fonctions de Wigner ayant une parité ϵ_i bien définie sont notées :

$$N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\Omega 0})}} [\tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) + \epsilon_i (-1)^{J+\Omega} \tilde{D}_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma)]. \quad (\text{C.9})$$

On remarque que lorsque $\Omega = 0$, $N_0^{JM\epsilon_i}$ n'est défini que si $\epsilon_i (-1)^J = +1$. Si on réécrit (C.5) :

$$\begin{aligned} Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) &= \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \langle j, l; 0, 0 | J0 \rangle \tilde{D}_{M0}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^0(\eta, 0) \\ &+ \sum_{\Omega>0} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^\Omega(\eta, 0) \\ &+ \sum_{\Omega<0} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^\Omega(\eta, 0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) &= \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \\
&\left\{ \langle j, l; 0, 0 | J0 \rangle N_0^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^0(\eta, 0) \right. \\
&\quad + \sum_{\Omega>0} \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^\Omega(\eta, 0) \\
&\quad \left. + \sum_{\Omega>0} \langle j, l; -\Omega, 0 | J-\Omega \rangle \tilde{D}_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^{-\Omega}(\eta, 0) \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) &= \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \\
&\left\{ \langle j, l; 0, 0 | J0 \rangle N_0^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^0(\eta, 0) \right. \\
&\quad + \sum_{\Omega>0} Y_j^\Omega(\eta, 0) \left\{ \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \right. \\
&\quad \left. + \langle j, l; -\Omega, 0 | J-\Omega \rangle (-1)^\Omega \tilde{D}_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \right\} \left. \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) &= \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \\
&\left\{ \langle j, l; 0, 0 | J0 \rangle N_0^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^0(\eta, 0) \right. \\
&\quad + \sum_{\Omega>0} Y_j^\Omega(\eta, 0) \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle \\
&\quad \left. \left\{ \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) + (-1)^\Omega (-1)^{j+l-J} \tilde{D}_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \right\} \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) &= \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \\
&\left\{ \langle j, l; 0, 0 | J0 \rangle N_0^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^0(\eta, 0) \right. \\
&\quad + \sum_{\Omega>0} Y_j^\Omega(\eta, 0) \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle \\
&\quad \left. \left\{ \tilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) + \epsilon_i (-1)^{J+\Omega} \tilde{D}_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \right\} \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) &= \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \\
&\left\{ \langle j, l; 0, 0 | J0 \rangle N_0^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) Y_j^0(\eta, 0) \right. \\
&\left. + \sum_{\Omega > 0} Y_j^\Omega(\eta, 0) \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle \sqrt{2(1 + \delta_{\Omega 0})} N_\Omega^{JM\epsilon_i}(\alpha, \beta, \gamma) \right\}
\end{aligned}$$

Finalemment :

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{R}^{\text{SF}}, \hat{r}^{\text{SF}}) = \sum_{\Omega \geq 0} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle \sqrt{2(1 + \delta_{\Omega 0})} Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i}.$$

On trouve alors les nouvelles relations de passage :

$$Y_{jl}^{JM} = \sum_{\Omega \geq 0} \mathcal{C}_{l\Omega}^{\epsilon_i} Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i} \quad (\text{C.10})$$

avec :

$$\begin{aligned}
\mathcal{C}_{l\Omega}^{\epsilon_i} &= \sqrt{2(1 + \delta_{\Omega 0})} \mathcal{C}_{l\Omega} \\
&= \sqrt{2(1 + \delta_{\Omega 0})} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \langle j, l; \Omega, 0 | J\Omega \rangle.
\end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Et inversement :

$$Y_{j\Omega}^{JM\epsilon_i} = \sum_l \mathcal{C}_{l\Omega}^{\epsilon_i} Y_{jl}^{JM}. \quad (\text{C.12})$$

Annexe D

Modèle de capture. Modèle classique de Langevin

Soit deux particules de masse m en collision, le système étant isolé. Si on se place dans le référentiel du centre de masse des deux particules, on étudie le mouvement d'une particule fictive de masse réduite μ . L'énergie du système avant la collision est l'énergie de collision $E_{coll} = \frac{1}{2} \mu v_0^2$.

Supposons que l'interaction entre les deux particules soit donnée par l'énergie potentielle suivante :

$$E_p = -\frac{C_n}{R^n} \quad n \in \mathbb{N}.$$

L'énergie potentielle effective incluant le moment angulaire et l'énergie potentielle s'écrit :

$$V = \frac{L^2}{2\mu R^2} - \frac{C_n}{R^n}.$$

L'énergie totale vaut :

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2} \mu v^2 + V.$$

La conservation de l'énergie totale implique que :

$$E = E_{coll} = \frac{1}{2} \mu v_0^2,$$

et la conservation du moment cinétique total implique que :

$$L = \mu v_0 b$$

et :

$$L^2 = \mu^2 v_0^2 b^2 = 2 \mu E_{coll} b^2,$$

où b est le paramètre d'impact. D'où :

$$V = \frac{E_{coll} b^2}{R^2} - \frac{C_n}{R^n}.$$

Le maximum V_{max} de $V(R)$ se situe à une distance $R = R_{max}$:

$$\frac{dV}{dR} = 0 \Rightarrow -\frac{2 E_{coll} b^2}{R^3} + n \frac{C_n}{R^{n+1}} = 0,$$

$$R_{max} = \left(\frac{n C_n}{2 E_{coll} b^2} \right)^{\frac{1}{n-2}},$$

$$\begin{aligned} V_{max} &= \frac{E_{coll} b^2}{\left(\frac{n C_n}{2 E_{coll} b^2} \right)^{\frac{2}{n-2}}} - \frac{C_n}{\left(\frac{n C_n}{2 E_{coll} b^2} \right)^{\frac{n}{n-2}}} \\ &= \left(\frac{n}{2} \right)^{-\frac{2}{n-2}} \left(\frac{n-2}{n} \right) C_n^{-\frac{2}{n-2}} (E_{coll} b^2)^{\frac{n}{n-2}}. \end{aligned}$$

Si $E_{coll} < V_{max}$, on considère que la particule fictive n'a pas assez d'énergie pour vaincre les forces centrifuges et donc n'atteint pas la zone d'interaction. Le modèle suppose alors que la probabilité inélastique est nulle et la probabilité élastique est égale à 1. Si $E_{coll} > V_{max}$, le modèle suppose alors que la probabilité élastique est nulle et la probabilité inélastique est égale à 1. V_{max} est donc une limite inférieure pour l'énergie de collision en dessous de laquelle aucune interaction ne se produit entre les deux particules. On cherche maintenant le paramètre d'impact b_{max} pour lequel $E_{coll} = V_{max}$:

$$E_{coll} = V_{max} = \left(\frac{n}{2} \right)^{-\frac{2}{n-2}} \left(\frac{n-2}{n} \right) C_n^{-\frac{2}{n-2}} (E_{coll} b_{max}^2)^{\frac{n}{n-2}}$$

et :

$$\begin{aligned} (b_{max})^{\frac{2n}{n-2}} &= \left(\frac{n}{2} \right)^{\frac{2}{n-2}} \left(\frac{n}{n-2} \right) C_n^{\frac{2}{n-2}} (E_{coll})^{-\frac{2}{n-2}} \\ b_{max} &= \left(\frac{n}{2} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{n}{n-2} \right)^{\frac{n-2}{2n}} C_n^{\frac{1}{n}} (E_{coll})^{-\frac{1}{n}}. \end{aligned}$$

b_{max} est donc une limite supérieure pour le paramètre d'impact au-dessus duquel aucune interaction ne se produit entre les deux particules. On en déduit l'expression des sections efficaces et taux de collision :

$$\sigma_{max} = \pi b_{max}^2 = \pi \left(\frac{n}{2} \right)^{\frac{2}{n}} \left(\frac{n}{n-2} \right)^{\frac{n-2}{n}} C_n^{\frac{2}{n}} (E_{coll})^{-\frac{2}{n}}$$

et :

$$K_{max} = \sigma_{max} v_0 = 2^{\frac{1}{2}} \pi \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{2}{n}} \left(\frac{n}{n-2}\right)^{\frac{n-2}{n}} C_n^{\frac{2}{n}} \mu^{\frac{1}{2}} (E_{coll})^{\frac{n-4}{2n}}.$$

σ_{max} et K_{max} sont ainsi des limites supérieures des sections efficaces et taux de collision inélastiques.

Lorsque $n = 6$, on a :

$$\sigma_{max} = \pi \left(\frac{3\sqrt{3}}{2}\right)^{2/3} \left(\frac{C_6}{E_{coll}}\right)^{1/3}, \quad (D.1)$$

$$K_{max} = \frac{3\pi}{2^{1/6}} \left(\frac{C_6^{1/3}}{\mu^{1/2}}\right) (E_{coll})^{1/6}. \quad (D.2)$$

Si on extrapole ce modèle à la mécanique quantique, il suffit de remplacer $L^2 = 2 \mu E_{coll} b^2$ par $\hbar^2 l(l+1)$ (quantification du carré du moment cinétique angulaire). Lorsqu'un développement en ondes partielles est effectué, on peut déduire pour chaque onde partielle l les quantités $R_{max}^l, V_{max}^l, \sigma_{max}^l$ correspondantes :

$$R_{max}^l = \left(\frac{\mu n C_n}{\hbar^2 l(l+1)}\right)^{\frac{1}{n-2}},$$

$$V_{max}^l = \left(\frac{n}{2}\right)^{-\frac{2}{n-2}} \left(\frac{n-2}{n}\right) C_n^{-\frac{2}{n-2}} \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu}\right)^{\frac{n}{n-2}},$$

$$\begin{aligned} \sigma_{max}^l &= \pi \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2 \mu V_{max}^l} \\ &= \pi \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2 \mu}\right)^{-\frac{2}{n-2}} \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{2}{n-2}} \left(\frac{n}{n-2}\right) C_n^{\frac{2}{n-2}}. \end{aligned}$$

Lorsque $n = 6$, on a :

$$R_{max}^l = \left(\frac{6 \mu C_6}{\hbar^2 l(l+1)}\right)^{1/4},$$

$$V_{max}^l = \frac{2}{3\sqrt{3}} C_6^{-1/2} \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu}\right)^{3/2}, \quad (D.3)$$

$$\sigma_{max}^l = \frac{3\sqrt{3}}{2} \pi C_6^{1/2} \left(\frac{2 \mu}{\hbar^2 l(l+1)}\right)^{1/2}. \quad (D.4)$$

On extrapolera ce modèle au cas d'une collision binaire atome-diatome. Ainsi le C_6 atome-atome devient le C_6 atome-diatome et la masse réduite μ atome-atome devient la masse réduite μ atome-diatome.

Annexe E

Points *ab initio* de Ca₃

Géométrie C_{2v}

r ₁ (Å)	r ₂ (Å)	r ₃ (Å)	V ₃ ^{abin} (K)	Δ ^{abs} (K)	Δ ^{rel} (%)	V ₂ (K)	V _{tot} (K)
4.20	4.20	2.17	-9582.207	.000688	.000007	29730.220	20148.013
4.60	4.60	2.38	-5282.526	.000510	.000010	19714.424	14431.898
4.90	4.90	2.54	-2985.119	.000404	.000014	14377.563	11392.445
5.70	5.70	2.95	-587.938	.000212	.000036	5486.462	4898.524
6.20	6.20	3.21	-198.793	.000141	.000071	2326.175	2127.382
6.80	6.80	3.52	-42.619	.000088	.000207	2.315	-40.304
7.50	7.50	3.88	-.967	.000052	.005348	-1388.637	-1389.605
7.80	7.80	4.04	2.657	.000041	.001554	-1650.384	-1647.727
8.00	8.00	4.14	3.509	.000036	.001014	-1735.728	-1732.219
8.20	8.20	4.24	3.833	.000031	.000801	-1768.293	-1764.459
8.30	8.30	4.30	3.812	.000028	.000748	-1769.663	-1765.851
8.50	8.50	4.40	3.384	.000025	.000727	-1747.428	-1744.044
8.70	8.70	4.50	3.037	.000021	.000700	-1699.306	-1696.269
9.80	9.80	5.07	1.504	.000010	.000638	-1234.102	-1232.598
10.00	10.00	5.18	1.311	.000008	.000634	-1144.813	-1143.501
11.10	11.10	5.75	.588	.000004	.000653	-737.948	-737.360
11.60	11.60	6.00	.286	.000003	.000956	-598.627	-598.341

Tab. E.1 – $\theta = 30^\circ$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
3.50	3.50	3.23	-10806.564	.000843	.000008	4509.827	-6296.736
4.00	4.00	3.69	-5166.836	.000576	.000011	-3105.278	-8272.114
4.40	4.40	4.06	-2670.770	.000400	.000015	-4705.850	-7376.619
4.80	4.80	4.43	-1255.930	.000271	.000022	-4428.892	-5684.822
5.20	5.20	4.80	-542.253	.000181	.000033	-3572.011	-4114.264
5.60	5.60	5.17	-219.733	.000119	.000054	-2711.109	-2930.842
6.20	6.20	5.73	-46.275	.000063	.000137	-1719.207	-1765.482
6.40	6.40	5.91	-25.630	.000052	.000201	-1465.007	-1490.637
7.05	7.05	6.51	-1.596	.000027	.001676	-845.005	-846.601
7.10	7.10	6.56	-.979	.000025	.002600	-808.484	-809.463
7.35	7.35	6.79	1.168	.000020	.001710	-645.915	-644.747
7.70	7.70	7.11	1.862	.000014	.000770	-468.873	-467.010
7.80	7.80	7.20	1.898	.000013	.000688	-427.873	-425.975
7.90	7.90	7.30	1.923	.000012	.000619	-390.772	-388.849
8.30	8.30	7.67	1.773	.000008	.000466	-275.723	-273.950
10.20	10.20	9.42	.354	.000002	.000469	-68.648	-68.295
10.90	10.90	10.07	.173	.000001	.000559	-44.431	-44.258
11.80	11.80	10.90	.083	.000000	.000602	-26.561	-26.478

TABLE E.2 – $\theta = 55^\circ$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
3.50	3.50	3.76	-8324.743	.000744	.000009	773.609	-7551.134
3.80	3.80	4.08	-5198.924	.000578	.000011	-3128.149	-8327.072
4.00	4.00	4.30	-3718.219	.000480	.000013	-4346.520	-8064.738
4.30	4.30	4.62	-2145.590	.000357	.000017	-4778.630	-6924.220
4.90	4.90	5.27	-602.953	.000190	.000032	-3687.724	-4290.677
5.20	5.20	5.59	-296.976	.000137	.000046	-2977.041	-3274.018
5.60	5.60	6.02	-107.069	.000088	.000082	-2181.415	-2288.484
6.00	6.00	6.45	-33.748	.000057	.000167	-1570.650	-1604.398
7.60	7.60	8.17	1.898	.000011	.000575	-356.260	-354.361
7.70	7.70	8.27	1.812	.000010	.000547	-324.240	-322.429
7.80	7.80	8.38	1.792	.000009	.000503	-295.530	-293.738
8.50	8.50	9.13	1.203	.000005	.000391	-163.865	-162.662
9.70	9.70	10.42	.261	.000002	.000634	-67.942	-67.680

TABLE E.3 – $\theta = 65^\circ$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
3.50	3.50	4.26	-6445.732	.000639	.000010	-169.041	-6614.772
3.80	3.80	4.63	-3755.215	.000482	.000013	-3169.201	-6924.415
4.00	4.00	4.87	-2557.474	.000394	.000015	-4074.960	-6632.434
4.80	4.80	5.84	-444.727	.000166	.000037	-3476.400	-3921.127
5.60	5.60	6.82	-54.848	.000067	.000123	-1893.618	-1948.466
6.00	6.00	7.31	-15.095	.000043	.000283	-1351.725	-1366.820
6.20	6.20	7.55	-6.908	.000034	.000496	-1135.493	-1142.401
6.25	6.25	7.61	-5.478	.000032	.000592	-1086.469	-1091.947
7.25	7.25	8.83	1.530	.000011	.000740	-433.209	-431.679
7.40	7.40	9.01	1.724	.000010	.000565	-375.196	-373.471
8.30	8.30	10.11	.887	.000004	.000461	-166.614	-165.728
9.60	9.60	11.69	.255	.000001	.000504	-63.160	-62.904
11.40	11.40	13.88	.049	.000000	.000624	-20.642	-20.593
11.80	11.80	14.37	.037	.000000	.000609	-16.545	-16.508

Tab. E.4 – $\theta = 75^\circ$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
3.00	3.00	4.24	-12522.623	.000788	.000006	10679.787	-1842.836
3.10	3.10	4.38	-10082.431	.000725	.000007	7724.900	-2357.530
3.20	3.20	4.53	-8114.020	.000665	.000008	5267.064	-2846.955
3.40	3.40	4.81	-5262.388	.000554	.000011	1543.095	-3719.293
3.60	3.60	5.09	-3416.172	.000455	.000013	-969.079	-4385.251
3.80	3.80	5.37	-2209.742	.000370	.000017	-2593.708	-4803.449
4.10	4.10	5.80	-1158.423	.000266	.000023	-3700.176	-4858.598
4.60	4.60	6.51	-378.589	.000152	.000040	-3469.792	-3848.380
5.00	5.00	7.07	-145.814	.000096	.000066	-2719.168	-2864.982
5.20	5.20	7.35	-78.256	.000077	.000098	-2340.963	-2419.219
5.80	5.80	8.20	-16.925	.000038	.000225	-1452.498	-1469.423
6.40	6.40	9.05	-2.128	.000019	.000905	-877.415	-879.542
6.60	6.60	9.33	-.771	.000015	.002003	-735.570	-736.342
11.20	11.20	15.84	.030	.000000	.000780	-21.377	-21.347

Tab. E.5 – $\theta = 90^\circ$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
3.50	3.50	5.36	-3209.992	.000434	.000014	484.502	-2725.490
3.80	3.80	5.82	-1613.307	.000315	.000020	-2315.562	-3928.869
4.40	4.40	6.74	-449.242	.000160	.000036	-3553.614	-4002.855
5.00	5.00	7.66	-119.202	.000081	.000068	-2620.618	-2739.820
5.40	5.40	8.27	-46.424	.000051	.000109	-1943.907	-1990.331
5.60	5.60	8.58	-28.501	.000040	.000140	-1664.016	-1692.516
5.80	5.80	8.89	-17.117	.000032	.000184	-1419.432	-1436.549
6.00	6.00	9.19	-10.281	.000025	.000243	-1206.302	-1216.583
6.30	6.30	9.65	-4.632	.000018	.000381	-937.886	-942.517
6.70	6.70	10.27	-1.488	.000011	.000761	-659.982	-661.470
7.30	7.30	11.18	-.220	.000006	.002727	-376.813	-377.033
8.20	8.20	12.56	.087	.000002	.002834	-164.166	-164.079
10.10	10.10	15.47	-.084	.000000	.000533	-40.995	-41.080

TABLE E.6 – $\theta = 100^\circ$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
3.50	3.50	6.06	-1980.525	.000338	.000017	890.023	-1090.502
3.80	3.80	6.58	-1028.968	.000243	.000024	-1997.672	-3026.640
4.00	4.00	6.93	-727.536	.000194	.000027	-2983.995	-3711.531
4.40	4.40	7.62	-354.535	.000123	.000035	-3378.713	-3733.248
4.80	4.80	8.31	-166.694	.000077	.000046	-2886.138	-3052.832
5.00	5.00	8.66	-112.224	.000061	.000054	-2546.417	-2658.640
5.20	5.20	9.01	-74.838	.000048	.000064	-2209.340	-2284.178
5.60	5.60	9.70	-32.953	.000030	.000090	-1631.081	-1664.034
5.80	5.80	10.05	-21.563	.000023	.000108	-1393.555	-1415.118
6.20	6.20	10.74	-9.386	.000015	.000155	-1004.622	-1014.008
6.60	6.60	11.43	-4.146	.000009	.000223	-711.035	-715.181
7.70	7.70	13.34	-.534	.000003	.000541	-252.603	-253.137
9.20	9.20	15.93	.088	.000001	.000791	-74.639	-74.551

TABLE E.7 – $\theta = 120^\circ$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
3.80	3.80	7.14	-863.724	.000203	.000024	-1854.146	-2717.870
4.20	4.20	7.89	-482.098	.000128	.000027	-3281.121	-3763.218
4.40	4.40	8.27	-346.947	.000102	.000029	-3319.530	-3666.477
5.00	5.00	9.40	-117.967	.000050	.000042	-2523.112	-2641.079
5.80	5.80	10.90	-25.180	.000019	.000075	-1385.064	-1410.245
6.20	6.20	11.65	-11.617	.000012	.000102	-999.170	-1010.787
6.60	6.60	12.40	-5.458	.000007	.000137	-707.419	-712.877
6.80	6.80	12.78	-4.138	.000006	.000145	-590.853	-594.990
7.10	7.10	13.34	-2.573	.000004	.000168	-447.033	-449.606
7.30	7.30	13.72	-1.619	.000004	.000216	-369.369	-370.988
7.50	7.50	14.10	-1.113	.000003	.000256	-304.546	-305.659
7.80	7.80	14.66	-.712	.000002	.000294	-228.594	-229.307
8.20	8.20	15.41	-.375	.000001	.000377	-160.655	-161.031
10.40	10.40	19.55	-.030	.000000	.000666	-33.077	-33.106

TAB. E.8 – $\theta = 140^\circ$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
4.20	4.20	8.39	-482.615	.000111	.000023	-3245.360	-3727.975
4.60	4.60	9.19	-249.749	.000069	.000028	-3125.198	-3374.947
6.50	6.50	12.99	-7.639	.000007	.000093	-770.751	-778.390
9.30	9.30	18.58	-.101	.000000	.000421	-68.865	-68.966

TAB. E.9 – $\theta = 165^\circ$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
3.90	3.90	7.73	-725.106	.000161	.000022	-2393.729	-3118.835
6.00	6.00	11.90	-18.779	.000013	.000069	-1176.189	-1194.968
10.80	10.80	21.58	-.028	.000000	.000423	-25.797	-25.825

TAB. E.10 – $\theta = 175^\circ$

Géométrie D_{3h}

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
2.5	2.5	2.5	-32983.248	.001324	.000004	54766.371	21783.124
2.7	2.7	2.7	-27217.729	.001220	.000004	36753.559	9535.830
3.0	3.0	3.0	-19042.361	.001065	.000006	18432.361	-609.999
3.2	3.2	3.2	-14512.241	.000961	.000007	10274.338	-4237.901
3.5	3.5	3.5	-9442.734	.000796	.000008	2168.541	-7274.191
3.8	3.8	3.8	-6035.697	.000629	.000010	-2461.325	-8497.022
4.0	4.0	4.0	-4404.847	.000527	.000012	-4085.057	-8489.905
4.1	4.1	4.1	-3733.963	.000481	.000013	-4519.129	-8253.092
4.2	4.2	4.2	-3145.943	.000437	.000014	-4765.719	-7911.662
4.4	4.4	4.4	-2189.034	.000360	.000016	-4866.397	-7055.431
5.0	5.0	5.0	-636.303	.000195	.000031	-3736.744	-4373.047
5.4	5.4	5.4	-251.723	.000127	.000051	-2803.329	-3055.052
5.8	5.8	5.8	-91.041	.000082	.000090	-2059.494	-2150.536
6.2	6.2	6.2	-28.751	.000053	.000185	-1486.986	-1515.738
6.6	6.6	6.6	-6.761	.000035	.000519	-1053.242	-1060.003
7.5	7.5	7.5	1.945	.000014	.000735	-453.310	-451.364
8.0	8.0	8.0	1.718	.000009	.000519	-283.420	-281.701
8.1	8.1	8.1	1.612	.000008	.000505	-259.890	-258.277
8.7	8.7	8.7	.990	.000005	.000478	-160.726	-159.736
8.8	8.8	8.8	.804	.000004	.000539	-148.784	-147.980
10.7	10.7	10.7	.154	.000001	.000584	-40.841	-40.686
11.7	11.7	11.7	.068	.000000	.000628	-22.925	-22.857
12.7	12.7	12.7	.028	.000000	.000754	-13.571	-13.543
13.7	13.7	13.7	.011	.000000	.000967	-8.395	-8.384
14.7	14.7	14.7	.003	.000000	.001904	-5.389	-5.386
15.0	15.0	15.0	.001	.000000	.004031	-4.748	-4.747

Tab. E.11 – $\theta = 60^\circ$

Géométrie $D_{\infty h}$

r_1 (Å)	r_2 (Å)	r_3 (Å)	V_3^{abin} (K)	Δ^{abs} (K)	Δ^{rel} (%)	V_2 (K)	V_{tot} (K)
3.81	3.81	7.62	-791.337	.000175	.000022	-1847.083	-2638.420
4.00	4.00	8.00	-647.593	.000140	.000022	-2817.845	-3465.439
4.31	4.31	8.62	-406.304	.000098	.000024	-3306.489	-3712.793
4.51	4.51	9.02	-291.749	.000077	.000026	-3220.492	-3512.241
5.04	5.04	10.08	-113.876	.000041	.000036	-2445.453	-2559.330
5.54	5.54	11.08	-45.091	.000022	.000049	-1691.690	-1736.781
6.24	6.24	12.48	-12.072	.000010	.000080	-963.627	-975.700

TAB. E.12 – $\theta = 180^\circ$

Annexe F

Longueurs de diffusion atome-atome

$\alpha (a_0)$	$a_{a-a} (a_0)$
1.001	-988.859
1.0011	-898.044
1.0012	-822.358
1.0013	-758.311
1.0014	-703.410
1.0015	-655.827
1.0016	-614.189
1.0017	-577.448
1.0018	-544.789
1.0019	-515.566
1.0020	-489.265
1.0100	-89.372
1.0200	-39.347
1.0300	-22.653
1.0400	-14.292
1.0500	-9.265
1.0600	-5.905

$\alpha (a_0)$	$a_{a-a} (a_0)$
1.0700	-3.497
1.0800	-1.686
1.0900	-0.271
1.1000	0.864
1.1100	1.798
1.1200	2.580
1.1300	3.246
1.1400	3.819
1.1500	4.319
1.1600	4.758
1.1700	5.149
1.1800	5.498
1.1900	5.813
1.2000	6.098
1.3000	7.973
1.4000	8.997
1.5000	9.673

$\alpha (a_0)$	$a_{a-a} (a_0)$
1.6000	10.172
1.7000	10.567
1.8000	10.896
1.9000	11.180
2.0000	11.432
2.1000	11.659
3.0000	13.189
4.0000	14.488
5.0000	15.653
6.0000	16.759
7.0000	17.833
8.0000	18.887
9.0000	19.929
10.000	20.963
11.000	21.990
12.000	23.013
200.000	211.261
1000.000	1011.696

FIG. F.1 – Correspondance entre le paramètre α et la longueur de diffusion atome-atome a_{a-a} .

Annexe G

Code informatique

Le code informatique que j'ai utilisé est le code HYP3D écrit par Jean-Michel Launay. Nous présentons dans cette annexe un schéma récapitulant la chaîne de programmes utilisée dans ce code.

- **TBS** : Ce module calcule toutes les quantités indépendantes de l'énergie totale E et du moment angulaire total J , à savoir les états de surfaces $\varphi_k^{\Omega\epsilon_i\sigma}$ solution de (3.30), les termes de couplages $\mathcal{H}_{k'k''}^{\Omega'}$ de (3.34) et les fonctions rovibrationnelles de la diatomique $\phi_{\lambda\nu jm_j}(r_\lambda)$. On établit également dans ce module le lien entre les états hypersphériques et les états de la diatomique.
- **TJ** : Ce module calcule toutes les quantités dépendantes du moment angulaire total J mais indépendantes de l'énergie totale E , c'est-à-dire les couplages $\mathcal{C}_{k'\Omega',k''\Omega''}^J(\rho_p; \rho)$ de (3.35) et la matrice de passage du référentiel BF_Q au référentiel mobile de Jacobi BF_λ .
- **TK** : Ce module résout les équations différentielles couplées hyperradiales (3.33) pour chaque valeur de J et de E en utilisant la méthode de propagation de Johnson modifiée par Manolopoulos [101, 102] et détermine la matrice de réactance \mathbb{K} . On doit préciser entre autre l'état de rovibrationnel initial de la diatomique ainsi que l'énergie de collision E_{coll} .
- **TS** : Ce module calcule la matrice de diffusion \mathbb{S} connaissant la matrice \mathbb{K} . On obtient les sections efficaces intégrales d'état à état.
- **SR** : Ce module permet d'obtenir les sections efficaces et les taux de collision pour les processus élastiques et inélastiques en fonction de l'énergie de collision pour un état initial de la diatomique.

Annexe H

Publications et communications

H.1 Publications

- G. Quéméner, J.-M. Launay, P. Honvault,
“**Ultracold collisions between Li atoms and Li₂ diatoms in high vibrational states**”,
Phys. Rev. A 75 , 050701(R) (2007).
- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay, P. Soldán, D.E. Potter, J.M. Hutson,
“**Ultracold quantum dynamics : spin-polarized K+K₂ collisions with three identical bosons or fermions**”,
Phys. Rev. A 71, 032722 (2005).
- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay,
“**Sensitivity of the dynamics of Na + Na₂ collisions on the three-body interaction at ultralow energies**”,
Eur. Phys. J. D 30, 201 (2004).

H.2 Communications

Communications orales

- G. Quéméner, J.-M. Launay, P. Honvault,
“**Etude quantique de collisions moléculaires à ultra-basse énergie**”,
PAMO 2006, 4^{ème} colloque de la division Physique Atomique, Moléculaire et Optique de la Société Française de Physique,
Dijon (France), 5-7 juillet 2006.
- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay,
“**Ultracold alkali-dialkali collisions : a quantum mechanical study**”,
Achievements and Perspectives of Cold Molecules,
Les Houches (France), 26 février - 3 mars 2006.

- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay,
“Etude quantique des collisions moléculaires à ultra-basse énergie”,
Prix de la meilleure communication,
 Journées des doctorants,
 Rennes (France), 14 décembre 2005.

Communications par affiches

- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay,
“Ultracold alkali-dialkali collisions : a quantum mechanical study”,
 Achievements and Perspectives of Cold Molecules,
 Les Houches (France), 26 février - 3 mars 2006.
- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay,
“Etude quantique des collisions alcalin-dialcalin à ultra-basse énergie”,
 Congrès Général de la Société Française de Physique,
 Lille (France), 29 août - 2 septembre 2005.
- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay, P. Soldán, J.M. Hutson,
“Ultracold K + K₂ collisions : vibrational relaxation and elastic scattering”,
 ECAMP 8, The 8th European Conference on Atomic and Molecular Physics,
 Rennes (France), 6-10 juillet 2004.
- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay,
“Sensitivity of cross sections on the three-body interaction in ultracold Na + Na₂ collisions”,
 ECAMP 8, The 8th European Conference on Atomic and Molecular Physics,
 Rennes (France), 6-10 juillet 2004.
- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay,
“Sensitivity of cross sections on three-body interaction in ultracold Na + Na₂ collisions”,
 Bose-Einstein Condensation : from atoms to molecules,
 Durham (Grande-Bretagne), 30 mars - 3 avril 2004.
- G. Quéméner, P. Honvault, J.-M. Launay,
“Ultracold collisions between alkali atoms and dialkali molecules”,
 Theoretical concepts and recent experiments on cold molecules
 Volterra (Italie), 22-28 septembre 2003.

- P. Honvault, G. Quéméner, J.-M. Launay,
“Etude quantique des collisions alcalin-dialcalin à ultra-basse température”,
Congrès Général de la Société Française de Physique,
Lyon (France), 7-10 juillet 2003.

Bibliographie

- [1] S. Chu. “Nobel Lecture : The manipulation of neutral particles”, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 685–706 (1998).
- [2] C. N. Cohen-Tannoudji. “Nobel Lecture : Manipulating atoms with photons”, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 707–719 (1998).
- [3] W. D. Phillips. “Nobel Lecture : Laser cooling and trapping of neutral atoms”, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 721–741 (1998).
- [4] E. A. Cornell, C. E. Wieman. “Nobel Lecture : Bose-Einstein condensation in a dilute gas, the first 70 years and some recent experiments”, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 875–893 (2002).
- [5] W. Ketterle. “Nobel lecture : When atoms behave as waves : Bose-Einstein condensation and the atom laser”, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 1131–1151 (2002).
- [6] S. N. Bose. *Z. Phys.* **26**, 178 (1924).
- [7] A. Einstein. *Sitzungsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss.* , 261 (1924).
- [8] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell. “Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor”, *Science* **269**, 198–201 (1995).
- [9] K. B. Davis, M.-O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, W. Ketterle. “Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969–3973 (1995).
- [10] C. C. Bradley, C. A. Sackett, J. J. Tollett, R. G. Hulet. “Evidence of Bose-Einstein Condensation in an Atomic Gas with Attractive Interactions”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1687–1690 (1995).
- [11] A. E. Leanhardt, T. A. Pasquini, M. Saba, A. Schirotzek, Y. Shin, D. Kielpinski, D. E. Pritchard, W. Ketterle. “Cooling Bose-Einstein condensates below 500 picokelvin”, *Science* **301**, 1513–1515 (2003).
- [12] B. DeMarco, D. S. Jin. “Onset of Fermi Degeneracy in a Trapped Atomic Gas”, *Science* **285**, 1703–1706 (1999).
- [13] K. M. O’Hara, M. E. Gehm, S. R. Granade, S. Bali, J. E. Thomas. “Stable, strongly attractive, two-state mixture of lithium fermions in an optical trap”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2092–2095 (2000).
- [14] A. G. Truscott, K. E. Strecker, W. I. McAlexander, G. B. Partridge, R. G. Hulet. “Observation of Fermi pressure in a gas of trapped atoms”, *Science* **291**, 2570–2572 (2001).
- [15] J. Doyle, B. Friedrich, J. Kim, D. Patterson. “Buffer-gas loading of atoms and molecules into a magnetic trap”, *Phys. Rev. A* **52**, R2515–R2518 (1995).

- [16] J. D. Weinstein, R. deCarvalho, T. Guillet, B. Friedrich, J. M. Doyle. “Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures”, *Nature* **395**, 148–150 (1998).
- [17] H. L. Bethlem, G. Berden, G. Meijer. “Decelerating neutral dipolar molecules”, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1558–1561 (1999).
- [18] H. L. Bethlem, G. Berden, F. M. H. Crompvoets, R. T. Jongma, A. J. A. V. Roij, G. Meijer. “Electrostatic trapping of ammonia molecules”, *Nature* **406**, 491–494 (2000).
- [19] H. L. Bethlem, G. Berden, A. J. A. van Roij, F. M. H. Crompvoets, G. Meijer. “Trapping neutral molecules in a traveling potential well”, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5744–5747 (2000).
- [20] H. L. Bethlem, F. M. H. Crompvoets, R. T. Jongma, S. Y. T. van de Meerakker, G. Meijer. “Deceleration and trapping of ammonia using time-varying electric fields”, *Phys. Rev. A* **65**, 053416–1–20 (2002).
- [21] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, P. Pillet. “Formation of Cold Cs₂ Molecules through Photoassociation”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4402–4405 (1998).
- [22] A. N. Nikolov, E. E. Eyler, X. T. Wang, J. Li, H. Wang, W. C. Stwalley, P. L. Gould. “Observation of ultracold ground-state potassium molecules”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 703–706 (1999).
- [23] A. N. Nikolov, J. R. Ensher, E. E. Eyler, H. Wang, W. C. Stwalley, P. L. Gould. “Efficient production of ground-state potassium molecules at sub-mK temperatures by two-step photoassociation”, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 246–249 (2000).
- [24] C. Gabbanini, A. Fioretti, A. Lucchesini, S. Gozzini, M. Mazzoni. “Cold Rubidium Molecules Formed in a Magneto-Optical Trap”, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2814–2817 (2000).
- [25] F. K. Fatemi, K. M. Jones, P. D. Lett, E. Tiesinga. “Ultracold ground-state molecule production in sodium”, *Phys. Rev. A* **66**, 053401–1–4 (2002).
- [26] L. E. E. de Araujo, J. D. Weinstein, S. D. Gensemer, F. K. Fatemi, K. M. Jones, P. D. Lett, E. Tiesinga. “Two-color photoassociation spectroscopy of the lowest triplet potential of Na₂”, *J. Chem. Phys.* **119**, 2062–2074 (2003).
- [27] C. McKenzie, J. H. Denschlag, H. Häffner, A. Browaeys, L. E. E. de Araujo, F. K. Fatemi, K. M. Jones, J. E. Simsarian, D. Cho, A. Simoni, E. Tiesinga, P. S. Julienne, K. Helmerson, P. D. Lett, S. L. Rolston, W. D. Phillips. “Photoassociation of sodium in a Bose-Einstein condensate”, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 120403–1–4 (2002).
- [28] C. M. Dion, C. Drag, O. Dulieu, B. L. Tolra, F. Masnou-Seeuws, P. Pillet. “Resonant Coupling in the Formation of Ultracold Ground State Molecules via Photoassociation”, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2253–2256 (2001).
- [29] N. Vanhaecke, W. D. Melo, B. L. Tolra, D. Comparat, P. Pillet. “Accumulation of cold cesium molecules via photoassociation in a mixed atomic and molecular trap”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 063001–1–4 (2002).
- [30] R. Wynar, R. S. Freeland, D. J. Han, C. Ryu, D. J. Heinzen. “Molecules in a Bose-Einstein condensate”, *Science* **287**, 1016–1019 (2000).

- [31] S. Inouye, M. R. Andrews, J. Stenger, H.-J. Miesner, D. M. Stamper-Kurn, W. Ketterle. “Observation of Feshbach resonances in a Bose-Einstein condensate”, *Nature* **392**, 151–154 (1998).
- [32] R. A. Duine, H. T. C. Stoof. “Atom-molecule coherence in Bose gases”, *Phys. Rep.* **396**, 115–195 (2004).
- [33] E. A. Donley, N. R. Claussen, S. T. Thompson, C. E. Wieman. “Atom-molecule coherence in a Bose-Einstein condensate”, *Nature* **417**, 529–533 (2002).
- [34] S. Dürr, T. Volz, A. Marte, G. Rempe. “Observation of molecules produced from a Bose-Einstein condensate”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 020406–1–4 (2004).
- [35] C. Chin, A. J. Kerman, V. Vuletić, S. Chu. “Sensitive detection of cold cesium molecules formed on Feshbach resonances”, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 033201–1–4 (2003).
- [36] J. Herbig, T. Kraemer, M. Mark, T. Weber, C. Cheng, H.-C. Nägerl, R. Grimm. “Preparation of a pure molecular quantum gas”, *Science* **301**, 1510–1513 (2003).
- [37] N. R. Claussen, E. A. Donley, S. T. Thompson, C. E. Wieman. “Microscopic Dynamics in a Strongly Interacting Bose-Einstein Condensate”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 010401–1–4 (2002).
- [38] K. Xu, T. Mukaiyama, J. R. Abo-Shaeer, J. K. Chin, D. E. Miller, W. Ketterle. “Formation of quantum-degenerate sodium molecules”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 210402–1–4 (2003).
- [39] C. A. Regal, C. Ticknor, J. L. Bohn, D. S. Jin. “Creation of ultracold molecules from a Fermi gas of atoms”, *Nature* **424**, 47–50 (2003).
- [40] C. A. Regal, M. Greiner, D. S. Jin. “Observation of resonance condensation of fermionic atom pairs”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 040403–1–4 (2004).
- [41] K. E. Strecker, G. B. Partridge, R. G. Hulet. “Conversion of an atomic Fermi gas to a long-lived molecular Bose gas”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 080406–1–4 (2003).
- [42] J. Cubizolles, T. Bourdel, S. J. J. M. F. Kokkelmans, G. V. Shlyapnikov, C. Salomon. “Production of long-lived ultracold Li_2 molecules from a Fermi gas”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 240401–1–4 (2003).
- [43] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. H. Denschlag, R. Grimm. “Pure gas of optically trapped molecules created from fermionic atoms”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 240401–1–4 (2003).
- [44] M. Greiner, C. A. Regal, D. S. Jin. “Emergence of a molecular Bose-Einstein condensate from a Fermi gas”, *Nature* **426**, 537–540 (2003).
- [45] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. H. Denschlag, R. Grimm. “Bose-Einstein condensation of molecules”, *Science* **302**, 2101–2103 (2003).
- [46] M. W. Zwierlein, C. A. Stan, C. H. Schunck, S. M. F. Raupach, S. Gupta, Z. Hadzibabic, W. Ketterle. “Observation of Bose-Einstein condensation of molecules”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 250401–1–4 (2003).
- [47] T. Bourdel, L. Khaykovich, J. Cubizolles, J. Zhang, F. Chevy, M. Teichmann, L. Tarruell, S. J. J. M. F. Kokkelmans, C. Salomon. “Experimental study of

- the BEC-BCS crossover region in Lithium 6”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 050401–1–4 (2004).
- [48] P. Staantum, S. D. Kraft, J. Lange, R. Wester, M. Weidemüller. “Experimental investigation of ultracold atom-molecule collisions”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 023201–1–4 (2006).
- [49] N. Zahzam, T. Vogt, M. Mudrich, D. Comparat, P. Pillet. “Atom-molecule collisions in an optically trapped gas”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 023202–1–4 (2006).
- [50] T. Kraemer, M. Mark, P. Waldburger, J. G. Danzl, C. Chin, B. Engeser, A. D. Lange, K. Pilch, A. Jaakkola, H.-C. Nägerl, R. Grimm. “Evidence for Efimov quantum states in an ultracold gas of caesium atoms”, *Nature* **440**, 315–318 (2006).
- [51] V. Efimov. “Low-energy properties of three resonantly interacting particles”, *Sov. J. Nucl. Phys.* **29**, 546–553 (1979).
- [52] V. Efimov. “Energy levels arising from resonant two-body forces in a three-body system”, *Phys. Lett.* **8**, 563–564 (1970).
- [53] N. Balakrishnan, R. C. Forrey, A. Dalgarno. “Quenching of H₂ vibrations in ultracold He₃ and He₄ collisions”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3224–3227 (1998).
- [54] A. Volpi, J. L. Bohn. “Molecular vibration in cold-collision theory”, *Phys. Rev. A* **65**, 064702–1–4 (2002).
- [55] T. Stoecklin, A. Voronin, J. C. Rayez. “Vibrational deactivation of F₂($\nu=1, j=0$) by ³He at very low energy : A comparative study with the He-N₂ collision”, *Phys. Rev. A* **68**, 032716–1–9 (2003).
- [56] E. Bodo, F. A. Gianturco, A. Dalgarno. “Quenching of vibrationally excited CO($\nu=2$) molecules by ultra-cold collisions with ⁴He atoms”, *Chem. Phys. Lett.* **353**, 127–130 (2002).
- [57] N. Balakrishnan, G. C. Groenenboom, R. V. Krems, A. Dalgarno. “The He-CaH(² Σ^+) interaction. II. Collisions at cold and ultracold temperatures”, *J. Chem. Phys.* **118**, 7386–7393 (2003).
- [58] A. B. Elkowitz, R. E. Wyatt. “Quantum mechanical reaction cross sections for the three-dimensional hydrogen exchange reaction”, *J. Chem. Phys.* **62**, 2504–2506 (1975).
- [59] G. C. Schatz, A. Kuppermann. “Quantum mechanical reactive scattering for three-dimensional atom plus diatom systems. I. Theory”, *J. Chem. Phys.* **65**, 4642–4667 (1976).
- [60] R. B. Walker, E. B. Stechel, J. C. Light. “Accurate H₃ dynamics on an accurate H₃ potential surface”, *J. Chem. Phys.* **69**, 2922–2923 (1978).
- [61] J.-M. Launay, M. L. Dourneuf. “Hyperspherical description of collinear reactive scattering”, *J. Phys. B* **15**, L455–L461 (1982).
- [62] B. Lepetit, J.-M. Launay, M. L. Dourneuf. “Quantum study of electronically non-adiabatic collinear reactions. I. Hyperspherical description of the electro-nuclear dynamics”, *Chem. Phys.* **106**, 103–110 (1986).
- [63] B. Lepetit, J.-M. Launay, M. L. Dourneuf. “Quantum study of electronically non-adiabatic collinear reactions. II. Influence of spin-orbit transitions on the F + HH reaction”, *Chem. Phys.* **106**, 111–122 (1986).

- [64] R. T. Pack, G. A. Parker. “Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. Theory”, *J. Chem. Phys.* **87**, 3888–3921 (1987).
- [65] J.-M. Launay, M. L. Dourneuf. “Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross sections for the reaction $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$ ”, *Chem. Phys. Lett.* **163**, 178–187 (1989).
- [66] B. Lepetit, J.-M. Launay. “Quantum mechanical study of the reaction $\text{He}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{He}^++\text{H}$ with hyperspherical coordinates”, *J. Chem. Phys.* **95**, 6159–6168 (1991).
- [67] G. A. Parker, R. B. Walker, B. K. Kendrick, R. T. Pack. “Accurate quantum calculations on three-body collisions in recombination and collision-induced dissociation. I. Converged probabilities for the $\text{H}+\text{Ne}_2$ system”, *J. Chem. Phys.* **117**, 6083–6102 (2002).
- [68] P. Honvault, J.-M. Launay. “Quantum mechanical study of the $\text{F}+\text{D}_2 \rightarrow \text{DF}+\text{F}$ reaction”, *Chem. Phys. Lett.* **287**, 270–274 (1998).
- [69] P. Honvault, J.-M. Launay. “A quantum-mechanical study of the dynamics of the $\text{N}(^2D)+\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}+\text{H}$ reaction”, *J. Chem. Phys.* **111**, 6665–6667 (1999).
- [70] P. Honvault, J.-M. Launay. “A quantum-mechanical study of the dynamics of the $\text{O}(^1D)+\text{H}_2 \rightarrow \text{OH}+\text{H}$ insertion reaction”, *J. Chem. Phys.* **114**, 1057–1059 (2001).
- [71] B. Bussery-Honvault, P. Honvault, J.-M. Launay. “A study of the $\text{C}(^1D)+\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}+\text{H}$ reaction : Global potential energy surface and quantum dynamics”, *J. Chem. Phys.* **115**, 10701–10708 (2001).
- [72] N. Balakrishnan, A. Dalgarno. “Chemistry at ultracold temperatures”, *Chem. Phys. Lett.* **341**, 652–656 (2001).
- [73] E. Bodo, F. A. Gianturco, A. Dalgarno. “ $\text{F}+\text{D}_2$ reaction at ultracold temperatures”, *J. Chem. Phys.* **116**, 9222–9227 (2002).
- [74] M. Qiu, Z. Ren, L. Che, D. Dai, S. A. Harich, X. Wang, X. Yang, C. Xu, D. Xie, M. Gustafsson, R. T. Skodje, Z. Sun, D. H. Zhang. “Observation of Feshbach resonances in the $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ reaction”, *Science* **311**, 1440–1443 (2006).
- [75] S. C. Althorpe, D. C. Clary. “Quantum scattering calculations on chemical reactions”, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **54**, 493–529 (2003).
- [76] P. Soldán, M. T. Cvitaš, J. M. Hutson, P. Honvault, J.-M. Launay. “Quantum dynamics of ultracold $\text{Na} + \text{Na}_2$ collisions”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 153201–1–4 (2002).
- [77] G. Quémener, P. Honvault, J.-M. Launay. “Sensitivity of the dynamics of $\text{Na} + \text{Na}_2$ collisions on the three-body interaction at ultralow energies”, *Eur. Phys. J. D.* **30**, 201–207 (2004).
- [78] G. Quémener, P. Honvault, J.-M. Launay, P. Soldán, D. E. Potter, J. M. Hutson. “Ultracold quantum dynamics : spin-polarized $\text{K}+\text{K}_2$ collisions with three identical bosons or fermions”, *Phys. Rev. A* **71**, 032722–1–10 (2005).
- [79] M. T. Cvitaš, P. Soldán, J. M. Hutson, P. Honvault, J.-M. Launay. “Ultracold $\text{Li} + \text{Li}_2$ collisions : bosonic and fermionic cases”, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 033201–1–4 (2005).

- [80] M. T. Cvitaš, P. Soldán, J. M. Hutson, P. Honvault, J.-M. Launay. “Ultracold collisions involving heteronuclear alkali metal dimers”, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 200402–1–4 (2005).
- [81] D. S. Petrov, C. Salomon, G. V. Shlyapnikov. “Weakly bound dimers of fermionic atoms”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 090404–1–4 (2004).
- [82] D. S. Petrov, C. Salomon, G. V. Shlyapnikov. “Scattering properties of weakly bound dimers of fermionic atoms”, *Phys. Rev. A* **71**, 012708–1–15 (2005).
- [83] S. Jonsell, H. Heiselberg, C. J. Pethick. “Universal behavior of the energy of trapped few-boson systems with large scattering length”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 250401–1–4 (2002).
- [84] S. Jonsell. “Universality of the three-boson system close to a Feshbach resonance”, *J. Phys. B* **37**, S245–S255 (2004).
- [85] D. S. Petrov. “Three-body problem near a narrow Feshbach resonance”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 143201–1–4 (2004).
- [86] E. Nielsen, E. Suno, B. D. Esry. “Efimov resonances in atom-diatom scattering”, *Phys. Rev. A* **66**, 012705–1–7 (2002).
- [87] A. S. Jensen, D. V. Fedorov. “Efimov states in asymmetric systems”, *Europhys. Lett.* **62**, 336–342 (2003).
- [88] J. P. D’Incao, B. Esry. “Manifestation of the Efimov effect for three identical bosons”, *Phys. Rev. A* **72**, 032710–1–9 (2005).
- [89] E. Garrido, D. V. Fedorov, A. S. Jensen. “Efimov effect in three-body resonance decays”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 112501–1–4 (2006).
- [90] B. D. Esry, C. H. Greene. “A *ménage à trois* laid bare”, *Nature* **440**, 289–290 (2006).
- [91] J. P. D’Incao, B. Esry. “Scattering length scaling laws for ultracold three-body collisions”, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 213201–1–4 (2005).
- [92] J. P. D’Incao, B. Esry. “Mass dependence of ultracold three-body collision rates”, *Phys. Rev. A* **73**, 030702(R)–1–4 (2006).
- [93] H. Suno, B. D. Esry, C. H. Greene. “Recombination of three ultracold fermionic atoms”, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 053202–1–4 (2003).
- [94] B. D. Esry, C. H. Greene, H. Suno. “Threshold laws for three-body recombination”, *Phys. Rev. A* **65**, 010705(R)–1–4 (2001).
- [95] R. V. Krems, A. Dalgarno. “Quantum-mechanical theory of atom-molecule and molecular collisions in a magnetic field : spin depolarization”, *J. Chem. Phys.* **120**, 2296–2307 (2004).
- [96] R. V. Krems. “Molecules near absolute zero and external field control of atomic and molecular dynamics”, *International Reviews in Physical Chemistry* **24**, 99–118 (2005).
- [97] R. V. Krems. “Controlling collisions of ultracold atoms with dc electric fields”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 123202–1–4 (2006).
- [98] M. T. Cvitaš. “Interactions and collisions of cold molecules : lithium + lithium dimer”, *Ph.D. Thesis, University of Durham* (2004).

- [99] K. Willner. “Theoretical study of weakly bound vibrational states of the sodium trimer : numerical methods ; prospects for the formation of Na_3 in an ultracold gas”, *Ph. D. Thesis, Université de Paris–Sud XI (Orsay), Universität Hannover* (2005).
- [100] A. M. Arthurs, A. Dalgarno. “The theory of scattering by a rigid rotator”, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **256**, 540–551 (1960).
- [101] B. R. Johnson. “The multichannel log-derivative method for scattering calculations”, *J. Comp. Phys.* **13**, 445–449 (1973).
- [102] D. E. Manolopoulos. “An improved log derivative method for inelastic scattering”, *J. Chem. Phys.* **85**, 6425–6429 (1986).
- [103] R. N. Zare. “Angular momentum : understanding spatial aspects in chemistry and physics”, (*Wiley-Interscience, New-York*) (1988).
- [104] J. Z. H. Zhang. “Theory and application of quantum molecular dynamics”, (*World Scientific, Singapore*) (1999).
- [105] J.-M. Launay. “Body-fixed formulation of rotational excitation : exact and centrifugal decoupling results for CO-He”, *J. Phys. B* **9**, 1823–1838 (1976).
- [106] R. T. Pack. “Space-fixed vs body-fixed axes in atom-diatom molecule scattering. Sudden approximation”, *J. Chem. Phys.* **60**, 633–639 (1974).
- [107] P. McGuire, D. J. Kouri. “Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions j_z -conserving coupled states approximation”, *J. Chem. Phys.* **60**, 2488–2499 (1974).
- [108] L. M. Delves. “Tertiary and general-order collisions”, *Nucl. Phys.* **9**, 391–399 (1958/1959).
- [109] L. M. Delves. “Tertiary and general-order collisions (II)”, *Nucl. Phys.* **20**, 275–308 (1960).
- [110] V. Fock. “On the Schrödinger equation of the helium atom”, *D. Kon. Nors. Vidensk. Selsk. Forth.* **31**, 138 (1958).
- [111] F. T. Smith. “Participation of vibration in exchange reactions”, *J. Chem. Phys.* **31**, 1352–1359 (1959).
- [112] F. T. Smith. “Generalized angular momentum in many-body collisions”, *Phys. Rev.* **120**, 1058–1069 (1960).
- [113] F. T. Smith. “A symmetric representation for three-body problems. I. Motion in a plane”, *J. Math. Phys.* **3**, 735–748 (1962).
- [114] R. C. Whitten, F. T. Smith. “Symmetric representation for three-body problems. II. Motion in space”, *J. Math. Phys.* **9**, 1103–1113 (1968).
- [115] B. R. Johnson. “On hyperspherical coordinates and mapping the internal configurations of a three body system”, *J. Chem. Phys.* **73**, 5051–5058 (1980).
- [116] B. R. Johnson. “The classical dynamics of three particles in hyperspherical coordinates”, *J. Chem. Phys.* **79**, 1906–1915 (1983).
- [117] B. R. Johnson. “The quantum dynamics of three particles in hyperspherical coordinates”, *J. Chem. Phys.* **79**, 1916–1925 (1983).
- [118] R. T. Pack. “Coordinates for an optimum CS approximation in reactive scattering. Sudden Approximations”, *Chem. Phys. Lett.* **108**, 333–338 (1984).

- [119] R. T. Pack, G. A. Parker. “Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. III. Small theta behavior and corrigenda”, *J. Chem. Phys.* **90**, 3511–3519 (1989).
- [120] R. T. Pack, R. B. Walker, B. K. Kendrick. “Three-body collision contributions to recombination and collision-induced dissociation. I. Cross sections”, *J. Chem. Phys.* **109**, 6701–6713 (1998).
- [121] J.-M. Launay, B. Lepetit. “Three-dimensional quantum study of the reaction $\text{H} + \text{FH}(v, j) \rightarrow \text{HF}(v', j') + \text{H}$ in hyperspherical coordinates”, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 346–352 (1988).
- [122] J.-M. Launay, M. L. Dourneuf. “Quantum mechanical calculations of integral cross sections for the reaction $\text{H} + \text{FH}(v, j) \rightarrow \text{HF}(v', j') + \text{H}$ by the hyperspherical method”, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 473–483 (1990).
- [123] J.-M. Launay. “Dynamical processes in molecular physics : lectures from the first EPS Southern European School of Physics, Avila, September 1991 - Introduction to the quantum theory of reactive scattering”, edited by G. Delgado-Barrio (IOP Publishing Company), 97–120 (1993).
- [124] P. Honvault, J.-M. Launay. “Theory of chemical reaction dynamics - Quantum dynamics of insertion reactions”, edited by A. Lagana and G. Lendvay, *NATO Science Series Vol. 145 (Kluwer, Dordrecht)*, 187 (2004).
- [125] W. H. Miller. “Coupled equations and the minimum principle for collisions of an atom and a diatomic molecule, including rearrangements”, *J. Chem. Phys.* **50**, 407–418 (1969).
- [126] B. Podolsky. “Quantum-mechanically correct form of Hamiltonian function for conservative systems”, *Phys. Rev.* **32**, 812–816 (1928).
- [127] D. Secrest. “Atom-molecule collision theory. A guide for experimentalist - Rotational excitation I : the quantal treatment”, edited by R. B. Bernstein (Plenum, New York), 265–299 (1979).
- [128] L. D. Thomas, M. H. Alexander, B. R. Johnson, W. A. Lester, J. C. Light, K. D. McLenithan, G. A. Parker, M. J. Redmon, T. G. Schmalz, D. Secrest, R. B. Walker. “Comparison of numerical methods for solving the second-order differential equations in molecular scattering theory”, *J. Comp. Phys.* **41**, 407–426 (1981).
- [129] R. de Vogelaere. “A method for the numerical integration of differential equations of second order without explicit first derivatives”, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **54**, 119–125 (1955).
- [130] J. W. A. Lester. “De Vogelaere’s method for the numerical integration of second-order differential equations without explicit first derivatives : Applications to coupled equations arising from the Schrödinger equation”, *J. Comp. Phys.* **3**, 322–325 (1968).
- [131] W. N. Sams, D. J. Kouri. “Noniterative solution of integral equations for scattering. I. Single channels”, *J. Chem. Phys.* **51**, 4809–4814 (1969).
- [132] W. N. Sams, D. J. Kouri. “Noniterative solution of integral equations for scattering. II. Coupled channels”, *J. Chem. Phys.* **51**, 4815–4819 (1969).

- [133] B. H. Choi, K. T. Tang. “Inelastic collisions between an atom and a diatomic molecule. I. Theoretical and numerical considerations for the close coupling approximation”, *J. Chem. Phys.* **63**, 1775–1782 (1975).
- [134] R. G. Gordon. “New method for constructing wavefunctions for bound states and scattering”, *J. Chem. Phys.* **51**, 14–25 (1969).
- [135] C. C. Rankin, J. C. Light. “Quantum solution of collinear reactive triatomic systems : $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ ”, *J. Chem. Phys.* **51**, 1701–1719 (1969).
- [136] G. Miller, J. C. Light. “Quantum calculations of collinear reactive triatomic systems. II. Theory”, *J. Chem. Phys.* **54**, 1635–1642 (1971).
- [137] A. S. Cheung, D. J. Wilson. “Quantum vibrational transition probabilities in atom-diatom molecule collisions”, *J. Chem. Phys.* **51**, 3448–3457 (1969).
- [138] D. Secrest, B. R. Johnson. “Exact quantum-mechanical calculation of a collinear collision of a particle with a harmonic oscillator”, *J. Chem. Phys.* **45**, 4556–4570 (1966).
- [139] B. R. Johnson, D. Secrest. “The solution of the nonrelativistic quantum scattering problem without exchange”, *J. Math. Phys.* **7**, 2187–2195 (1966).
- [140] F. Mrugala, D. Secrest. “The generalized log-derivative method for inelastic and reactive collisions”, *J. Chem. Phys.* **78**, 5954–5961 (1983).
- [141] B. R. Johnson. “New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem”, *J. Chem. Phys.* **67**, 4086–4093 (1977).
- [142] B. R. Johnson. “The renormalized Numerov method applied to calculating bound states of the coupled-channel Schroedinger equation”, *J. Chem. Phys.* **69**, 4678–4688 (1978).
- [143] F. D. Colavecchia, F. Mrugala, G. A. Parker, R. T. Pack. “Accurate quantum calculations on three-body collisions in recombination and collision-induced dissociation. The smooth variable discretized enhanced renormalized Numerov propagator”, *J. Chem. Phys.* **118**, 10387–10398 (2003).
- [144] J. C. Light, R. B. Walker. “An R matrix approach to the solution of coupled equations for atom-molecule reactive scattering”, *J. Chem. Phys.* **65**, 4272–4282 (1976).
- [145] G. A. Parker, T. G. Schmalz, J. C. Light. “A variable interval variable step method for the solution of linear second order coupled differential equations”, *J. Chem. Phys.* **73**, 1757–1764 (1980).
- [146] G. A. Parker, J. C. Light, B. R. Johnson. “The logarithmic derivative-variable interval variable step hybrid method for the solution of coupled linear second-order differential equations”, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 572–575 (1980).
- [147] J. V. Lill, T. G. Schmalz, J. C. Light. “Imbedded matrix Green’s functions in atomic and molecular scattering theory”, *J. Chem. Phys.* **78**, 4456–4463 (1983).
- [148] M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos. “A stable linear reference potential algorithm for solution of the quantum close-coupled equations in molecular scattering theory”, *J. Chem. Phys.* **86**, 2044–2050 (1987).
- [149] E. P. Wigner. “On the Behavior of cross sections near thresholds”, *Phys. Rev.* **73**, 1002–1009 (1948).

- [150] N. Balakrishnan, R. C. Forrey, A. Dalgarno. “Threshold phenomena in ultra-cold atom-molecule collisions”, *Chem. Phys. Lett.* **280**, 1–4 (1997).
- [151] N. Balakrishnan, V. Karchenko, R. C. Forrey, A. Dalgarno. “Complex scattering lengths in multi-channel atom-molecule collisions”, *Chem. Phys. Lett.* **280**, 5–9 (1997).
- [152] MOLPRO. est un ensemble de programmes écrits par H.-J. Werner et P. J. Knowles avec contributions d’autres auteurs. *Pour plus de détails, regarder <http://www.tc.bham.ac.uk/molpro>*.
- [153] J. Čížek. *J. Chem. Phys.* **45**, 4526 (1966).
- [154] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz. “Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes”, *Chem. Rev.* **94**, 1887 – 1930; (1994).
- [155] B. Bussery-Honvault, J.-M. Launay, R. Moszynski. “Cold collisions of ground-state calcium atoms in a laser field : a theoretical study”, *Phys. Rev. A* **68**, 032718–1–14 (2003).
- [156] A. D. Buckingham. “Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces”, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107–142 (1967).
- [157] B. M. Axilrod, E. Teller. “Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms”, *J. Chem. Phys.* **11**, 299–300 (1943).
- [158] C. Schwartz. “The analytical representation of electronic potential-energy surfaces”, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 669–688 (1989).
- [159] N. Aronszajn. “Theory of Reproducing Kernels”, *Trans. Am. Math. Soc.* **68**, 337–404 (1950).
- [160] T.-S. Ho, H. Rabitz. “A general method for constructing multidimensional molecular potential energy surfaces from *ab initio* calculations”, *J. Chem. Phys.* **104**, 2584–2597 (1996).
- [161] T.-S. Ho, T. Hollebeek, H. Rabitz, L. B. Harding, G. C. Schatz. “A global H₂O energy surface for the reaction O(¹D)+H₂ → OH+H”, *JCP* **105**, 10472–10486 (1996).
- [162] J. Higgins, T. Hollebeek, J. Reho, T.-S. Ho, K. K. Lehmann, H. Rabitz, G. Scoles. “On the importance of exchange effects in three-body interactions : the lowest quartet state of Na₃”, *J. Chem. Phys.* **112**, 5751–5761 (2000).
- [163] F. D. Colavecchia, J. J. P. Burke, W. J. Stevens, M. R. Salazar, G. A. Parker, R. T. Pack. “The potential energy surface for spin-aligned Li₃(1⁴A′) and the potential energy curve for spin-aligned Li₂(a³Σ_u⁺)”, *J. Chem. Phys.* **118**, 5484–5495 (2003).
- [164] M. T. Cvitaš, P. Soldán, J. M. Hutson. “Long range intermolecular forces in triatomic systems : connecting the atom-diatom and atom-atom-atom representations”, *Mol. Phys.* **104**, 23–31 (2006).
- [165] F. Stienkemeier, W. E. Ernst, J. Higgins, G. Scoles. “On the use of liquid helium cluster beams for the preparation and spectroscopy of the triplet states of alkali dimers and other weakly bound complexes”, *J. Chem. Phys.* **102**, 615–617 (1995).

- [166] M. Gutowski. “Highly accurate *ab-initio* calculation of the interaction potential for two sodium atoms with parallel spins”, *J. Chem. Phys.* **110**, 4695–4698 (1999).
- [167] P. Soldán, M. T. Cvitaš, J. M. Hutson. “Three-body nonadditive forces between spin-polarized alkali-metal atoms”, *Phys. Rev. A* **67**, 054702–1–4 (2003).
- [168] M. Rérat, B. Bussery-Honvault. “Intramolecular dependence of the frequency dependent polarizabilities of $\text{Li}_2(a^3\Sigma_u^+)$ and $\text{Na}_2(a^3\Sigma_u^+)$ and van der Waals dispersion coefficients for atom-diatom and diatom-diatom alkali dimers”, *Mol. Phys.* **101**, 373–380 (2003).
- [169] T. Mukaiyama, J. R. Abo-Shaeer, K. Xu, J. K. Chin, W. Ketterle. “Dissociation and decay of ultracold sodium molecules”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 180402–1–4 (2004).
- [170] J. C. Flasher, R. C. Forrey. “Cold collisions between argon atoms and hydrogen molecules”, *Phys. Rev. A* **65**, 032710–1–8 (2002).
- [171] P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner. “Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions”, *J. Chem. Phys.* **99**, 5219–5227 (1993).
- [172] A. Derevianko, W. R. Johnson, M. S. Safronova, J. F. Babb. “high-precision calculations of dispersion coefficients, static dipole polarizabilities, and atom-wall interaction constants for alkali-metal atoms”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3589–3592 (1999).
- [173] S. G. Porsev, A. Derevianko. “Accurate relativistic many-body calculations of van der Waals coefficients C_8 and C_{10} for alkali-metal dimers”, *J. Chem. Phys.* **119**, 844–850 (2003).
- [174] P. Soldán, J. M. Huston. “On the long-range and short-range behavior of potentials from reproducing kernel Hilbert space interpolation”, *J. Chem. Phys.* **112**, 4415–4416 (2000).
- [175] L. Li, A. M. Lyyra, W. T. Luh, W. C. Stwalley. “Observation of the $^{39}\text{K}_2 a^3\Sigma_u^+$ state by perturbation facilitated optical-optical double resonance resolved fluorescence spectroscopy”, *J. Chem. Phys.* **93**, 8452–8463 (1990).
- [176] G. Zhao, W. T. Zemke, J. T. Kim, H. Wang, J. T. Bahns, W. C. Stwalley, L. Li, A. M. Lyyra, C. Amiot. “New measurement of the $a^3\Sigma_u^+$ state of K_2 and improved analysis of long-range dispersion and exchange interactions between two K atoms”, *J. Chem. Phys.* **105**, 7976–7985 (1996).
- [177] M. Mérawa, M. Rérat, B. Bussery-Honvault. “Intramolecular dependence of the frequency dependent polarizabilities of $\text{K}_2(a^3\Sigma_u^+)$ and van der Waals dispersion coefficients for $\text{X}+\text{K}_2$, X_2+K and X_2+K_2 ($\text{X}=\text{Li},\text{Na},\text{K}$)”, *Theochem. J. Mol. Struct.* **633**, 137–144 (2003).
- [178] C. Amiot, O. Dulieu. “The Cs_2 ground electronic state by Fourier transform spectroscopy : Dispersion coefficients”, *J. Chem. Phys.* **117**, 5155–5164 (2002).
- [179] G. Quémener, P. Honvault, J.-M. Launay. “Ultracold collisions between alkali atoms and dialkali molecules in their high vibrational states”, *à paraître*.
- [180] D. A. Brue, X. Li, G. A. Parker. “Conical interaction between the lowest spin-aligned $\text{Li}_3(^4A')$ potential-energy surfaces”, *J. Chem. Phys.* **123**, 091101–1–4 (2005).

- [181] W. C. Stwalley, Y.-H. Uang, G. Pichler. “Pure long-range molecules”, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1164–1167 (1978).
- [182] W. C. Stwalley. “Collisions and reactions of ultracold molecules”, *Can. J. Chem.* **82**, 709–712 (2004).
- [183] E. Bodo, F. A. Gianturco. “Features of chemical reactions at vanishing kinetic energy : the presence of internally “hot” reagents”, *Eur. Phys. J. D.* **31**, 423–427 (2004).
- [184] G. Zinner, T. Binnewies, F. Riehle, E. Tiemann. “Photoassociation of cold Ca atoms”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2292–2295 (2000).
- [185] C. Degenhardt, T. Binnewies, G. Wilpers, U. Sterr, F. Riehle, C. Lisdat, E. Tiemann. “Photoassociation spectroscopy of cold calcium atoms”, *Phys. Rev. A* **67**, 043408–1–6 (2003).
- [186] I. G. Kaplan, S. Roszak, J. Leszczynski. “Nature of binding in the alkaline-earth clusters : Be_3 , Mg_3 , and Ca_3 ”, *J. Chem. Phys.* **113**, 6245–6252 (2000).
- [187] I. G. Kaplan, J. N. Murrell, S. Roszak, J. Leszczynski. “*Ab initio* model potentials for the alkaline-earth trimers Be_3 , Mg_3 , and Ca_3 ”, *Mol. Phys.* **100**, 843–849 (2002).
- [188] S. P. Walch, J. C. W. Bauschlicher. “On $3d$ bonding in the transition metal trimers : The electronic structure of equilateral triangle Ca_3 , Sc_3 , Sc_3^+ and Ti_3^+ ”, *J. Chem. Phys.* **83**, 5735–5742 (1985).
- [189] T. J. Lee, A. P. Rendell, P. R. Taylor. “The structures, binding energies and vibrational frequencies of Ca_3 and Ca_4 : an application of the CCSD(T) method”, *Theor. Chim. Acta.* **83**, 165–175 (1992).
- [190] C. R. Vidal. “The molecular constants and potential energy curves of the Ca_2 $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ system from laser induced fluorescence”, *J. Chem. Phys.* **72**, 1864–1874 (1980).
- [191] O. Allard, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann. “Ground-state potential of the Ca dimer from Fourier-transform spectroscopy”, *Phys. Rev. A* **66**, 042503 (2002).
- [192] J. V. Lill, G. A. Parker, J. C. Light. “Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory”, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 483–489 (1982).
- [193] Z. Bacic, J. C. Light. “Highly excited vibrational levels of “floppy” triatomic molecules : A discrete variable representation–Distributed Gaussian basis approach”, *J. Chem. Phys.* **85**, 4594–4604 (1986).
- [194] J. C. Light, I. P. Hamilton, J. V. Lill. “Generalized discrete variable representation in quantum mechanics”, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400–1409 (1985).
- [195] J. V. Lill, G. A. Parker, J. C. Light. “The discrete variable-finite basis approach to quantum scattering”, *J. Chem. Phys.* **85**, 900–910 (1986).
- [196] D. T. Colbert, W. H. Miller. “A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S -matrix Kohn method”, *J. Chem. Phys.* **96**, 1982–1991 (1992).
- [197] P. M. Morse. “Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels”, *Phys. Rev.* **34**, 57–64 (1929).

- [198] D. G. Truhlar, K. Onda. “Numerical evaluation of matrix elements over eigenfunctions in one-dimensional vibrational problems”, *Phys. Rev. A* **23**, 973–974 (1981).
- [199] G. B. Arfken, H. J. Weber. “Mathematical methods for physicists”, (*Academic press, San diego, 5th edition*) (2001).
- [200] A. Simoni, J.-M. Launay. “Ultracold atom-molecule collisions with hyperfine coupling”, *Laser Physics* **16**, 707–712 (2006).
- [201] P. O. Fedichev, M. W. Reynolds, G. V. Shlyapnikov. “Three-body recombination of ultracold atoms to a weakly bound s level”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2921–2924 (1996).
- [202] E. Nielsen, J. H. Macek. “Low-energy recombination of identical bosons by three-body collisions”, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1566–1569 (1999).
- [203] B. D. Esry, C. H. Greene, J. James P. Burke. “Recombination of three atoms in the ultracold limit”, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1751–1754 (1999).
- [204] P. F. Bedaque, E. Braaten, H.-W. Hammer. “Three-body recombination in Bose gases with large scattering length”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 908–911 (2000).
- [205] K. Willner, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws. “Mapped grid methods for long-range molecules and cold collisions”, *J. Chem. Phys.* **120**, 548–561 (2004).
- [206] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws. “Mapped Fourier methods for long-range molecules : Application to perturbations in the $\text{Rb}_2(0_u^+)$ photoassociation spectrum”, *J. Chem. Phys.* **110**, 9865–9876 (1999).
- [207] V. Kokoouline, F. Masnou-Seeuws. “Calculation of loosely bound levels for three-body quantum system using hyperspherical coordinates with a mapping procedure”, *Phys. Rev. A* **73**, 012702–1–11 (2006).
- [208] Y. Lu, S.-Y. Lee, D. H. Zhang. “A full dimensional time-dependent wave packet study for the H4 four-center, collision induced dissociation, and single exchange reactions : Reaction probabilities for $J = 0$ ”, *J. Chem. Phys.* **124**, 011101–1–4 (2006).
- [209] M. Abramowitz, I. A. Stegun. “Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables”, (*Dover, New York*) (1972).