



HAL
open science

Etude et modélisation quantiques de propriétés thermophysiques et de transport par des méthodes phase-amplitude : collisions, interactions, trajectoires

Henri Piel

► **To cite this version:**

Henri Piel. Etude et modélisation quantiques de propriétés thermophysiques et de transport par des méthodes phase-amplitude : collisions, interactions, trajectoires. Autre [cond-mat.other]. Université d'Angers, 2019. Français. NNT : 2019ANGE0059 . tel-03041554

HAL Id: tel-03041554

<https://theses.hal.science/tel-03041554v1>

Submitted on 5 Dec 2020

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : *Physique atomique et moléculaire*

Par **Henri PIEL**

Etude et modélisation quantiques de propriétés thermophysiques et de transport par des méthodes phase-amplitude : collisions, interactions, trajectoires

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 20 Novembre 2019
Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou
Thèse N° : 161540

Rapporteurs avant soutenance :

Ioan Schneider	Professeur des Universités Université du Havre
Maurice Raoult	Chargé de Recherche au CNRS Université Paris-Sud
Lorenzo Ugo Ancarani	Professeur des Universités Université de Lorraine

Composition du Jury :

Président du jury Narcis Avarvari	Directeur de Recherche au CNRS Université d'Angers
Nadine Halberstadt	Directrice de Recherche au CNRS Université de Toulouse III - Paul Sabatier
Directeur de thèse Michel Chrysos	Professeur des Universités Université d'Angers

Remerciements

Quoi de plus naturel que de démarrer ces remerciements par chacun des membres de ma famille. Tout d'abord, je voudrais remercier mes parents, Bruno et Geneviève, qui m'ont toujours soutenu dans mes choix, que ce soit dans les études ou en dehors. Je suis extrêmement reconnaissant envers mes sœurs et mon frère, Lucie, Géraldine, Denis, mes beaux-frères et ma belle-sœur, Vincent, Arnaud, Elodie. Chacun a su être présent, par un simple mot, une attention. A cette liste s'ajoutent bien sûr tous mes neveux et nièces, Maxime, Léonie, Augustin, Victor, Alban, Justine et Sarah qui, malgré leur jeune âge, offrent leurs encouragements par leur simple présence et leur bonne humeur sans forcément en avoir conscience. J'en profite bien sûr pour remercier également Joëlle et Joseph qui ont pu voir évoluer et se concrétiser ce projet.

Pour leur amitié au quotidien, je remercie les doctorants que j'ai côtoyé, Nicolas, Gabriel, Jérémie, Christophe, Dominique, Vincent, Théo et Fabien, avec une attention spéciale pour les trois derniers avec qui j'ai eu l'occasion de partager mon bureau pour des périodes plus ou moins courtes. Merci surtout à Vincent pour avoir pris le temps de m'initier à sa passion. Bien sûr, Nicolas et Gabriel ont une place particulière. Collègues et amis depuis la Licence, nous avons partagé cours, examens, discussions, déjeuners journaliers et tant d'autres.

De manière générale, je tiens à remercier l'ensemble des physiciens et chimistes, membres des laboratoires MOLTECH-Anjou et Lphia ainsi que leur directeur respectif, Marc Sallé et François Sanchez.

Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance de pouvoir enseigner la physique à des étudiants de première et seconde année. Je remercie ainsi vivement les responsables des départements de physique et de chimie pour leur soutien, respectivement Patrice Raso et Maïtena Ocafrain. J'en profite également pour remercier tous ceux avec qui j'ai pu avoir des interactions à un moment donné dans le cadre de l'enseignement, que ce soit une discussion au détour d'un couloir ou simplement la surveillance d'un examen. Je n'essaierai

pas ici de tous les citer de peur d'omettre un ou deux noms, mais je me doute qu'ils se reconnaîtront.

Je remercie bien entendu les membres du jury et les rapporteurs de ce manuscrit qui me font l'honneur de juger ce travail.

Ensuite et surtout, je me dois de saluer le travail réalisé par le directeur de cette thèse, Michel Chrysos. Michel a fait preuve d'un soutien indéfectible à chaque instant en étant présent quotidiennement. Il faut savoir que notre collaboration ne se résume pas à ces trois années de doctorat mais remonte à ma première année à la faculté des sciences d'Angers. En huit ans, Michel a été pour moi successivement enseignant, responsable de mon parcours Licence Physique et Applications, maître de stage en première et deuxième année de Master, directeur de thèse et collègue dans l'enseignement. A l'initiative de cette thèse, Michel a eu suffisamment confiance en moi pour me proposer cette aventure et rien que pour cela, je peux le remercier chaleureusement. Profondément humain, il m'a enseigné les bons côtés mais aussi les difficultés de la vie de chercheur. C'est un scientifique acharné avec qui les discussions ont toujours été stimulantes, passionnées, franches mais surtout enrichissantes.

Enfin, je clos cette phase de remerciements par Delphine, celle qui est certainement la plus importante à mes yeux. Delphine me soutient (et me supporte!) depuis mes débuts à Angers. Elle a su être rassurante en m'offrant un soutien moral indéfectible et c'est pourquoi je suis heureux de lui dédier cette thèse.

à Delphine...

...et un peu Incognito...

Table des matières

Liste des figures	i
Liste des tableaux	v
Glossaire	vii
Introduction	1
1 La phase, une grandeur cruciale de la théorie de diffusion	9
1.1 - Equation de Schrödinger radiale	10
1.1.1 – Equation de Schrödinger radiale en présence d’un potentiel d’interaction	10
1.1.2 – Equation de Schrödinger radiale pour une particule libre	11
1.1.3 – Conditions limites	11
1.2 - Vers le calcul des propriétés thermophysiques et de transport	13
1.2.1 – Intégrales quantiques de collision et coefficients de Viriel	13
1.2.2 – Méthodes usuelles de détermination des phases	13
1.3 - Une forme intégrale pour $\delta_l(k)$: détermination de phases <i>intrinsèquement</i> absolues	17
1.3.1 – L’équation de Volterra	17
1.3.2 – Propriétés mathématiques de l’équation de Volterra	18
1.3.3 – Etude de la fonction phase	20
1.3.4 – Performances de la nouvelle méthode	21
1.3.5 – L’approximation de Born pour les phases	29
1.3.6 – Vérification du théorème de Levinson pour divers systèmes	32
1.4 - Conclusion	33

2 Etude et modélisation du processus de diffusion dans les collisions He–He	37
2.1 - Contexte	38
2.2 - Modélisation du potentiel He-He	39
2.2.1 – Le modèle Dbp	39
2.2.2 – Le modèle EDbp	44
2.2.3 – Méthodes de calcul	46
2.2.4 – Comment déterminer r_c ?	47
2.3 - Des propriétés thermophysiques et de transport	52
2.3.1 – La viscosité	53
2.3.2 – La conductivité thermique	58
2.3.3 – Le coefficient de Viriel	61
2.3.4 – Le coefficient de Viriel acoustique	63
2.3.5 – Section efficace et thermalisation	63
2.4 - Conclusion	74
3 Extension de l'expression de la phase aux potentiels de portée quelconque et aux potentiels persistants	75
3.1 - Contexte	77
3.2 - Renormalisation de l'équation de Lippmann-Schwinger	78
3.2.1 – L'équation de Lippmann-Schwinger complexe sous forme intégrale	78
3.2.2 – Généralisation de $\psi(k, r)$ à une classe de solutions paramétriques $\psi(k, a, r)$	79
3.2.3 – De u_l , v_l et w_l à n'importe quelles fonctions de référence f^{ref} , g^{ref} et \tilde{g}^{ref}	81
3.3 - Généralisation des expressions de l'amplitude et de la phase	82
3.3.1 – De l'équation de Lippmann-Schwinger complexe à l'équation de Volterra	82
3.3.2 – Redéfinition de $\delta(k, r)$: analogies avec les méthodes ld et ns	85
3.3.3 – Le cas $\mathcal{A}(k, a) = 0$	86
3.3.4 – Résultats et discussions	91
3.4 - La phase de Milne et la phase irrégulière $\delta_{irr}(k, r)$	100
3.4.1 – Le formalisme de Milne	100
3.4.2 – Définition de la phase irrégulière	102

TABLE DES MATIÈRES

3.4.3 – L'équation de Lippmann-Schwinger complexe irrégulière	105
3.4.4 – Le cas où $\int g^{ref} \nabla \psi_{irr} dr'$ ne converge pas proche de l'origine	108
3.4.5 – Résultats et discussions	109
3.5 - Conclusion	117
4 La phase de Milne au centre de la théorie de Bohm	119
4.1 - Contexte	120
4.2 - Propagation d'un paquet d'ondes dans un oscillateur harmonique $\frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$ dissipatif	122
4.2.1 – Une densité de probabilité Gaussienne	123
4.2.2 – La forme supposée de la phase	124
4.2.3 – Une densité de probabilité “suivant” la trajectoire classique	125
4.2.4 – Validité de l'hypothèse et expression de σ_t^2	127
4.2.5 – La phase de la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique amorti	128
4.2.6 – Note sur la propagation d'un paquet d'ondes Gaussien dans un po- tentiel de type $V_0(x^2 - L^2)^2$	130
4.2.7 – Trajectoires quantiques	130
4.3 - L'ammoniac	132
4.3.1 – Problème	132
4.3.2 – Paquet d'ondes et trajectoires Bohmiennes	132
4.4 - Mouvement d'un rotor moléculaire plongé dans son environnement	137
4.4.1 – Contexte de la démarche	137
4.4.2 – La théorie de Bohm appliquée aux rotors moléculaires	139
4.4.3 – Trajectoires d'un rotor dans son environnement	139
4.5 - Conclusion	141
Conclusion générale	143
Références	145
Annexes	I
A - L'algorithme de Numerov	II
B - Dérivées de l'amplitude et de la phase relatives au Chapitre 4	IV
C - Justification que σ_t^2 soit solution de l'Equation différentielle non linéaire (4.2.17)	VI

Liste des figures

0.1	– Schéma explicatif des différents processus de diffusion	3
0.2	– Trajectoires Bohmiennes dans le cas des fentes de Young	6
1.1	– Fonction d’onde des systèmes en présence et absence de potentiel d’interaction	12
1.2	– Fonction phase de $^4\text{He}-^4\text{He}$ en fonction de r	25
1.3	– Coefficient de Viriel acoustique des espèces $^3\text{He}-^3\text{He}$ et $^4\text{He}-^4\text{He}$	26
1.4	– Coefficient de Viriel des espèces $^3\text{He}-^3\text{He}$ et $^4\text{He}-^4\text{He}$	27
1.5	– Phase asymptotique absolue de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$ en fonction de E et l	27
1.6	– Phase asymptotique relative de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$ en fonction de E et l	28
1.7	– Comparaison des phases asymptotiques calculées par un calcul exact et par l’approximation de Born	31
2.1	– Illustration du principe du modèle Dbp	40
2.2	– Section efficace σ_{eff} de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$ calculée à partir du modèle Dbp	44
2.3	– Illustration du principe du modèle EDbp	45
2.4	– Fonction r_c de $^4\text{He}-^4\text{He}$ en fonction de la vitesse v de la cible	49
2.5	– Fonction r_c de $^3\text{He}-^3\text{He}$ en fonction de la vitesse v de la cible	49
2.6	– Phases δ_l de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$ en fonction de l’énergie E pour différents r_c	51
2.7	– Phases δ_l de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$ en fonction de l’énergie E pour $r_c = 3.9$ Bohr	52
2.8	– Viscosité de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$	56
2.9	– Viscosité de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$ pour différents r_c	57
2.10	– Viscosité de l’espèce $^3\text{He}-^3\text{He}$	59
2.11	– Viscosité de l’espèce $^3\text{He}-^3\text{He}$ pour différents r_c	60
2.12	– Conductivité thermique de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$	61
2.13	– Coefficient de Viriel de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$	64
2.14	– Coefficient de Viriel de l’espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$ pour différents r_c	65

2.15 – Coefficient de Viriel de l'espèce ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$	66
2.16 – Coefficient de Viriel de l'espèce ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$ pour différents r_c	67
2.17 – Coefficient de Viriel acoustique des espèces ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$	68
2.18 – Schéma explicatif de la méthode de thermalisation de la section efficace	70
2.19 – Section efficace thermalisée de l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ en fonction de la vitesse du faisceau principal	72
2.20 – Section efficace thermalisée de l'espèce ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$ en fonction de la vitesse du faisceau principal	73
3.1 – Démarrage des fonctions d'onde en présence d'un potentiel van der Waals	88
3.2 – $\text{Re}\psi(k, a, r)$ en fonction de r et a d'un potentiel de portée infinie	90
3.3 – $\text{Re}\psi(k, a, r)$ en fonction de r et a d'un potentiel de courte portée	92
3.4 – Visualisation des condition limites $\text{Re}\psi(k, a, a)$ en fonction de a	93
3.5 – Phase en excès $\delta(k, r)$ en fonction de r pour le système $U^{eff} = v dW +$ $\frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$	96
3.6 – Phase en excès $\delta(k, r)$ en fonction de r pour le système $U^{eff} = \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$	97
3.7 – Représentation 3D de la phase absolue $\delta(k(E), r)$ en fonction de E et r . .	98
3.8 – Représentation 3D de la phase absolue $\delta(k, r)$ en fonction de r et λ pour un potentiel effectif $U^{eff} = V_{sr} + \lambda \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$	99
3.9 – Comparaison des phases δ_R et δ_I avec la phase de Milne pour un potentiel d'interaction de décroissance en $\frac{1}{r^3}$	104
3.10 – Phases δ et δ_{irr} et phase de Milne $S - \theta$ en fonction de r pour une inter- action Coulombienne	110
3.11 – Amplitudes C et C_{irr} et amplitude de Milne pour une interaction Cou- lombienne	111
3.12 – Phases δ et δ_{irr} et phase de Milne pour une interaction Coulombienne plus van der Waals	112
3.13 – Phase en excès $\delta(k, r)$ et $\delta_{irr}(k, r)$ en fonction de r comparées à la phase approchée $\phi(k, r) - \theta(k, r)$ pour $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2} - \lambda r$	113
3.14 – Phases en excès $\delta(k, r)$ et $\delta_{irr}(k, r)$ et phase de Milne pour une interaction croissante linéairement	115
3.15 – Amplitudes C et C_{irr} et amplitude de Milne R et \tilde{R} pour une interaction croissante linéairement	115

3.16 – Phases $\delta(k, r)$ et $\delta_{irr}(k, r)$ et phase de Milne pour une interaction croissante quadratiquement	116
4.1 – Schéma du problème de NH_3	133
4.2 – Trajectoires Bohmiennes et potentiel de l'ammoniac	135
4.3 – Trajectoires Bohmiennes de l'ammoniac et schématisation de la configuration associée	136
4.4 – Modélisation du potentiel appliqué à un rotor	140
4.5 – Trajectoires Bohmiennes associées à l'extrémité des pales des rotors . . .	141

Liste des tableaux

1.1	– $\delta_2 (l = 2)$ calculé avec l'Equation (1.3.18) pour différents pas numériques h	23
1.2	– $\delta_2(k, r)$ calculé avec l'Equation (1.3.18) et comparé aux méthodes ns et ld	24
3.1	– Phases asymptotiques en excès et de référence exprimées selon la forme du potentiel effectif U^{eff}	94

Glossaire

σ	Section efficace
σ_{eff}	Section efficace thermalisée
λ	Viscosité
η	Conductivité thermique
B	Coefficient de Viriel
β_a	Coefficient de Viriel acoustique
Λ	Longueur d'onde thermique
δ	Phase en excès
\hbar	Constante de Planck réduite
k_B	Constante de Boltzmann
μ	Masse réduite
E	Energie
k	Nombre d'onde
j_l	Bessel sphérique régulière
y_l	Bessel sphérique irrégulière
u_l	Ricatti-Bessel régulière
v_l	Ricatti-Bessel irrégulière
F_l	Fonction de Coulomb régulière
G_l	Fonction de Coulomb irrégulière

Dbp	Dirac bubble potential
EDbp	Extended Dirac bubble potential
DVR	Discrete Variable Representation
ld	Log-Derivative method
ns	Node-Seeking method
HFD	Hartree-Fock Dispersion
QDT	Quantum Defect Theory
BE	Statistique de Bose-Einstein
FD	Statistique de Fermi-Dirac
vdW	van der Waals
WKB	méthode semi-classique de Wentzel Kramers Brillouin

Introduction

Depuis plus d'un siècle désormais, la mécanique quantique s'est illustrée comme une approche incontournable pour la résolution de problèmes à échelle microscopique, là où des traitements par la physique classique ne pouvaient qu'échouer. A cette échelle, les molécules, les atomes, les noyaux et les particules sont autant d'entités adoptées comme outils de base pour les physiciens et les chimistes. Aux prémices de la mécanique quantique, la tentation était forte de tenter d'expliquer des phénomènes microscopiques par la physique classique, l'alternative étant inconnue à l'époque. En effet, les lois de la physique quantique régissant les interactions et l'évolution des systèmes sont généralement peu intuitives pour des esprits habitués à vivre et interagir dans un monde macroscopique. La démarche ne pouvait cependant mener qu'à une description partielle, incomplète, voire fautive, ne permettant pas une comparaison cohérente avec l'expérience. Dans le cas des collisions entre atomes ou entre molécules, par exemple, les phénomènes d'interférences ou encore de résonance sont largement omis dans une description classique des choses, telle une collision brusque entre deux boules de billard. Les taux de collisions ainsi enregistrés expérimentalement ne peuvent être prédits par les lois classiques.

Dans ce contexte général, ce manuscrit et les thèmes qui y sont développés s'articuleront autour de deux grands axes. La notion de thermalisation tout d'abord, qui est un concept très large englobant tous phénomènes physiques mettant en jeu des grandeurs variant en fonction de la température. En particulier, de nombreux systèmes ne peuvent être dissociés de leur environnement, matérialisé généralement par un bain thermique de température T . La température du bain influence les expériences, et, par conséquent, un traitement théorique adéquat se doit de prévoir de quelle manière le système interagira avec son environnement à la température donnée : on dit ainsi qu'il y a couplage entre le système et le bain. Par exemple, en étudiant la cinétique d'une réaction chimique, la température pourra influencer l'énergie moyenne du système et ainsi augmenter la vitesse de la réaction. Dans ce cas concret, il est évident que les réactifs ne peuvent pas être

considérés comme isolés mais au contraire sont constamment soumis aux effets de leur environnement. Ces effets de thermalisation sont généralement bien plus marquants à l'échelle microscopique. Le second axe majeur développé au cours de ce manuscrit est la méthode phase-amplitude. La littérature portant sur cette méthode a évolué sous différentes formes. Exprimer une fonction d'onde sous sa forme polaire est une option envisageable mais elle n'est pas la seule.

Nous mettrons ainsi en avant les grands axes évoqués précédemment à travers les processus de collisions élastiques et la théorie des trajectoires quantiques principalement. Comment déterminer théoriquement des propriétés physiques mesurables lors d'expériences de collisions atomiques? Quelle est la façon la plus appropriée de modéliser les interactions van der Waals He–He? Comment représenter un flux de probabilité sous forme de trajectoires? Ce sont autant de questionnements auxquels nous allons tenter d'apporter une réponse.

Presque tout ce que nous connaissons de la physique nucléaire et atomique a été découvert lors d'expériences de diffusion. C'est le cas de la découverte du noyau par Rutherford, ou encore des particules sub-atomiques (quark). Considérons une collision typique entre une particule A d'un faisceau incident et une particule cible B. Différentes possibilités sont alors envisageables. Si la collision est élastique, la collision entre les particules A et B n'engendrera pas de modification de la structure interne des particules [1]. En revanche, un phénomène plus complexe, si A et B subissent un changement de leur structure interne durant la collision, la collision sera dite inélastique. Dans ce cas, la nature même des particules peut être altérée. Le fait est que de tels processus seraient interdits en physique classique du fait de la non conservation de l'énergie. En physique quantique, ce type de collision est autorisé en invoquant de nouveaux concepts clés : l'effet tunnel. Enfin, si il y a absorption, les particules A et B disparaissent au profit d'une nouvelle particule C. La Figure 0.1 permet d'illustrer les différents types de collisions pouvant survenir entre les deux particules A et B. Dans ce manuscrit, nous traiterons uniquement les collisions élastiques de type $A + B \rightarrow A + B$. Dans ce cas, les énergies et le nombre de particules sont conservés. Le régime énergétique d'intérêt est ici celui des basses énergies, un domaine relevant plus de la physique nucléaire ou atomique que de la physique des particules. Ce dernier domaine fera en effet appel à des instruments beaucoup plus massifs ou coûteux. Les théoriciens de la physique des particules feront donc appel aux domaines des très grandes énergies, avec le soutien des théories de champs ou de la relativité. Dans notre

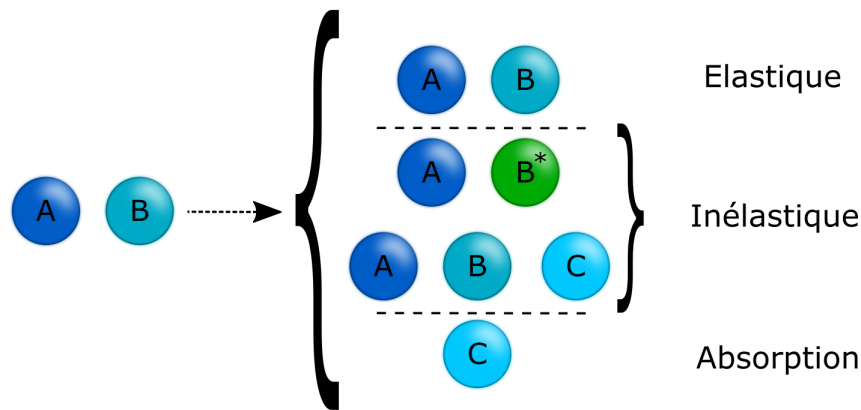


FIGURE 0.1 – Schéma explicatif des différents processus de diffusion

La collision de deux particules A et B peut être divisée en trois catégories : (i) collision élastique ($A+B$), (ii) collision inélastique ($A+B^*$ ou $A+B+C$), (iii) absorption (création d'une nouvelle particule C).

contexte des collisions à faibles énergies, les expériences de collisions nucléaires nécessitent une approche très spécifique. Sur le plan théorique, les collisions nucléaires et atomiques sont traitées d'une manière similaire. Le terme collision sous-entend un comportement corpusculaire des projectiles mis en jeu. En revanche, l'introduction des concepts évoqués plus tôt (interférences, résonances, effet tunnel) nécessite une description ondulatoire de telles collisions. Cette dualité onde-corpuscule s'inscrit donc naturellement dans le contexte de la mécanique quantique dont l'élément fondamental sera l'équation de Schrödinger. Les solutions de cette équation sont les fonctions d'onde décrivant l'état des particules.

Dans ce contexte, la détermination de la phase δ est un enjeu crucial. Mathématiquement, δ se définit comme le déphasage asymptotique entre deux fonctions d'onde, l'une en présence et l'autre en absence d'interaction. En pratique, cette quantité est directement reliée à diverses propriétés macroscopiques en phase dense ou gazeuse [2, 3] (section efficace, viscosité, conductivité thermique, coefficient de Viriel). La fonction d'onde $\psi(k, r)$ et la phase $\delta(k)$ sont alors irrémédiablement connectées via une équation de Schrödinger à une dimension, r étant la distance interatomique et k le module du vecteur d'onde. Par conséquent, résoudre cette équation permet de caractériser entièrement le problème, à condition de connaître en amont le potentiel effectif $U(r)$ à considérer.

Dans ce registre, de nombreuses données numériques produites par des procédures *ab initio* évoluées permettent désormais de décrire fidèlement les potentiels régissant ces interactions [3–13]. Si les améliorations au fil des années semblent limitées au premier abord, ces corrections sont en réalité primordiales et ont un impact direct sur la détermination de propriétés macroscopiques. Le souci de pousser la théorie et l'expérience à un degré de précision toujours plus élevé est le prix à payer pour modéliser l'expérience le plus fidèlement qui soit, et cela est d'autant plus vrai en métrologie.

Parmi les divers systèmes de grand intérêt accessibles dans le cadre de la théorie des collisions, He–He est le plus simple à étudier. Cette affirmation apparaît évidente lorsque l'on considère le tableau périodique des éléments, l'atome d'Hélium étant le plus léger de la colonne des gaz parfaits. Viennent ensuite les atomes Néon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xénon (Xe) et enfin Radon (Rd). Bien que simple en apparence, He–He réserve quelques surprises et reste un système toujours aussi attractif autour duquel beaucoup d'efforts ont déjà été investis aussi bien sur le plan expérimental [14–22] que théorique [2, 23, 24]. De remarquables effets ou propriétés ont été mis en lumière dans les dimères et trimères d'Hélium, les états d'Efimov [25, 26], les halo states [17, 23], des propriétés nécessitant des outils théoriques aussi performants que les expériences [18, 27–30].

Le thème de la théorie des collisions est intimement lié à la fameuse théorie du défaut quantique (QDT) développée au milieu des années 60. Initialement, cette théorie était utilisée pour décrire les propriétés caractéristiques d'un électron excité dans un état discret ou dans le continuum d'un système atomique. En fait, l'électron se déplace de préférence en dehors du cœur ionique, sous la seule action du champ Coulombien. Ainsi, l'espace peut être divisé en deux zones. Dans la région externe, le mouvement des électrons détermine la plupart des propriétés spectrales et de diffusion. Ce mouvement peut être décrit par des fonctions connues analytiquement et dénommées fonctions propres de référence. Notons qu'il sera fait mention de fonctions de référence plus tard, au cours de ce manuscrit. Bien que l'appellation soit identique, le terme référence ne sera pas porteur du même sens physique. Le mouvement à l'intérieur du cœur ionique est au contraire bien plus compliqué à décrire. L'avantage est cependant que ce secteur est confiné dans une zone de l'ordre du diamètre de la molécule. Du fait de ce confinement, l'influence mutuelle entre les zones de courte et de longue portée peut être matérialisée par seulement quelques paramètres bien déterminés. Ces paramètres varient généralement de manière continue en énergie et le long de la distance radiale et sont intimement liés aux concepts

de phase et d'amplitude.

Pour déterminer ces paramètres QDT, deux méthodes sont généralement utilisées. La première possibilité est de s'assurer de retranscrire fidèlement chacune des données expérimentales, ce que l'on désignera souvent comme un "fit". La seconde possibilité consiste à réaliser des calculs *ab initio* restreints au cœur. La théorie du défaut quantique pourra alors prédire les données spectrales et de diffusion par le biais des connections de l'amplitude et de la phase à l'interface des zones interne (cœur) et externe ($r \rightarrow \infty$).

Les succès de la QDT en spectroscopie et en théorie des collisions sont autant de motivations pour tenter de généraliser l'approche, non pas seulement pour décrire le mouvement d'un électron dans un potentiel non Coulombien dans la partie externe mais aussi le mouvement de n'importe quel fragment relâché lors de la collision de différents composés d'un système. Bien que le contexte décrit précédemment concerne la collision élastique de deux particules uniquement, une généralisation est effectivement envisageable et permet de conserver la plupart des concepts et fonctions développés, les notions restant valables dans le cas général. Cette étape est rendue possible à condition de généraliser les fonctions d'onde sous forme de vecteurs et le potentiel sous forme de matrice. C'est dans ce cadre que les concepts de matrice de collision et de matrice R pourront être traités : il s'agira désormais de la MQDT, la théorie du défaut quantique à plusieurs canaux. L'utilisation de matrices permettra enfin de propager instantanément chacun des canaux mis en jeu. Notons que dans ce manuscrit, nous restreindrons la discussion aux collisions élastiques à un seul canal. Une extension serait envisageable dans un cadre plus général, tel qu'un contexte à plusieurs canaux.

L'intérêt pour la méthode phase-amplitude ne se résume pas à la théorie des collisions mais se retrouve en réalité sous diverses facettes de la physique. L'une des plus fascinantes est certainement celle issue de la théorie de Bohm. Au début des années cinquante, le physicien David Bohm justifia l'introduction de trajectoires quantiques pour décrire l'évolution temporelle d'un système [31]. Cette description "quasi-classique" des choses permit alors de raviver une possible interprétation de la mécanique quantique comme théorie partiellement déterministe puisque basée sur le concept de trajectoire. Il s'agit en fait de définir un champ des vitesses proportionnel à la dérivée de la phase de la fonction d'onde. Cette vision est justifiée par les multiples liens pouvant alors se tisser entre la physique classique et la mécanique quantique, notamment via la définition des équivalents quantiques des fameuses équations de continuité et de Hamilton-Jacobi.

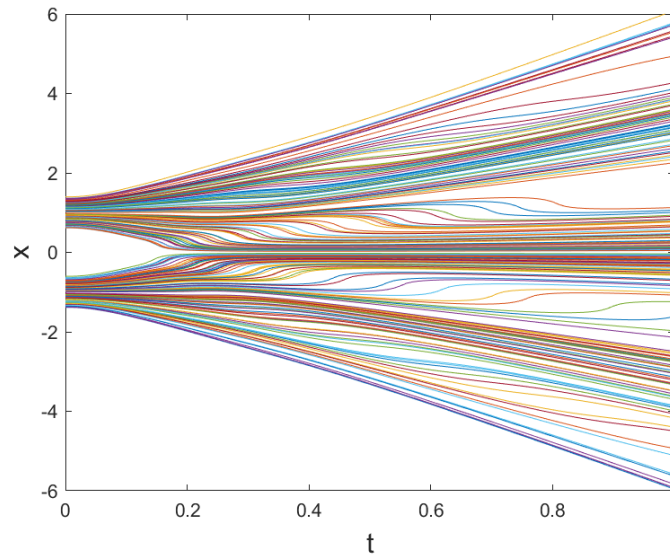


FIGURE 0.2 – Trajectoires Bohmiennes dans le cas des fentes de Young

Les trajectoires Bohmiennes sont représentées dans le cas des fentes de Young. Deux paquets d'ondes initialement Gaussiens évoluent dans l'espace et le temps et interfèrent entre eux. Notons la convergence des trajectoires vers des groupes distincts : ces groupes matérialisent les franges d'interférence observées expérimentalement.

Connaissant les longues délibérations ayant menées à l'interprétation de Copenhague de la fonction d'onde, il est compréhensible que cette vision corpusculaire ait pu se heurter pendant un moment à des interrogations sur l'interprétation faite de ces trajectoires. Toutefois, il apparaît que la théorie de Bohm subit un certain regain d'intérêt depuis le début des années 2000. Ainsi, de premières études ont émergé, notamment sur la modélisation des trajectoires Bohmiennes dans le cadre des fentes de Young [32]. Le tracé des trajectoires quantiques laisse entrevoir de manière simple et ludique (voir Figure 0.2) le passage classique/quantique et constitue un excellent moyen d'illustrer la dualité onde-corpuscule. De plus, la réalisation d'interférences avec de larges molécules [33], en particulier le fullerène C_{60} [34] permettent désormais d'observer les ondes d'interférence de de Broglie. Ces travaux ne sont pas isolés mais s'accompagnent de diverses études menées en parallèle, que ce soit via des descriptions analytiques (propagation d'un paquet d'ondes Gaussien dans le vide ou au sein d'un oscillateur harmonique [35, 36]) ou numériques [37], en mêlant trajectoires quantiques et états cohérents [38] ou encore par l'introduction de trajectoires quantiques complexes [39] permettant désormais d'étudier des systèmes évolués par propagation numérique de ces trajectoires complexes [40].

Le développement de ce manuscrit suit le plan décrit ci-après. Dans un premier temps, nous reviendrons sur les grandes lignes de la théorie de diffusion. Nous montrerons que la phase est la quantité incontournable en matière de collisions atomiques. Notons qu’au sein de la littérature scientifique, c’est l’appellation anglaise *phase shift* qui sera couramment utilisée dans ce contexte. Dans un second temps, nous nous focaliserons sur l’étude des collisions atomiques He-He. Pour ce faire, l’idée pourrait être de construire des potentiels interatomiques via des calculs *ab initio*. Au vu de ce que nous avons évoqué au début de cette introduction, il est clair qu’une grande partie de la communauté scientifique a déjà œuvré dans ce sens depuis plusieurs dizaines d’années. Aussi nous nous concentrerons sur la modélisation du potentiel interatomique et non sur son estimation fidèle, un domaine où il est difficile de rivaliser de nos jours. Nous développerons ainsi un modèle reflétant les interactions de type van der Waals He-He. La performance du modèle sera évaluée en déterminant une variété de propriétés thermophysiques et de transport et en comparant nos résultats à ceux de la littérature. Le Chapitre 3 sera dédié à la généralisation de concepts liés au Chapitre 1, en particulier l’expression de la phase via la définition de l’équation de Lippmann-Schwinger complexe. Pour ce faire, nous avons conçu une infrastructure mathématique permettant de prendre en charge des potentiels dont les effets ne disparaissent jamais réellement : c’est le cas du potentiel de Coulomb dont la portée est infinie, mais aussi des potentiels persistants, c’est-à-dire des potentiels ne présentant pas de seuil. Avec un développement mathématique complet et rigoureux ainsi que de nombreuses figures soutenant nos résultats, nous pouvons désormais apporter la preuve que cette formulation de la phase permet de supporter n’importe quel type de problème de collisions, quel que soit le régime visé (potentiels de courte et longue portée, potentiels de portée infinie, potentiels persistants).

Parce que le champ d’application de la méthode phase-amplitude ne se limite pas à la théorie de diffusion, le Chapitre 4 sera l’occasion de nous attarder sur une tout autre approche, basée sur les trajectoires quantiques, où la phase permet ainsi de guider la particule le long de sa trajectoire. La connection avec les chapitres précédents est évidente de part les considérations portant sur la phase et la phase de Milne en particulier. Après une introduction à la théorie de Bohm, cette étude nous amènera à traiter entre autres le cas de l’ammoniac, dont le double puits nous permettra de modéliser au mieux le “flip-flop”, c’est-à-dire le passage d’une configuration à une autre en traversant une barrière de potentiel. Le cas analytique d’un puits de potentiel dissipatif ou encore le cas numérique

permettant de modéliser le mouvement d'un rotor dans son environnement seront également traités dans ce chapitre et serviront à la fois d'exemple et d'ouverture générale sur les méthodes phase-amplitude. La Conclusion générale de cette thèse viendra naturellement achever ce manuscrit.

Chapitre 1

La phase, une grandeur cruciale de la théorie de diffusion

Sommaire

1.1 - Equation de Schrödinger radiale	10
1.1.1 – Equation de Schrödinger radiale en présence d'un potentiel d'interaction	10
1.1.2 – Equation de Schrödinger radiale pour une particule libre	11
1.1.3 – Conditions limites	11
1.2 - Vers le calcul des propriétés thermophysiques et de transport	13
1.2.1 – Intégrales quantiques de collision et coefficients de Viriel	13
1.2.2 – Méthodes usuelles de détermination des phases	13
1.3 - Une forme intégrale pour $\delta_l(k)$: détermination de phases <i>intrinsèquement absolues</i>	17
1.3.1 – L'équation de Volterra	17
1.3.2 – Propriétés mathématiques de l'équation de Volterra	18
1.3.3 – Etude de la fonction phase	20
1.3.4 – Performances de la nouvelle méthode	21
1.3.5 – L'approximation de Born pour les phases	29
1.3.6 – Vérification du théorème de Levinson pour divers systèmes	32
1.4 - Conclusion	33

1.1 - Equation de Schrödinger radiale

1.1.1 – Equation de Schrödinger radiale en présence d'un potentiel d'interaction

Dans le cadre le plus général qui soit, l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.1.1)$$

\hat{H} et E étant respectivement l'Hamiltonien et l'énergie du système, Ψ la fonction d'onde.

Bien sûr, en pratique, une telle équation ne nous sera que peu utile. Dans le cadre de la théorie des collisions atomiques, la formulation usuelle est de développer l'Equation (1.1.1) sous forme d'ondes partielles. Nous n'allons pas retracer ici le développement mathématique complet, ce travail ayant déjà été réalisé dans de nombreux ouvrages de référence sur le sujet [1, 46, 49]. Rappelons simplement que dans notre cas à trois dimensions, la fonction d'onde est nécessairement dépendante des trois coordonnées sphériques r , θ et ϕ . Explicitant l'Hamiltonien $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \tilde{V}$ en coordonnées sphériques, \tilde{V} étant le potentiel d'interaction, μ la masse et l'opérateur ∇^2 le Laplacien, il apparaît que la partie angulaire de \hat{H} n'est autre que le moment angulaire orbital L . Les fonctions propres et les valeurs propres de L sont bien connues de la littérature et s'écrivent :

$$L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (1.1.2)$$

m et l étant dénommés respectivement nombre quantique angulaire orbital et nombre quantique magnétique; $Y_{l,m}$ est la fonction propre de L^2 et L_z .

Désormais, la fonction $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ apparaissant naturellement, nous pouvons écrire simplement la fonction d'onde comme un produit de deux fonctions, l'une radiale et l'autre angulaire. Ainsi, $\Psi_{l,m}(r, \theta, \phi) = R_l(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$. Nous ne nous embarrasserons pas avec la dépendance de R avec m , celle-ci étant inexistante. Ainsi, $R_{l,m} = R_l$. Après quelques étapes de calcul qu'il est inutile d'explicitier ici, la solution radiale peut se mettre sous la forme $\psi_l(r) = rR_l(r)$, solution de l'équation de Schrödinger radiale :

$$-\frac{\partial^2 \psi_l}{\partial r^2} + \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right) \psi_l = k^2 \psi_l, \quad (1.1.3)$$

avec $V(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \tilde{V}(r)$ et $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$. Le potentiel $V(r)$ joue le rôle de potentiel d'interaction. Le potentiel effectif sera noté $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r)$.

L'astuce du changement de fonction $\psi_l(r) = rR_l(r)$ présente un double avantage : (i) la forme obtenue fait penser à une simple équation de Schrödinger cartésienne à une dimension; (ii) la résolution numérique de cette équation ne nécessitera pas de construire une infrastructure nouvelle, la solution d'une équation différentielle du second ordre étant très accessible par la voie numérique. L'Equation (1.1.3) sera donc l'équation de base à résoudre dans chacun des cas qui nous intéressent.

1.1.2 – Equation de Schrödinger radiale pour une particule libre

La définition de l'équation de Schrödinger radiale pour une particule libre est capitale pour la suite de cet exposé. Le qualificatif "libre" signifie ici qu'il n'y a pas d'interaction, c'est-à-dire $V(r) = 0$. L'Equation (1.1.3) se simplifie donc aisément :

$$-\frac{\partial^2 \psi_l}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_l = k^2 \psi_l. \quad (1.1.4)$$

Notons que l'Equation (1.1.4) peut se mettre sous la forme reconnaissable $z^2 w'' + [z^2 - n(n+1)] w = 0$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ [41]. Ainsi, les fonctions Ricatti-Bessel $u_l(k, r)$ et $v_l(k, r)$ sont solutions de l'Equation (1.1.4). Ces fonctions sont directement liées aux fonctions de Bessel sphériques d'ordre l , j_l et y_l ; $u_l(x) = x j_l(x)$ et $v_l(x) = -x y_l(x)$, $x = kr$.

1.1.3 – Conditions limites

Pour faire apparaître la phase intervenant dans le calcul de la section efficace, il est nécessaire de considérer le comportement asymptotique de la fonction d'onde, c'est-à-dire pour $r \rightarrow \infty$. Dans cette zone, ψ_l s'écrit :

$$\psi_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k)\right). \quad (1.1.5)$$

La quantité δ_l est ce que l'on appelle la phase asymptotique. Cette quantité contient toute l'information sur le potentiel d'interaction et reflète son influence. Effectivement, en stoppant l'interaction du potentiel, le terme δ_l est absent de l'expression de u_l asymptotiquement. D'ailleurs, les expressions asymptotiques de u_l et v_l sont telles que :

$$u_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), \quad (1.1.6)$$

et

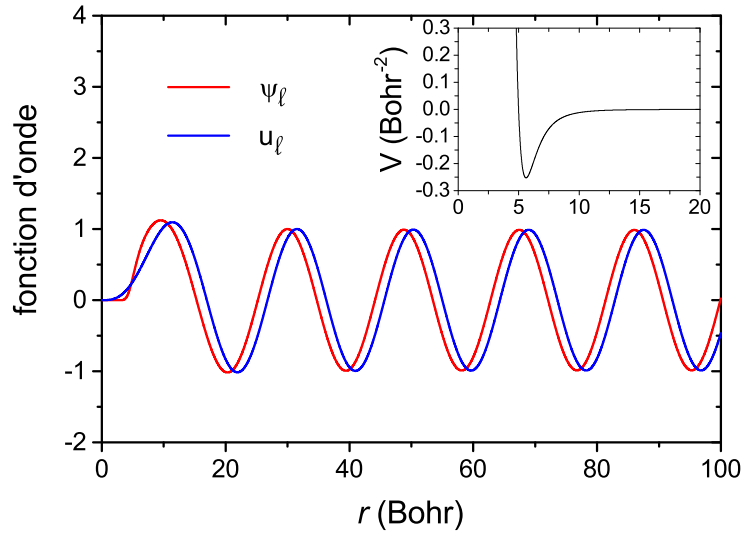


FIGURE 1.1 – Fonction d’onde des systèmes en présence et absence de potentiel d’interaction
 La fonction d’onde ψ du système complet (rouge) est comparée à la fonction d’onde en absence de potentiel d’interaction (bleu). Le retard de phase s’accumulant progressivement en fonction de r est bien visible asymptotiquement. En encart est illustré le potentiel d’interaction utilisé pour l’exemple. Ici, il s’agit du HFD-B2 pour l’Hélium de Aziz *et al.* [5]. Les paramètres sont $k = 0.3399 \text{ Bohr}^{-1}$; $l = 2$.

$$v_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), \quad (1.1.7)$$

voir Abramowitz et Stegun [41].

La Figure 1.1 permet une comparaison directe entre une fonction d’onde d’un système complet, défini par $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2} + V$ (courbe rouge, $V = v_dW$), et un système en absence d’interaction (courbe bleue, $V = 0$). Le potentiel d’interaction V , noté vdW pour van der Waals, est le potentiel HFD-B2 pour l’Hélium de Aziz *et al.* [5]. Les paramètres sont $k = 0.3399 \text{ Bohr}^{-1}$; $l = 2$. Le décalage de phase entre ψ_l et u_l est bien visible et tend vers une constante asymptotiquement. C’est cette quantité que l’on nommera phase asymptotique $\delta_l(k)$.

1.2 - Vers le calcul des propriétés thermophysiques et de transport

1.2.1 – Intégrales quantiques de collision et coefficients de Viriel

La détermination de certaines propriétés nécessite le calcul d'intégrales dites de collision, notées $\Omega^{(m,q)}$. Il n'est pas nécessaire d'explicitier l'expression de $\Omega^{(m,q)}$ pour l'instant, le moment viendra au cours du Chapitre 2. Cependant, il est important de mettre en exergue le fait que ces intégrales font intervenir les fonctions $\sin^2(\delta_l - \delta_{l+i})$, avec $i = 2, 4, 6, \dots$. De tels calculs permettent de déterminer des propriétés telles la section efficace, la viscosité ou encore la conductivité thermique. Cependant, ces intégrales de collision ne suffisent pas à calculer certaines propriétés spécifiques mettant plutôt en jeu des intégrales en énergie de la forme $\int_0^\infty \delta_l(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$. C'est le cas du coefficient de Viriel ou du coefficient de Viriel acoustique.

En définitive, la phase s'inscrit comme la pierre angulaire des études de diffusion dans les interactions notamment de type van der Waals, la quantité $\delta_l(k)$ apparaissant explicitement dans chacune des propriétés citées précédemment. Ces grandeurs sont donc calculables numériquement à partir de la seule connaissance des $\delta_l(k)$ et comparables aux données expérimentales. Cependant, il est important de noter la nette différence entre les intégrales de collision et les intégrales en énergie mentionnées plus tôt. Les intégrales en énergie font intervenir $\delta_l(k)$ seul, c'est-à-dire que la moindre indétermination du modulo π de la phase aura des conséquences néfastes sur la détermination du coefficient de Viriel, ou du coefficient de Viriel acoustique. En revanche, cette indétermination n'aura aucun impact sur le calcul de la section efficace, de la viscosité, ou encore de la conductivité thermique. Cette différence, en apparence subtile, est en réalité capitale sachant que les méthodes usuelles de détermination de la phase permettent d'accéder à une phase relative et donc restreinte à l'intervalle $[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$.

1.2.2 – Méthodes usuelles de détermination des phases

Deux méthodes peuvent être répertoriées comme des méthodes de référence dans le cadre de la détermination des phases. Nous avons fait le choix de conserver les appellations anglaises que nous avons employé dans Piel et Chrysos [42] : il s'agit de la Log-Derivative (ld-dérivée logarithmique) et de la Node Seeking (ns-recherche de nœuds).

1.2.2.1 – La Log-Derivative (ld)

La première méthode, la Log-Derivative (ld) ou dérivée logarithmique, est basée sur la forme des Equations (1.1.6), (1.1.7) et (1.1.5) correspondants aux expressions asymptotiques respectives de u_l , v_l et ψ_l . Il s'agit de déterminer $\tan \delta_l(k)$ en faisant correspondre deux dérivées logarithmiques asymptotiquement : la première, $\gamma = \left(\ln\left(\frac{\psi_l}{r}\right)\right)'$ (' notifiant la dérivée par rapport à r), étant celle de la fonction d'onde de l'Hamiltonien complet, la seconde étant la fonction d'onde de l'Hamiltonien en absence d'interaction. En calculant ainsi les dérivées de chacune des quantités u_l , v_l et ψ_l , nous pouvons vérifier :

$$\delta_l^{rel}(k, r) = \arctan \frac{k j_l'(x) - \gamma j_l(x)}{k y_l'(x) - \gamma y_l(x)}, \quad (1.2.1)$$

avec $x = kr$. $j_l'(y_l')$ correspond à la dérivée de $j_l(y_l)$ par rapport à x .

Cette procédure de détermination des phases a été explicitée dans de nombreux ouvrages de référence tels ceux de Joachain [1], Laudau et Lifshitz [43], ou encore récemment dans des travaux liés à la détermination de la section efficace du mélange He-Ne [44]. Une attention particulière doit être portée à la grandeur $\delta_l^{rel}(k, r)$. La dénomination *rel* met en exergue le fait que la phase ainsi calculée est relative : $\delta_l^{rel}(k, r)$ est restreint au domaine $[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$ à cause de l'ambiguïté inhérente dans la définition de la fonction arctan. Comme nous l'avons évoqué précédemment, $\delta_l^{rel}(k, r)$ ne posera aucun problème pour déterminer les propriétés telles la section efficace, la viscosité et la conductivité thermique. En revanche, le coefficient de Viriel et, par extension, le coefficient de Viriel acoustique, ne pourront être calculés correctement.

1.2.2.2 – La Node Seeking (ns)

La seconde méthode, la Node Seeking (ns) ou recherche des nœuds, est basée sur la détermination précise des nœuds de la fonction d'onde asymptotiquement. Soit r_n la position du $n^{ième}$ nœud de la fonction d'onde $\psi_l(k, r)$. La formule de base de la ns est alors :

$$\tan \delta_l^{rel}(k, r_n) = \frac{j_l(kr_n)}{y_l(kr_n)}. \quad (1.2.2)$$

Il est aisé de vérifier que l'Equation (1.2.2) est un cas spécial de l'Equation (1.2.1) pour laquelle $\psi_l(r_n) = 0$; la ns peut donc être vue comme un cas particulier de la ld. Bien qu'ayant visiblement évoluées parallèlement au cours des années, ces deux méthodes se sont progressivement imposées comme des méthodes de référence dans leur domaine et

sont encore couramment utilisées de nos jours afin de calculer les phases asymptotiques, en particulier dans le domaine expérimental ou en métrologie [2, 7, 45–47].

Bien que les utilisateurs des méthodes ld et ns ne s'intéressent en général qu'au comportement asymptotique, il faut savoir que les Equations (1.2.1) et (1.2.2) restent valables pour tous r , c'est-à-dire quelle que soit la région du potentiel interatomique sondée. Nous reviendrons sur ce point plus longuement au cours de ce chapitre.

1.2.2.3 – Correction des sauts de phase

Au regard des Equations (1.2.1) et (1.2.2), il est clair qu'aucune méthode, ni la ld , ni la ns , ne permet de récupérer une phase $\delta_l(k)$ intrinsèquement absolue. Une question évidente se pose alors : comment récupérer la phase absolue δ_l à partir de δ_l^{rel} ? Plusieurs approches permettent de réaliser cette étape cruciale. Ces tâches additionnelles prennent cependant la forme de macros implémentées numériquement d'autant plus complexes qu'elles sont des freins pour une détermination simplifiée de la phase asymptotique absolue $\delta_l(k)$. Nous énumérerons ci-dessous les différentes options qui s'offrent à nous :

1. assurer que δ_l soit une fonction continue vis-à-vis de l'énergie. Pour cela, la méthode consiste à mettre à profit le théorème de Levinson [48, 49]. Ce théorème permet de relier la valeur de la phase asymptotique pour $k = 0$ et $k \rightarrow \infty$ ainsi que le nombre d'états liés du système complet. Concrètement, le théorème de Levinson s'écrit généralement sous la forme $N\pi = \delta_l(k = 0, r \rightarrow \infty) - \delta_l(k \rightarrow \infty, r \rightarrow \infty)$, N étant le nombre d'états liés. Nous reviendrons plus tard sur certains aspects du théorème de Levinson au cours de ce Chapitre 1. Pour l'heure, notons simplement que dans le cadre de potentiel de courte portée, $\delta_l(k \rightarrow \infty, r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Par conséquent, il est possible de :
 - (a) déterminer $\delta_l(k \rightarrow \infty, r \rightarrow \infty)$ et ainsi construire la phase absolue de proche en proche, corrigeant la phase en ajoutant ou retranchant π suite aux sauts de phase de \tan^{-1} de $\frac{-\pi}{2}$ à $\frac{\pi}{2}$ [50], tout en laissant k tendre vers zéro;
 - (b) initialiser correctement $\delta_l(k = 0, r \rightarrow \infty)$ en fonction du nombre d'états liés à l'aide du théorème de Levinson. C'est d'ailleurs la méthode employée par Hurly et Mehl [45];
2. assurer que δ_l soit une fonction continue vis-à-vis de la distance interatomique r . En effet, en $r = 0$ le déphasage entre la fonction d'onde et la fonction de référence

régulière u_l est nul : par conséquent, $\delta_l(k, 0) = 0$. Il est alors possible de construire $\delta_l(k, r)$ de proche en proche en laissant r tendre vers l'infini : ce n'est que pour une valeur r suffisamment grande que la phase convergera vers une constante, la phase asymptotique $\delta_l(k)$ ($= \delta_l(k, r \rightarrow \infty)$);

3. introduire correctement les formes semiclassiques ou asymptotiques des fonctions d'onde. Il s'agit en fait de déterminer le bon nombre de fois m qu'il faut ajouter ou soustraire la phase π . De fait, la phase absolue peut être obtenue à partir de la phase relative via la formule simple :

$$\delta_l(k) = \delta_l^{rel}(k) + m\pi, \quad (1.2.3)$$

avec m entier.

Bien que simple à comprendre sur le plan théorique, l'Equation (1.2.3) n'est pas si facile à mettre en pratique : déterminer la valeur de m de manière analytique ne sera pas une chose aisée. Notons tout d'abord que l'Equation (1.2.1) n'est pas pratique ici car il s'agirait de déterminer m en tous points r . L'Equation (1.2.3) ne pourra donc être utile que dans le cadre de la ns, au niveau des nœuds de la fonction d'onde. Revenons donc sur l'Equation (1.2.2). Sachant que $u_l(k, r_n) = kr_n j_l(kr_n)$ et $v_l(k, r_n) = -kr_n y_l(kr_n)$, nous pouvons réécrire l'Equation (1.2.2) sous la forme équivalente :

$$\delta_l^{rel}(k) \underset{n \gg 1}{=} \delta_l^{rel}(k, n) = -\arctan \frac{u_l(k, r_n)}{v_l(k, r_n)}. \quad (1.2.4)$$

La quantité $\delta_l^{rel}(k, n)$ tend à être indépendante de n lorsque n augmente. Ainsi, les Equations (1.2.3) et (1.2.4) permettent à elles seules de poser le problème de l'ambiguïté de la fonction arctan (arbitrariness problem en anglais). La valeur de m peut être obtenue via la formule

$$m(n) = n - \left\lfloor \frac{\theta_l(k, n) + \delta_l^{rel}(k, n)}{\pi} + \frac{1}{2} \right\rfloor, \quad (1.2.5)$$

avec $\delta_l^{rel}(k, n)$ la phase relative calculé au niveau du $n^{ième}$ nœud et $\theta_l(k, n)$ la fonction approchée :

$$\begin{aligned} \theta_l \approx & x - \left(\frac{1}{2}l + \frac{1}{4} \right) \pi + \frac{\kappa - 1}{2(4x)} + \frac{(\kappa - 1)(\kappa - 25)}{6(4x)^3} + \frac{(\kappa - 1)(\kappa^2 - 114\kappa + 1073)}{5(4x)^5} \\ & + \frac{(\kappa - 1)(5\kappa^3 - 1535\kappa^2 + 54703\kappa - 375733)}{14(4x)^7} + \dots \end{aligned} \quad (1.2.6)$$

1.3 - Une forme intégrale pour $\delta_l(k)$: détermination de phases intrinsèquement absolues

$\kappa = 4l^2$, $x = kr_n$, voir l'Equation 9.2.29 de Abramowitz et Stegun [41]. Des expressions similaires aux Equations (1.2.3) à (1.2.5) ont été mises en jeu dans Bich *et al.* [3] et Wei et Le Roy [51].

Avant d'aller plus loin, prenons le temps de soulever deux points particulièrement importants. Bien qu'avoir des propagateurs performants n'est pas un problème pour des ordinateurs modernes, d'autant plus dans notre cas à un seul canal, la plupart des propagateurs ne peuvent détecter les nœuds qu'à une distance h près [52], h étant le pas de la grille numérique employée. Cependant, l'Equation (1.2.4) montre clairement qu'elle ne peut être utilisée qu'au niveau des nœuds de la fonction d'onde. Par conséquent, il est nécessaire de localiser précisément les nœuds, et non seulement de les compter, la moindre erreur commise lors de la détermination de la position r_n engendrant des erreurs sur $\delta_l(k)$ (voir également les articles de Bich *et al.* [3], p.3037 et de Wei et Le Roy [51], p.148).

1.3 - Une forme intégrale pour $\delta_l(k)$: détermination de phases intrinsèquement absolues

Une formulation de $\delta_l(k)$ sous forme intégrale est développée dans le livre de Calogero [53] et puis fût revisitée des années plus tard par Chadani *et al.* [54]. Pourtant, aucune preuve des performances de cette formule n'a encore été apportée et son utilisation pour déterminer des propriétés thermophysiques n'est que trop peu répandue dans la littérature, pour ne pas dire inexistante. Nous allons donc présenter le développement mathématique permettant d'accéder à $\delta_l(k)$ avant de comparer cette approche aux méthodes ns et ld.

1.3.1 – L'équation de Volterra

La solution de l'équation de Schrödinger (1.1.3) peut se mettre sous une forme intégrale telle :

$$\psi_l(k, r) = u_l(k, r) + \int G(r, r') V(r') \psi_l(k, r') dr' \quad (1.3.1)$$

où $G(r, r')$ est la fonction de Green définie par

$$G(r, r') = \frac{1}{k} [u_l(k, r) v_l(k, r') - u_l(k, r') v_l(k, r)]. \quad (1.3.2)$$

Les bornes de l'intégrale dans l'Equation (1.3.1) sont 0 et r , tel qu'en injectant l'Equation (1.3.2), il vienne :

$$\begin{aligned} \psi_l(k, r) = & u_l(k, r) + \frac{1}{k} u_l(k, r) \int_0^r v_l(k, r') V(r') \psi_l(k, r') dr' \\ & - \frac{1}{k} v_l(k, r) \int_0^r u_l(k, r') V(r') \psi_l(k, r') dr'. \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

L'Equation (1.3.3) est connue dans la littérature sous le nom d'équation de Volterra. C'est une équation remarquable [55] puisqu'elle présente la particularité de faire intervenir ψ_l elle-même dans l'intégrale. La construction de $\psi_l(k, r)$ s'effectue comme par rétroaction à travers l'utilisation de la fonction de Green. Le terme $u_l(k, r)$ apparaissant seul permet de prévenir l'annulation du potentiel d'interaction V : dans ce cas, le système reste libre, sans interaction, et $\psi_l = u_l$.

1.3.2 – Propriétés mathématiques de l'équation de Volterra

Afin de s'assurer que la solution ψ_l décrite par l'Equation (1.3.3) est bien solution de l'équation de Schrödinger, il nous suffit simplement de la dériver deux fois. Commençons donc à nous intéresser à la dérivée première. Nous obtenons aisément :

$$\begin{aligned} \psi_l'(k, r) = & u_l'(k, r) + \frac{1}{k} u_l'(k, r) \int_0^r v_l(k, r') V(r') \psi_l(k, r') dr' \\ & - \frac{1}{k} v_l'(k, r) \int_0^r u_l(k, r') V(r') \psi_l(k, r') dr'. \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

L'Equation (1.3.4) est particulièrement remarquable et quelque peu inattendue. Pour bien comprendre son importance, réécrivons soigneusement l'Equation (1.3.3) sous la forme :

$$\psi_l(k, r) = A_l(k, r) u_l(k, r) + B_l(k, r) v_l(k, r). \quad (1.3.5)$$

Il apparaît très clairement que les fonctions A_l et B_l sont définies par :

$$A_l(k, r) = 1 + \frac{1}{k} \int_0^r v_l(k, r') V(r') \psi_l(k, r') dr', \quad (1.3.6)$$

et

$$B_l(k, r) = -\frac{1}{k} \int_0^r u_l(k, r') V(r') \psi_l(k, r') dr'. \quad (1.3.7)$$

1.3 - Une forme intégrale pour $\delta_l(k)$: détermination de phases intrinsèquement absolues

La définition des fonctions A_l et B_l nous permet alors de réécrire l'Equation (1.3.4) sous la forme compacte :

$$\psi'_l(k, r) = A_l(k, r) u'_l(k, r) + B_l(k, r) v'_l(k, r). \quad (1.3.8)$$

Ainsi, tout se passe comme si dériver la fonction d'onde consistait simplement à dériver les fonctions u_l et v_l par rapport à r . Cela se traduit donc implicitement par l'égalité :

$$A'_l(k, r) u_l(k, r) + B'_l(k, r) v_l(k, r) = 0. \quad (1.3.9)$$

Cette propriété est manifestement contre-intuitive, les fonctions A_l et B_l étant elles-mêmes variables en fonction de r . C'est une relation cependant remarquable donnant un crédit certain à l'intérêt porté envers la forme intégrale de l'équation de Volterra.

Définissons à présent les quantités $C_l(k, r)$ et $\delta_l(k, r)$ telles que $C_l = \sqrt{A_l^2 + B_l^2}$ et $\cos \delta_l = \frac{A_l}{\sqrt{A_l^2 + B_l^2}}$, $\sin \delta_l = \frac{B_l}{\sqrt{A_l^2 + B_l^2}}$. Ce choix est pertinent au vu des Equations (1.3.6) et (1.3.7) puisque $A_l(k, r) \underset{r \rightarrow 0}{\approx} 1$ et $B_l(k, r) \underset{r \rightarrow 0}{\approx} 0$. De plus, $C_l(k, r) \underset{r \rightarrow 0}{\approx} 1$ et $\delta_l(k, r) \underset{r \rightarrow 0}{\approx} 0$. Nous pouvons aisément vérifier que les Equations (1.3.5) et (1.3.8) s'écrivent alors :

$$\psi_l = C_l (\cos \delta_l u_l + \sin \delta_l v_l), \quad (1.3.10)$$

et

$$\psi'_l = C_l (\cos \delta_l u'_l + \sin \delta_l v'_l). \quad (1.3.11)$$

La formulation équivalente à l'Equation (1.3.9) est donc :

$$C'_l [\cos \delta_l u_l + \sin \delta_l v_l] - \delta'_l C_l [\sin \delta_l u_l - \cos \delta_l v_l] = 0. \quad (1.3.12)$$

Le dernier point à vérifier porte sur la convergence des intégrales comprises dans A_l et B_l . Ces coefficients variables en fonction de r sont bornées en $r = 0$ et à l'infini. En effet, asymptotiquement, $V(r)$ décroît vers zéro et les fonctions u_l , v_l et ψ_l deviennent des fonctions oscillantes, combinaisons de $\sin kr$ et $\cos kr$. Cela assure la convergence des intégrales pour $r \rightarrow \infty$.

En ce qui concerne le comportement des fonctions au voisinage de 0, les fonctions Ricatti-Bessel u_l et v_l démarrent respectivement comme r^{l+1} et r^{-l} . La fonction d'onde ψ_l , quant à elle, démarre, sur la base de considérations WKB pour un potentiel $V(r) \sim ar^{-n}$ ($a > 0$, $n > 2$), comme :

$$\psi_l(k, r) \underset{r \rightarrow 0, n > 2}{\propto} r^{\frac{n}{4}} e^{-\sqrt{a} \frac{2}{n-2} \frac{1}{r^{\frac{n-2}{2}}}}. \quad (1.3.13)$$

Le démarrage de ces fonctions montre clairement que les intégrales dans (1.3.6) et (1.3.7) convergent sans difficulté au voisinage de $r = 0$. Ainsi, les fonctions $A_l(k, r)$ et $B_l(k, r)$ sont parfaitement définies, tout comme $C_l(k, r)$ et $\delta_l(k, r)$.

1.3.3 – Etude de la fonction phase

A partir des Equations (1.3.10) et (1.3.11), nous pouvons aisément exprimer le rapport

$$\frac{\psi_l'}{\psi_l} = \frac{\cos \delta_l u_l' + \sin \delta_l v_l'}{\cos \delta_l u_l + \sin \delta_l v_l}. \quad (1.3.14)$$

Isolant le terme $\tan \delta_l(k, r)$, il vient

$$\tan \delta_l(k, r) = \frac{\psi_l u_l' - \psi_l' u_l}{v_l \psi_l' - v_l' \psi_l}. \quad (1.3.15)$$

Cette formule ressemble fortement à l'Equation (1.2.1), à la différence près que l'Equation (1.2.1) n'était valable qu'asymptotiquement ($r \rightarrow \infty$). Ici, l'Equation (1.3.15), quant à elle, est valable pour tous r . Une forme plus compacte peut être préférée à l'Equation (1.3.15) en faisant simplement appel à la fonction Wronskien. Par définition, le Wronskien de deux fonctions f et g , noté $W(f, g)$, est défini tel que $W(f, g) = fg' - f'g$, ' désignant la dérivée par rapport à r . Ainsi, l'Equation (1.3.15) se réduit à :

$$\tan \delta_l^{rel}(k, r) = \frac{W(\psi_l, u_l)}{W(v_l, \psi_l)}. \quad (1.3.16)$$

En différentiant l'Equation (1.3.15) par rapport à r , il vient :

$$\delta_l' [1 + \tan^2 \delta_l] = \frac{[\psi_l u_l'' - \psi_l'' u_l] [v_l \psi_l' - v_l' \psi_l] - [\psi_l u_l' - \psi_l' u_l] [v_l \psi_l'' - v_l'' \psi_l]}{[v_l \psi_l' - v_l' \psi_l]^2}. \quad (1.3.17)$$

Remplaçant $\tan \delta_l$ par son expression (Equation (1.3.15)) et sachant que $\psi_l u_l'' - \psi_l'' u_l = -\psi_l u_l V$ et $v_l \psi_l'' - v_l'' \psi_l = \psi_l v_l V$, nous obtenons finalement l'expression de la phase :

$$\delta_l(k, r) = -k \int_0^r \frac{V(r') \psi_l^2(r')}{W^2(u_l, \psi_l) + W^2(v_l, \psi_l)} dr'. \quad (1.3.18)$$

Cette formulation est remarquable dans le sens où elle permet d'accéder directement à la phase asymptotique par le biais d'une simple intégration. De plus, cette quantité est

intrinsèquement absolue : l'étape d'intégration apporte tout son sens au fait que la phase s'accumule lentement au fur et à mesure que la distance r augmente, avant de converger vers la phase asymptotique $\delta_l(k)$. Ainsi, $\delta_l(k) = \lim_{r \rightarrow \infty} \delta_l(k, r)$.

Une autre remarque particulièrement intéressante concernant l'Equation (1.3.18) est le fait que δ_l ne dépend pas de la manière de normaliser la fonction d'onde. Techniquement, ψ_l est obtenue numériquement en propageant pas-à-pas la fonction d'onde via la méthode de Numerov. Cet algorithme, présenté en Annexe A afin d'apporter certaines précisions sur la méthode employée, supporte une erreur de l'ordre de h^6 , h étant le pas numérique. C'est une méthode particulièrement robuste dont la fonction d'onde n'est pas nécessairement normalisée. Il ne sera donc pas nécessaire ici de procéder à la moindre normalisation avant de déterminer δ_l . Normaliser la fonction d'onde reste cependant une étape capitale lorsque l'on souhaite calculer des éléments de matrice : le coefficient de normalisation aura alors toute son importance.

1.3.4 – Performances de la nouvelle méthode

Cette section a pour but de mettre en pratique l'Equation (1.3.18) en particulier en la confrontant aux méthodes ns et ld. Les programmes développés pour la ns sont si sophistiqués [46, 47, 56] qu'il est difficile de rivaliser avec eux via des algorithmes simples. En effet, le programme relatif à la ns, initié par Le Roy [56], met en jeu un pas variable de manière à optimiser la convergence de l'algorithme. Cependant, même un programme aussi élaboré peut présenter des lacunes lorsqu'il est poussé dans ses derniers retranchements. C'est justement ce qu'ont pu constater récemment Wei et Le Roy [51]. Dans leur article, ils démontrent à l'aide de plusieurs graphes que l'Equation (1.2.6) peut parfois échouer à fournir la bonne valeur de m dans l'Equation (1.2.5). Ces lacunes n'ont pu être comblées qu'à l'aide de considérations semi-classiques WKB, introduisant une fonction θ^{sc} en remplacement de θ de l'Equation (1.2.6). Ces difficultés mettent en lumière le fait que la ns ne permet d'accéder qu'à une phase relative, et non intrinsèquement absolue, contrairement à l'Equation (1.3.18).

Les méthodes ld, ns et l'Equation (1.3.18) suivent des philosophies différentes. Pour la ns, il est nécessaire de localiser les nœuds de la fonction d'onde précisément et non simplement de les compter. Plus le nœud est localisé précisément, mieux la phase sera calculée. L'Equation (1.3.18) en revanche nécessite une intégration d'une fonction lisse, continue. Cette étape peut être réalisée par une simple routine implémentant la méthode

de Simpson. Plus le pas de la grille est serré, mieux l'intégrale sera définie. La l_d , quant à elle, nécessite une infrastructure sensiblement identique à celle de l'Equation (1.3.18) à la différence qu'il n'est pas nécessaire de pratiquer la moindre intégration. Le prix à payer est que la phase obtenue n'est qu'une phase relative. Pour accéder à la phase absolue, il sera nécessaire d'assurer la continuité en énergie de la fonction $\delta_l(k)$ numériquement. En pratique, il sera nécessaire d'utiliser un pas numérique petit tout en laissant r aller jusqu'à des distances suffisamment grandes. Grâce à ces précautions, nous serons assuré que la fonction $\delta_l(k, r)$ aura parfaitement convergé vers $\delta_l(k)$.

Dans tous les cas, rappelons qu'il est nécessaire de déterminer la fonction d'onde ψ_l du système jusqu'à une distance suffisamment grande afin que les trois méthodes puissent être applicables. Une propagation via l'algorithme de Numerov a été utilisée dans ce but (voir Annexe A). La méthode de Numerov est ici un outil indispensable qui a été mis à contribution à l'occasion de chaque modélisation numérique. L'implémentation de cet algorithme ne présente finalement pas une difficulté majeure, d'autant plus que notre équipe de recherche présente une longue expérience ainsi qu'un savoir-faire en la matière (couplages intramoléculaires persistants [57], couplages induits par un champ laser intense [58], génération d'harmoniques dans les photodissociations moléculaire [59], etc).

En ce qui concerne la façon de générer les fonctions de Ricatti-Bessel, deux possibilités s'offrent à nous :

- utiliser les fonctions u_l et v_l directement à partir de bibliothèques standards en prenant soin d'attribuer des coefficients multiplicatifs adéquats (voir Abramowitz et Stegun [41]); par exemple, pour la fonction régulière, $u_l(k, r) = kr j_l(kr)$, $j_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$;
- construire les fonctions u_l et v_l par propagation pas-à-pas de la méthode de Numerov en absence de potentiel d'interaction ($V = 0$, $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2}$).

Quelle que soit la démarche suivie, la propriété du Wronskien $W(u_l, v_l) = -k$ est assurée (au signe près, suivant la valeur d'initialisation de l'algorithme de Numerov) en imposant aux deux fonctions une amplitude unitaire asymptotiquement. Afin de compenser le fait que le pas n'est pas variable dans notre algorithme contrairement à celui de Le Roy [56], un pas $h = 10^{-4}$ Bohr est apparu suffisant en pratique pour localiser les nœuds convenablement.

1.3 - Une forme intégrale pour $\delta_l(k)$: détermination de phases intrinsèquement absolues

Tableau 1.1 – δ_2 ($l = 2$) calculé avec l'Equation (1.3.18) pour différents pas numériques h

Le potentiel HFD-B(HE) de Aziz *et al.* [6] ainsi que les paramètres employés dans Taylor *et al.* [46] ont été utilisés; $E/k_B = 10.0633$ K. Pour une meilleure comparaison avec la ns (voir Tableau 1.2 ci-après), les entrées r correspondent aux positions des noeuds.

r (Bohr)	h (Bohr)			
	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
17.8876	0.45410049	0.45270919	0.45269462	0.45269440
50.9327	0.45524245	0.45385114	0.45383658	0.45383636
103.1885	0.45524867	0.45385736	0.45384280	0.45384258
200.9883	0.45524885	0.45385755	0.45384298	0.45384276
253.1289	0.45524886	0.45385755	0.45384298	0.45384276
305.2651	0.45524886	0.45385755	0.45384298	0.45384277

Plus précisément, en ce qui concerne nos résultats, les Tableaux 1.1 et 1.2 répertorient certaines valeurs de la phase δ_2 ($l = 2$) en différentes position r pour l'espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$. Dans le Tableau 1.1, tous les calculs sont réalisés avec l'Equation (1.3.18). Chaque colonne correspond à un pas h différent afin d'apprécier visuellement la convergence de l'intégration. Le potentiel HFD-B(He) de Aziz *et al.* [6] a été utilisé, ainsi que les paramètres employés par Hurly *et al.* [46] et McConville et Hurly [47] ($E/k_B = 10.0633$ K). Les valeurs de r correspondent aux positions des nœuds de la fonction d'onde. Ce choix permet une comparaison directe avec la ns (voir Tableau 1.2).

La Figure 1.2 représente la fonction phase de $^4\text{He}-^4\text{He}$ en fonction de r (en Bohr). Deux graphes sont présentés afin de bien marquer la différence entre la phase relative (graphe (a)) et la phase absolue (graphe (b)). Il est ainsi possible de comparer les différentes méthodes entre elles; graphe (a) : Equation (1.2.1) (courbe bleue), Equation (1.2.2) (ronds bleus); graphe (b) : Equation (1.3.18) (courbe noire), Equation (1.2.1)+macro (courbe rouge), Equation (1.2.3) (ronds rouges).

Tableau 1.2 – $\delta_2(k, r)$ calculé avec l'Equation (1.3.18) et comparé aux méthodes ns et ld

La méthode ld (Eq. (1.2.1)) est suppléée par une macro permettant de corriger numériquement les sauts de phase. Les mêmes paramètres physiques employés dans le Tableau 1.1 sont utilisés ici; $h = 10^{-4}$ Bohr. Pour la ns (Equations (1.2.4)–(1.2.6)), les nœuds ne peuvent être localisés que dans une fenêtre $[r_i, r_i + h]$; la colonne ns indique la phase interpolée $\delta_l(k, r_i + \frac{h}{2})$.

r (Bohr)	Eq. (1.3.18)	ld : Eq. (1.2.1) + macro	ns : Eqs. (1.2.4)-(1.2.6)
17.8876	0.45269462	0.45269447	0.45267897
50.9327	0.45383658	0.45383643	0.45384452
103.1885	0.45384280	0.45384265	0.45382447
200.9883	0.45384298	0.45384283	0.45383122
253.1289	0.45384298	0.45384284	0.45386501
305.2651	0.45384298	0.45384284	0.45384154

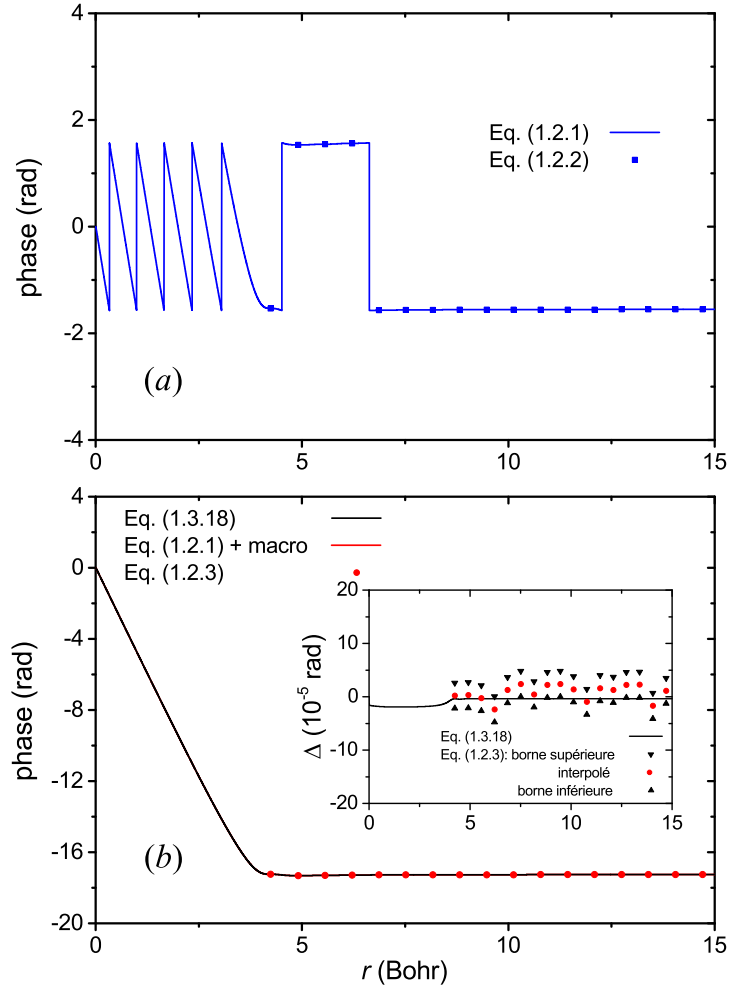


FIGURE 1.2 – Fonction phase de ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ en fonction de r

L'Equation (1.3.18) est comparée aux méthodes ns (1.2.4) et ld (1.3.16). Les méthodes ns et ld sont également comparées entre elles. Figure (a) : avant de prendre en compte la partie entière de δ_l (ld : courbe; ns : symboles). Figure (b) : après avoir pris en compte la partie entière de δ_l (ld + macro : courbe; ns : symboles). Les différences entre les deux résultats sont invisibles à l'œil. Les paramètres sont : $E/k_B = 1000$ K ($k = 4.8062$ Bohr $^{-1}$). Le potentiel HFD-B(He) de Aziz *et al.* [6] ainsi que les paramètres employés par Hurly *et al.* [46] ont été utilisés. Le pas numérique imposé est $h = 10^{-5}$ Bohr. Dans l'encart, la différence $\Delta = \delta_{l,ref}(k, r) - \delta_l(k, r)$ (en radians) est tracée pour l'Equation (1.3.18) (courbe noire) et la ns (symboles). La ld est considérée comme une méthode de référence dans la littérature, d'où l'appellation $\delta_{l,ref}$. L'écart relatif exprimé en pourcentage n'excède pas les 0.0005 %. Pour la ns, la position des nœuds ne peut être précisée que dans un intervalle $[r_i, r_i + h]$. Ainsi, les symboles \blacktriangle , \blacktriangledown et \cdot signifient : phase asymptotique calculée à gauche (\blacktriangle), ou à droite (\blacktriangledown) de l'intervalle et phase asymptotique interpolée à la position médiane $r_i + \frac{h}{2}$ (\cdot) (voir également la légende du Tableau 1.2).

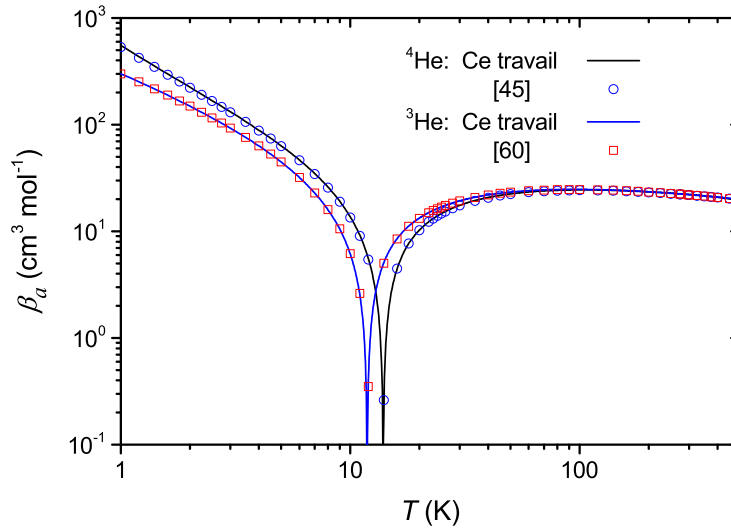


FIGURE 1.3 – Coefficient de Viriel acoustique des espèces ${}^3\text{He}\text{-}{}^3\text{He}$ et ${}^4\text{He}\text{-}{}^4\text{He}$

La variable en abscisse est la température exprimée en Kelvin (K). Nos résultats sont représentés par des courbes. Celles-ci peuvent directement être comparées aux données ab initio de Hurly et Mehl [45] (cercles bleus) ainsi que Mehl [60] (carrés rouge). Le potentiel He–He de Hellmann *et al.* [3, 4] ainsi que le potentiel HFD-B2 de Aziz *et al.* [5] ont été testés et mènent à des résultats visuellement identiques; des différences maximales de l'ordre de 1% ont été constatées.

La Figure 1.3 représente le coefficient de Viriel acoustique des espèces He–He et He–He en fonction de la température (en Kelvin). La comparaison avec les données issues de la littérature ([45] ronds bleus, [60] carrés rouges) permet d'apprécier les performances de l'Equation (1.3.18). Le coefficient de Viriel acoustique β_a nécessite la connaissance du coefficient de Viriel B, une quantité représentée dans la Figure 1.4. Les expressions de ces quantités seront explicitées au cours du Chapitre 2. Pour l'heure, seules les comparaisons avec les données théoriques et expérimentales nous intéressent (He^4 : Gammon [61] (losange rouge), Berry [62] (carré bleu), Kemp *et al.* [63] (rond violet); He^3 : Maticotta *et al.* [64] (carré cyan)). Gardons seulement à l'esprit que seuls les $\delta_l(k)$ ont été nécessaires pour obtenir nos courbes.

Si deux figures devaient résumer l'impact et l'intérêt de l'Equation (1.3.18), ce serait les Figures 1.5 et 1.6. Ces figures montrent l'allure de la surface δ en fonction de E (en K) et l . Dans la Figure 1.5, la phase est absolue, ce qui est bien visible au vu de la surface lisse et continue obtenue. La phase tracée dans la Figure 1.6 est relative.

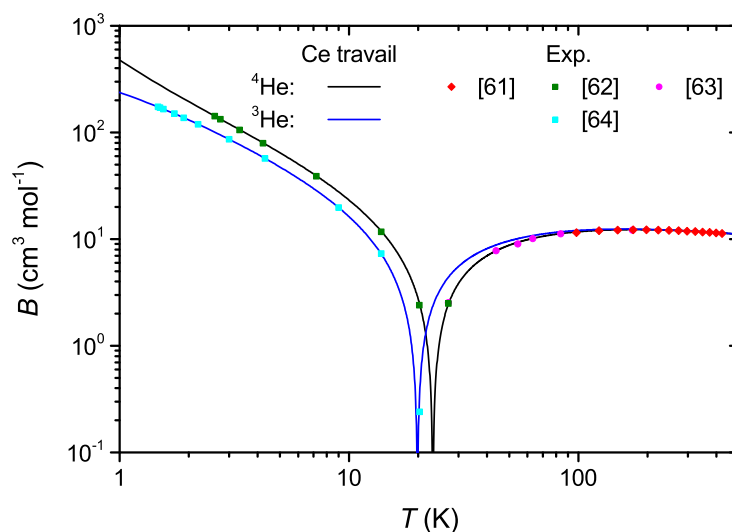


FIGURE 1.4 – Coefficient de Viriel des espèces ${}^3\text{He}\text{-}{}^3\text{He}$ et ${}^4\text{He}\text{-}{}^4\text{He}$

Figure identique à la Figure 1.3 mais pour le coefficient de Viriel. Les symboles correspondent aux données expérimentales [61–64]. Le potentiel de Hellmann et *al.* [4] a été utilisé ici pour ces calculs.

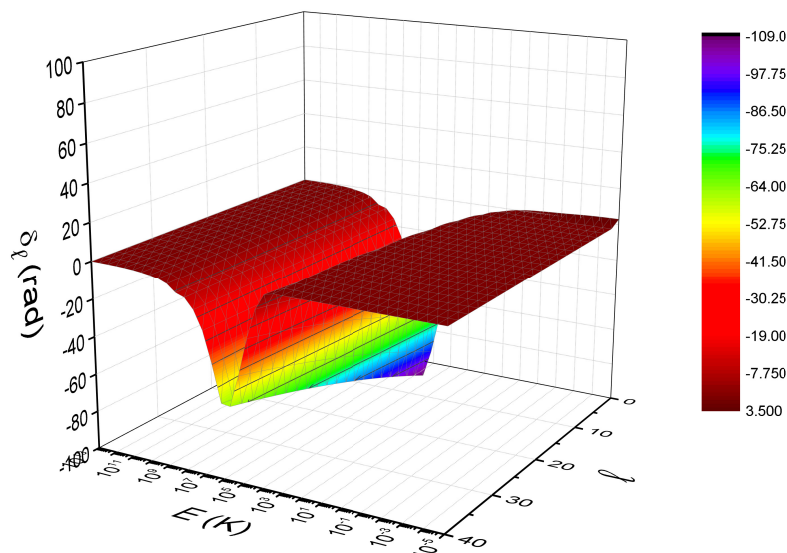


FIGURE 1.5 – Phase asymptotique absolue de l'espèce ${}^4\text{He}\text{-}{}^4\text{He}$ en fonction de E et l

L'Equation (1.3.18) a ici été utilisée. La régularité et le caractère lisse de la surface $\delta_l(E)$ met clairement en évidence les avantages de l'Equation (1.3.18).

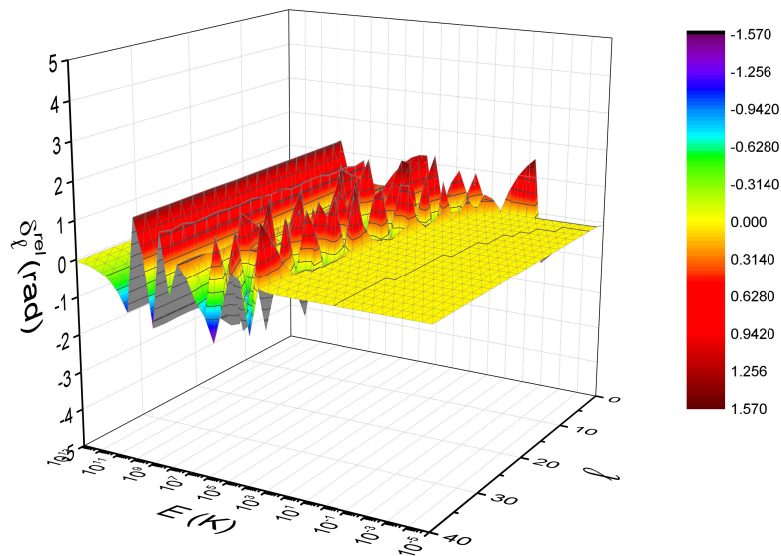


FIGURE 1.6 – Phase asymptotique relative de l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ en fonction de E et l

Figure identique à la Figure 1.5 mais en utilisant l'Equation (1.3.16). La phase est restreinte au domaine $[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}]$ à cause de la définition de la fonction arctan. Les discontinuités de la fonctions $\delta_l(E)$ sont bien visibles sur le graphe. Des tâches supplémentaires (macros) sont nécessaires pour accéder à la phase absolue.

1.3.5 – L'approximation de Born pour les phases

L'approximation de Born est une approche relayée dans de nombreux ouvrages de référence portant sur la théorie de diffusion, tels Joachain [1], Newton [49], Taylor [65], Sakurai [66] ou encore Mott et Massey [67]. En particulier, l'approximation de Born pour les phases est obtenue après de multiples considérations, notamment sur l'amplitude de diffusion. Elle est typiquement écrite sous la forme :

$$\delta_l(k, r) = -k \int_0^r j_l^2(kr') V(r') r'^2 dr'. \quad (1.3.19)$$

Adoptant une démarche basée sur l'Equation (1.3.18), nous allons montrer que l'approximation de Born découle directement de nos raisonnements basés sur l'équation de Volterra, sans jamais faire intervenir explicitement l'amplitude de diffusion. Tout d'abord, rappelons simplement que l'approximation de Born n'intervient que lorsque les phases sont suffisamment petites. Cela ne peut arriver que lorsque le potentiel interatomique $V(r)$ perturbe peu le système décrit par l'Hamiltonien sans interaction ($U^{eff}(r) \approx V^{ref}(r)$). Ainsi, la fonction d'onde ne diffèrera que très peu de la fonction régulière u_l , solution de l'équation de Schrödinger en absence de potentiel d'interaction V . Ces considérations peuvent aisément être retrouvées sur la seule base de l'équation de Volterra. En effet, la partie intégrale de l'Equation (1.3.3) peut être considérée comme un terme perturbatif venant s'auto-entretenir par rétroaction de la fonction d'onde $\psi_l(k, r)$. Il est donc possible de remplacer successivement ψ_l dans le membre de droite par l'expression de ψ_l elle-même. Par exemple, en effectuant ces remplacements à trois reprises, nous pouvons obtenir la longue expression :

$$\begin{aligned} \psi_l(r) = & u_l(r) + \int_0^r dr' G(r, r') V(r') \left[u_l(r') + \int_0^{r'} dr'' G(r', r'') V(r'') \right. \\ & \left. \times \left[u_l(r'') + \int_0^{r''} dr''' G(r'', r''') V(r''') \psi_l(r''') \right] \right]. \end{aligned} \quad (1.3.20)$$

En développant méthodiquement cette expression, nous pouvons ainsi exprimer ψ_l sous la forme d'une série telle que :

$$\begin{aligned}
 \psi_l^{(0)} &= u_l & (1.3.21) \\
 \psi_l^{(1)} &= u_l + \int_0^r G(r, r') V(r') \psi_l^{(0)}(r') dr' \\
 \psi_l^{(2)} &= u_l + \int_0^r G(r, r') V(r') \psi_l^{(1)}(r') dr' \\
 &\dots \\
 &\dots \\
 \psi_l^{(n)} &= u_l + \int_0^r G(r, r') V(r') \psi_l^{(n-1)}(r') dr'.
 \end{aligned}$$

Des expressions analogues peuvent être trouvées dans le livre de Joachain [1]. Afin de bien montrer cet aspect du développement de la série de Born, nous pouvons aisément vérifier qu'à l'ordre 2, la fonction d'onde s'écrit :

$$\psi_l^{(2)}(r) = u_l(r) + \int_0^r dr' G(r, r') V(r') \underbrace{\left[u_l(r') + \int_0^{r'} G(r', r'') V(r'') \underbrace{u(r'')}_{\psi_l^{(0)}(r'')} dr'' \right]}_{\psi_l^{(1)}(r')}. \quad (1.3.22)$$

Ainsi, à l'ordre 0, $\psi_l(k, r) \approx u_l(k, r)$. En ce qui concerne l'Equation (1.3.18), il est alors aisé de vérifier que $W(u_l, \psi_l) \approx 0$ tandis que $W(v_l, u_l) \approx v_l u_l' - v_l' u_l = k$. L'Equation (1.3.18) devient alors :

$$\delta_l(k, r) \approx -\frac{1}{k} \int_0^r u_l^2(k, r') V(r') dr'. \quad (1.3.23)$$

L'approximation de Born pour les phases est alors obtenue automatiquement en prenant simplement la limite $r \rightarrow \infty$ telle :

$$\delta_l(k) = -\frac{1}{k} \int_0^\infty u_l^2(k, r) V(r) dr. \quad (1.3.24)$$

Enfin, sachant que $u_l(k, r) = kr j_l(kr)$, l'Equation (1.3.19) est obtenue immédiatement. L'Equation (1.3.19) a d'ores et déjà démontré ses capacités par le passé, notamment en étant utilisée pour apprécier la convergence progressive de la phase [2, 45].

Afin d'illustrer le bon comportement de l'approximation de Born pour de faibles valeurs de phases, nous avons choisi de représenter la phase asymptotique $\delta_l(k)$ en fonction de l , lorsque δ_l est calculé via les Equations (1.3.18) (rouge) et (1.3.24) (bleu). Les courbes

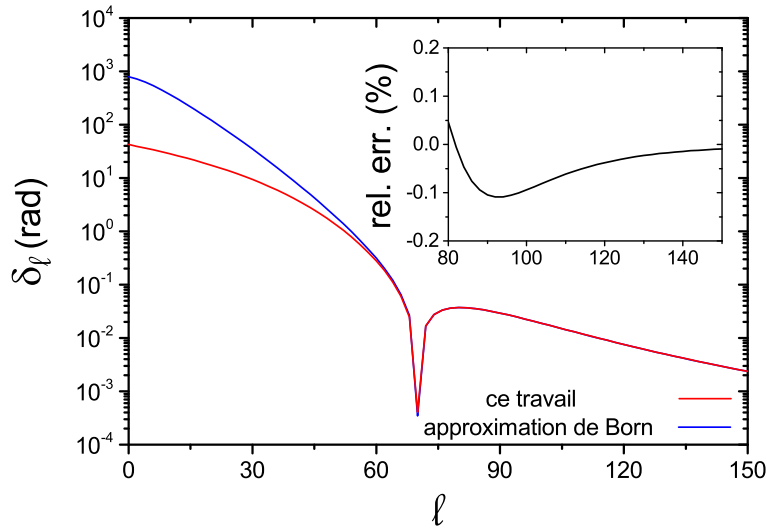


FIGURE 1.7 – Comparaison des phases asymptotiques calculées par un calcul exact et par l’approximation de Born

Les phases asymptotiques déterminées par un calcul exact (Equation (1.3.18)) et par l’approximation de Born (Equation (1.3.24)) sont comparées et représentées en fonction de l . Le potentiel considéré est le HFD-B(He) de Aziz *et al.* [6]. L’espèce considérée est ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$; $E/k_b = 10000$ K. L’erreur relative de l’approximation de Born vis-à-vis du $\delta_l(k)$ exact est montrée dans l’encart. La fiabilité de l’approximation de Born est évidente lorsque la phase est faible. L’Equation (1.3.18) permet d’accéder à la phase asymptotique exacte avec un coût numérique équivalent.

sont tracées dans la Figure 1.7. L’énergie est $E/k_B = 10000$ K, l prenant des valeurs de 0 à 150. L’espèce considérée est ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ et le potentiel utilisé est le HFD-B(He) de Aziz *et al.* [6]. Pour les hautes valeurs de l , l’approximation de Born est largement suffisante pour décrire $\delta_l(k)$ puisque celui-ci tend vers zéro. Les deux courbes se rejoignent asymptotiquement, marquant la capacité de l’Equation (1.3.18) à produire une réponse exacte pour tous l , moyennant un coût numérique identique à celui de l’approximation de Born. Notons que, en ce qui nous concerne, le terme "exact" signifie que la phase est déterminée sans approximation, ni hypothèse. Le potentiel interatomique considéré émane de calculs théoriques *ab initio*.

1.3.6 – Vérification du théorème de Levinson pour divers systèmes

1.3.6.1 – Le théorème

Considérons un système libre d'interaction où le nombre d'états liés est par conséquent nul ($U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2}$) et l'ensemble des états est plongé dans un continuum. En présence d'un potentiel d'interaction $\epsilon V(r)$, avec $\epsilon \in [0, 1]$, la fonction d'onde libre d'interaction va progressivement converger vers une fonction d'onde dont la phase est décalée asymptotiquement. Ainsi, au fur et à mesure que ϵ passe de 0 à 1, un certain nombre de niveaux d'énergie de la partie $E \geq 0$ vont passer dans la partie $E \leq 0$ du spectre énergétique. Lorsque $\epsilon = 1$, ce nombre n'est rien d'autre que N , le nombre d'états liés du potentiel effectif $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r)$, et la fonction d'onde sera déphasée d'une quantité $\delta_l(k)$ asymptotiquement vis-à-vis de la fonction u_l .

Le théorème de Levinson est une relation fondamentale reliant le nombre d'états liés d'un potentiel quelconque U^{eff} à la phase asymptotique que celui-ci produit. Concrètement, le théorème de Levinson s'écrit généralement :

$$N\pi = \delta_l(k=0) - \delta_l(k \rightarrow \infty), \quad (1.3.25)$$

N étant le nombre d'états liés.

Cette relation est couramment retranscrite dans les ouvrages traitant le thème de la diffusion dans les molécules [1, 65, 67]. A noter cependant que cette relation n'est valable qu'en absence de résonance, c'est-à-dire si aucun des états liés du potentiel V ne présente une énergie $E = 0$. Ce cas particulier ne sera pas traité ici puisqu'il se réfère à une situation non décrite pas les systèmes moléculaires que nous étudierons dans le paragraphe suivant à titre de vérification numérique du théorème.

Notons que la phase est habituellement nulle lorsque $k \rightarrow \infty$ quand on traite des potentiels de courte portée. Pour illustrer la formule (1.3.25), prenons l'exemple de l'Hélium pour $l = 0$. La liaison van der Waals ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ présente un potentiel pouvant accueillir un unique état lié. Par conséquent, $N = 1$. Comme $\delta_0(k \rightarrow \infty) = 0$, il vient $\delta_0(k=0) = \pi$. En revanche, ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$, plus léger que ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$, présente un potentiel dont le "creux" est moins profond : aucun état lié ne pourra être supporté. Ainsi, $N = 0$ et $\delta_0(k=0) = 0$.

1.3.6.2 – Vérification sur divers systèmes

Afin de s’assurer de la capacité de l’Equation (1.3.18) à vérifier le théorème de Levinson, nous avons comparé le nombre d’états liés prédits en calculant $\delta_0(k \rightarrow 0, r \rightarrow \infty)$ pour $l = 0$ à celui déterminé via la méthode DVR. La DVR (Discrete Variable Representation) est une méthode numérique renommée pour sa capacité à fournir les fonctions propres et les énergies propres exactes d’un système quelconque par diagonalisation matricielle de l’Hamiltonien. Compte tenu de la symétrie du problème, la DVR exprimée avec une coordonnée radiale ($r \in [0, \infty[$) est bien sûr la plus adaptée. La méthode est historiquement attribuée à Colbert et Miller [68]. Rappelons que la “boîte numérique” utilisée pour la résolution doit être suffisamment large pour que le système soit relaxé au maximum et que les énergies atteignent leur valeur exacte. D’ailleurs, si la taille de la boîte n’est pas suffisamment grande, les énergies propres du système seront supérieures aux valeurs exactes, en accord avec l’esprit des méthodes variationnelles usuelles pour ce type de problème. La conséquence est que certains niveaux d’énergie pourraient ne pas être décomptés comme des états liés, c’est-à-dire des niveaux dont les énergies sont négatives.

Une multitude de systèmes ont donc été traités afin de rendre compte de la robustesse de l’Equation (1.3.18). Parmi ces systèmes, nous pouvons compter ${}^{4.00}\text{He}-{}^{4.00}\text{He}$, ${}^{3.02}\text{He}-{}^{3.02}\text{He}$, ${}^{20.12}\text{Ne}-{}^{20.12}\text{Ne}$, ${}^{39.95}\text{Ar}-{}^{39.95}\text{Ar}$ et ${}^{83.80}\text{Kr}-{}^{131.29}\text{Xe}$. L’Equation (1.3.18) a systématiquement été capable de prédire avec succès le bon nombre d’états liés, respectivement, 1, 0, 3, 8 et 20. Pour ce faire, les potentiels de Aziz et van Dalen [8], Jäger *et al.* [9] et de Hellmann *et al.* [10] ont été utilisés.

1.4 - Conclusion

Dans ce Chapitre 1, nous avons posé les bases de la théorie de diffusion, c’est-à-dire l’ensemble du formalisme nécessaire pour traiter des problèmes de collisions atomiques élastiques. L’un des enjeux majeurs de ce type d’expériences est d’être en mesure de vérifier et de prédire théoriquement les mesures expérimentales. La phase asymptotique $\delta_l(k)$, c’est-à-dire le décalage de phase entre une fonction d’onde en présence d’un potentiel d’interaction et la fonction d’onde d’un système libre, est la quantité clé en la matière. La seule connaissance de $\delta_l(k)$ suffit à calculer l’ensemble de ces propriétés physiques, comme par exemple la section efficace ou le coefficient de Viriel. Différentes approches pour déterminer $\delta_l(k)$ existent dans la littérature mais chacune se trouve confron-

tée à un moment donné au problème de définition relative de la phase, un problème dû à l'usage de la fonction arctan ("arbitrariness problem"). De notre côté, nous nous sommes attardés sur les travaux développés par Calogero [53] et repris plus tard par Chadan *et al.* [54] sur l'élaboration d'une formulation intégrale de $\delta_l(k)$, conférant ainsi à la phase le caractère absolu tant recherché. Pourtant, presque aucune étude n'a encore démontré les vertus de cette formule. Cette tâche est désormais réalisée et soutenue par la publication d'un article [42], les différents tableaux et graphes présentés dans ce Chapitre 1 permettant d'attester des remarquables performances de l'Equation (1.3.18).

Pour aller plus loin, notons que la phase permet également d'accéder directement à la longueur de diffusion a_l par le biais de la formule :

$$\frac{1}{a_l} = - \lim_{k \rightarrow 0} k \cot \delta_l(k). \quad (1.4.1)$$

La difficulté de ce type de calcul est d'approcher correctement la limite $k \rightarrow 0$. Certains algorithmes se contentent simplement de déterminer la phase pour une valeur de k suffisamment proche de zéro. Cette procédure présente cependant une difficulté numérique puisque plus l'énergie est faible plus la fréquence des oscillations de ψ_l sera petite. Ainsi, le premier nœud de la fonction d'onde peut arriver très tard, parfois au-delà d'une centaine de Bohr selon la valeur de k . Déterminer la phase nécessite donc de pousser l'ordinateur à poursuivre les calculs pour des valeurs r très lointaines tout en conservant un pas numérique satisfaisant. D'autres méthodes existent bien sûr, comme par exemple celle de Meshkov *et al.* [69] qui s'appuie sur une transformation de l'équation de Schrödinger initialement définie pour $r \in [0, \infty[$ en un équivalent défini dans le domaine $y(r) \in [a, b]$. Cette transformation permet à terme de définir la longueur de diffusion pour l'onde s en fonction de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde transformée.

En ce qui nous concerne, nous avons effectué quelques tentatives mettant en jeu les approximants de Padé. Notre approche consiste à déterminer un certain nombre de phases asymptotiques suffisamment proches de $k \simeq 0$ mais sans pousser trop loin les calculs de manière à disposer rapidement d'un jeu de données $\delta_l(k)$. Une analyse par les approximants de Padé permet d'évaluer la tendance d'une fonction phase et donc d'anticiper sur les valeurs de $\delta_l(k)$ pour d'autres valeurs de k , notamment celle qui nous intéresse ici, $\delta_l(k=0)$. Nous ne rentrerons pas plus dans les détails mathématiques dans ce manuscrit. La méthode, bien qu'efficace, s'avère en pratique plutôt coûteuse numériquement et pas suffisamment robuste pour se mesurer aux méthodes en vigueur. Néanmoins,

ce point a le mérite de montrer à quel point la détermination de la phase est belle et bien cruciale dans le cadre des problèmes de diffusion. C'est un problème actuel qui, malgré son ancienneté, réserve malgré tout quelques surprises.

Chapitre 2

Etude et modélisation du processus de diffusion dans les collisions He–He

Sommaire

2.1 - Contexte	38
2.2 - Modélisation du potentiel He-He	39
2.2.1 – Le modèle Dbp	39
2.2.2 – Le modèle EDbp	44
2.2.3 – Méthodes de calcul	46
2.2.4 – Comment déterminer r_c ?	47
2.3 - Des propriétés thermophysiques et de transport	52
2.3.1 – La viscosité	53
2.3.2 – La conductivité thermique	58
2.3.3 – Le coefficient de Viriel	61
2.3.4 – Le coefficient de Viriel acoustique	63
2.3.5 – Section efficace et thermalisation	63
2.4 - Conclusion	74

2.1 - Contexte

Dans le Chapitre 2, nous allons nous intéresser exclusivement aux collisions atomiques He–He. Présentant deux isotopes, ^3He et ^4He , trois combinaisons sont alors possibles pour He–He, à savoir, $^3\text{He}\text{--}^3\text{He}$, $^4\text{He}\text{--}^4\text{He}$ et $^3\text{He}\text{--}^4\text{He}$. Dans ce manuscrit, seuls les deux premiers systèmes seront traités afin de ne pas démultiplier les informations et les données graphiques, bien que le modèle développé au cours de ce chapitre puisse être également appliqué à $^3\text{He}\text{--}^4\text{He}$. Bien que simple en apparence, He–He réserve quelques surprises et reste un système toujours aussi attractif aussi bien du point de vue expérimental que théorique. Au fil des décennies, de nombreux modèles de potentiel se sont succédés, inondant la littérature scientifique de nouvelles données et de potentiels *ab initio* toujours plus élaborés [3–6]. Malheureusement, bien qu’extrêmement précises, ces données présentent l’inconvénient d’être de plus en plus dénuées de la moindre intuition physique, dans le sens où les potentiels interatomiques sont traités comme des fonctions paramétrées par des coefficients déterminés numériquement. Toutefois, toujours dans le cadre théorique, une tout autre approche peut être envisagée : modéliser l’interaction He–He de manière simple, non quantitative mais plutôt qualitative, sacrifiant la qualité du potentiel au profit de l’intuition physique. Une telle approche pourrait naturellement s’inscrire dans une démarche pédagogique visant à étudier un système aussi reconnu que He–He en minimisant l’impact de l’outil informatique. C’est dans cet esprit qu’est né le modèle “Dirac bubble potential” (Dbp) [70]. Datant des années 2000, le modèle Dbp est basé sur l’observation que le potentiel du dimère $^4\text{He}\text{--}^4\text{He}$ supporte un unique état lié. Or, il existe un potentiel bien connu ne présentant qu’un seul état lié : le potentiel δ de Dirac attractif. Telle sera donc la vocation du modèle Dbp : modéliser le potentiel He–He par une simple fonction δ de Dirac. Le modèle Dbp a su prédire un grand nombre de propriétés de l’Hélium : les énergies de liaison de $^4\text{He}_3$ (96.1 mK) et $^4\text{He}_2\text{--}^3\text{He}$ (11.4 mK) [71], les états d’Efimov [25, 26] de $^4\text{He}_2\text{--}^3\text{He}$ [72], les propriétés des isotopologues $^3\text{He}\text{--}^4\text{He}$, $^3\text{He}_2$, $^4\text{He}\text{--}^3\text{He}_2$ et $^3\text{He}_3$ [70, 71], sans oublier le recouvrement de 0.99942 avec la valeur exacte de l’unique état lié de $^4\text{He}_2$ [70], ou encore la distance internucléaire moyenne (52.6 Å) et la délocalisation de 48 Å de cet état.

Notons d’ailleurs que dans la plupart des molécules diatomiques, la distance d’équilibre coïncide avec la longueur de la liaison et donc, avec la valeur moyenne quantique de l’opérateur $\langle r \rangle$. Dans le cas du dimère He–He, ces grandeurs sont très différentes.

Ainsi, la position du minimum du puits formé par le potentiel interatomique de He–He se situe aux alentours de 3 Å [73] et correspond à la distance d'équilibre. En revanche, du fait de sa très faible énergie de liaison ("very loosely bond"), la fonction d'onde est extrêmement délocalisée : au lieu d'avoir son maximum aux alentours de la distance d'équilibre, la fonction d'onde est très asymétrique et présente un maximum à une distance plus de 15 fois plus grande, dans une zone classiquement interdite, conférant ainsi à He–He un caractère hautement contre-intuitif.

Dans un premier temps, nous allons donc revenir sur le développement du modèle Dbp. Nous montrerons cependant que ce modèle n'est pas suffisamment performant lorsque $E > 0$, notamment lorsque celui-ci est confronté aux données expérimentales. Nous montrerons alors comment effectuer un pas en avant afin de faire évoluer l'approche vers un modèle bien plus fidèle aux expériences, le modèle "Extended Dirac bubble potential" (EDbp) [74]. Ainsi, une multitude de propriétés thermophysiques et de transport seront évaluées de manière à rendre compte des remarquables capacités du modèle EDbp à reproduire convenablement les caractéristiques des interactions He–He dans le continuum. Notons que le système ^4He – ^4He est plus massif que ^3He – ^3He , ce dernier ne pouvant pas soutenir le moindre état lié. Nous montrerons comment traiter malgré tout ce système à l'aide du modèle Dbp.

2.2 - Modélisation du potentiel He-He

2.2.1 – Le modèle Dbp

Commençons par établir les bases du modèle Dbp. Comme nous l'avons mentionné, il s'agit ici de modéliser le potentiel de He–He par une fonction δ de Dirac. Rappelons que mathématiquement la fonction $\delta(x - x_0)$ est une fonction ne "s'enclenchant" qu'à une valeur précise; en d'autres termes, la fonction est nulle partout sauf en $x = x_0$ où la fonction diverge à l'infini. Dans notre cas, la coordonnée est nécessairement radiale, notée r , se rapportant aux coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) . La distance r correspond à la distance séparant les deux atomes d'Hélium. Le contexte du problème est schématisé dans la Figure 2.1.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 2.1, le potentiel δ est "tourné" vers le bas. En effet, afin de pouvoir supporter un état lié, le potentiel doit nécessairement être attrac-

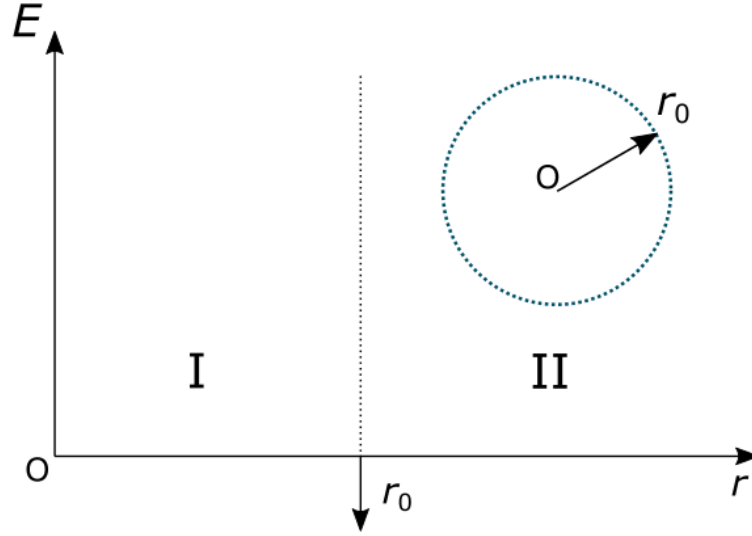


FIGURE 2.1 – Illustration du principe du modèle Dbp

Le potentiel d'interaction He-He est modélisé par une fonction $\delta(r - r_0)$ de Dirac. Le potentiel est attractif afin de supporter un état lié.

tif. Nous choisissons donc d'écrire le potentiel $V(r) = \frac{\lambda}{r_0} \delta(r - r_0)$. Dans ces conditions, λ est un nombre sans dimension avec $\lambda < 0$ et r_0 est la distance à laquelle le potentiel s'enclenche.

Partant de l'équation de Schrödinger (1.1.3) énoncée à l'occasion du Chapitre 1, il vient :

$$-\psi_{E,l}'' + \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\lambda}{r_0} \delta(r - r_0) - k^2 \right) \psi_{E,l} = 0. \quad (2.2.1)$$

Dans la configuration proposée dans le schéma de la Figure 2.1, les fonctions d'onde à gauche (zone I) et à droite (zone II) de r_0 vont s'écrire comme des combinaisons de bessels sphériques régulières et irrégulières, respectivement :

$$\psi_{E,l}^{(I)}(r) = \sqrt{\frac{k}{\pi\epsilon}} A r [j_l(kr) \cos \theta_l - y_l(kr) \sin \theta_l], \quad (2.2.2)$$

et

$$\psi_{E,l}^{(II)}(r) = \sqrt{\frac{k}{\pi\epsilon}} r [j_l(kr) \cos \delta_l - y_l(kr) \sin \delta_l], \quad (2.2.3)$$

avec A , θ_l et δ_l trois constantes vis-à-vis de la variable r . Les fonctions $j_l(kr)$ et $y_l(kr)$ sont les bessels sphériques d'ordre l , solutions de l'équation de Schrödinger en absence

de potentiel d'interaction $V(r)$.

Les constantes A , θ_l et δ_l dépendent chacune de l'énergie E du système et de l'ordre l du potentiel centrifuge. L'enjeu principal est ici de déterminer mathématiquement la valeur de $\delta_l(E, l)$ que nous connaissons dorénavant sous l'appellation de phase asymptotique. Pour cela, commençons par appliquer la condition de continuité de la fonction d'onde en $r = r_0$. Ainsi, il vient :

$$A = \frac{j_l(kr_0) \cos \delta_l - y_l(kr_0) \sin \delta_l}{j_l(kr_0) \cos \theta_l - y_l(kr_0) \sin \theta_l}. \quad (2.2.4)$$

D'un autre côté, en tenant compte de la discontinuité de la dérivée de la fonction d'onde et en comparant avec l'Equation (2.2.1), nous pouvons vérifier :

$$\psi'_{E,l}(r_0^+) - \psi'_{E,l}(r_0^-) = \frac{\lambda}{r_0} \psi_{E,l}(r_0^-). \quad (2.2.5)$$

Or, d'après les Equations (2.2.2) et (2.2.3), il vient :

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{\pi\epsilon}{k}} [\psi'_{E,l}(r_0^+) - \psi'_{E,l}(r_0^-)] &= [j_l(kr_0) \cos \delta_l - y_l(kr_0) \sin \delta_l] \\ &+ r_0 [j'_l(kr_0) \cos \delta_l - y'_l(kr_0) \sin \delta_l] \\ &- A [j_l(kr_0) \cos \theta_l - y_l(kr_0) \sin \theta_l] \\ &- Ar_0 [j'_l(kr_0) \cos \theta_l - y'_l(kr_0) \sin \theta_l]. \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

Ainsi, injectant les Equations (2.2.4) et (2.2.5) dans (2.2.6),

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{r_0} \psi_{E,l}(r_0^-) &= \sqrt{\frac{k}{\pi\epsilon}} r_0 [[j'_l(kr_0) \cos \delta_l - y'_l(kr_0) \sin \delta_l] \\ &- \frac{j_l(kr_0) \cos \delta_l - y_l(kr_0) \sin \delta_l}{j_l(kr_0) \cos \theta_l - y_l(kr_0) \sin \theta_l} [j'_l(kr_0) \cos \theta_l - y'_l(kr_0) \sin \theta_l]], \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

puis

$$\frac{j'_l(kr_0) \cot \delta_l - y'_l(kr_0)}{j_l(kr_0) \cot \delta_l - y_l(kr_0)} = \frac{\lambda}{r_0} + \frac{j'_l(kr_0) \cot \theta_l - y'_l(kr_0)}{j_l(kr_0) \cot \theta_l - y_l(kr_0)}. \quad (2.2.8)$$

Isolant à présent le terme $\cot \delta_l$ et après réduction :

$$\cot \delta_l = \frac{[j_l(kr_0) y'_l(kr_0) - j'_l(kr_0) y_l(kr_0)] \cot \theta_l - \frac{\lambda}{r_0} [j_l(kr_0) \cot \theta_l - y_l(kr_0)] y_l(kr_0)}{[j_l(kr_0) y'_l(kr_0) - j'_l(kr_0) y_l(kr_0)] - \frac{\lambda}{r_0} [j_l(kr_0) \cot \theta_l - y_l(kr_0)] j_l(kr_0)}. \quad (2.2.9)$$

Profitant de la propriété remarquable du Wronskien des Bessel sphériques $W(j_l(x), y_l(x)) = j_l(x)y_l'(x) - j_l'(x)y_l(x) = \frac{1}{x^2}$ ($x = kr$) [41], il vient :

$$\cot \delta_l = \frac{\cot \theta_l - \lambda k r_0 [j_l(kr_0) \cot \theta_l - y_l(kr_0)] y_l(kr_0)}{1 - \lambda k r_0 [j_l(kr_0) \cot \theta_l - y_l(kr_0)] j_l(kr_0)}. \quad (2.2.10)$$

La dernière étape du développement consiste à déterminer ce que vaut la quantité $\cot \theta_l$. Pour cela, nous allons simplement nous intéresser à la condition limite pour $r \rightarrow 0$. Nous noterons cette position $r = r_{\rightarrow 0}$. Ainsi, la fonction $\Psi_{E,l}^{(I)}$ s'écrit :

$$\Psi_{E,l}^{(I)}(r_{\rightarrow 0}) = 0 = \sqrt{\frac{k}{\pi \epsilon}} A r_{\rightarrow 0} [j_l(kr_{\rightarrow 0}) \cos \theta_l - y_l(kr_{\rightarrow 0}) \sin \theta_l]. \quad (2.2.11)$$

La fonction d'onde de la zone I est nécessairement nulle du fait que cette fonction est régulière à l'origine. Ainsi,

$$\cot \theta_l = \frac{y_l(kr_{\rightarrow 0})}{j_l(kr_{\rightarrow 0})}. \quad (2.2.12)$$

Etant donné que $j_l(kr_{\rightarrow 0}) \rightarrow 0$ et $y_l(kr_{\rightarrow 0}) \rightarrow \infty$, alors $\cot \theta_l \rightarrow \infty$. D'ailleurs, même pour le cas particulier $l = 0$ où le potentiel centrifuge est nul, même si $y_0(kr_{\rightarrow 0}) \rightarrow \infty$, le simple fait que $j_0(kr_{\rightarrow 0}) \rightarrow 0$ suffit à ce que $\cot \theta_0 \rightarrow \infty$.

Pour clore définitivement la démonstration, il est aisé de prendre la limite $\cot \theta_l \rightarrow \infty$ dans l'Equation (2.2.10) et d'aboutir finalement à :

$$\cot \delta_l = \frac{y_l(kr_0)}{j_l(kr_0)} - \frac{1}{\lambda k r_0 j_l^2(kr_0)}. \quad (2.2.13)$$

Les paramètres λ et r_0 du potentiel de Dirac peuvent être déterminés en maximisant le recouvrement de la fonction d'onde et de l'énergie de l'état lié produit via le modèle Dbp à la valeur exacte. Ainsi, le rayon de la "bulle" de potentiel est établi à $r_0 = 13.15$ Bohr, $\lambda = -1.0741$ et -0.8056 respectivement pour ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ et ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$.

Après ce développement et malgré les réussites du modèle Dbp pour $E < 0$, une question reste en suspens : le modèle Dbp est-t-il capable de reproduire convenablement des propriétés thermophysiques dans le continuum ($E > 0$) ? Pour répondre à cette question, nous allons nous intéresser à une propriété caractéristique des processus de diffusion, à savoir, la section efficace. De manière générale, nous exprimerons simplement la section efficace sous la forme :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (2.2.14)$$

Il est important de noter que la formule de l'Equation (2.2.14) ne pourra pas être implémentée en l'état. En effet, il ne faut pas oublier que la statistique de l'espèce à considérer doit nécessairement être prise en compte. Pour notre exemple, nous nous intéressons à l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ dont la participation des ondes partielles l obéit à la statistique de Bose-Einstein. Dans ce cas précis, cela signifie que seules les ondes paires participeront. Cependant, il faut garder à l'esprit que même si certaines valeurs de l ne participent pas au résultat final, le "poids" statistique de l'ensemble des l doit se conserver. Une compensation doit donc s'opérer : en d'autres termes, si les ondes impaires ne participent pas, les ondes paires devront participer doublement. Ainsi, pour le cas de l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$, la formule de la section efficace (2.2.14) devra être remplacée par :

$$\sigma^{4-4} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l=0,2,\dots}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (2.2.15)$$

Notons d'ores et déjà que pour d'autres espèces dérivées de l'Hélium, à savoir, ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$ et ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$, les statistiques employées seront respectivement les statistiques de Fermi-Dirac et de Boltzmann. Les formules respectives pour la section efficace seront ainsi :

$$\sigma^{3-3} = \frac{2\pi}{k^2} \left(\sum_{l=0,2,\dots}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l + 3 \sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \right), \quad (2.2.16)$$

et

$$\sigma^{3-4} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (2.2.17)$$

Nous pouvons vérifier que les coefficients 8π , 2π et 4π devant les sommes des Equations (2.2.15), (2.2.16) et (2.2.17) ne sont pas choisis au hasard. Pour que les courbes soient comparables, il faut effectivement s'assurer que le "poids" accordé à chaque onde partielle l soit identique. Ainsi, en sommant sur les ondes paires et impaires, le coefficient global devra être $2 \times 4\pi = 8\pi$. Pour ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$, seules les ondes paires participent : elles devront donc compter doublement comme expliqué précédemment, soit avec un coefficient 8π . L'espèce ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$, en revanche, laisse chaque l participer au même niveau : chaque l se verra affecter le coefficient 4π , comme prévu initialement dans l'Equation (2.2.14). Enfin, pour l'espèce ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$, les sommes sur les l pairs et impairs sont respectivement affectées des coefficients 2π et 6π , soit un coefficient total de 8π .

La Figure 2.2 présente la section efficace σ_{eff} de l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ calculée à partir du modèle Dbp, en fonction de la vitesse du projectile. Les points en bleu correspondent

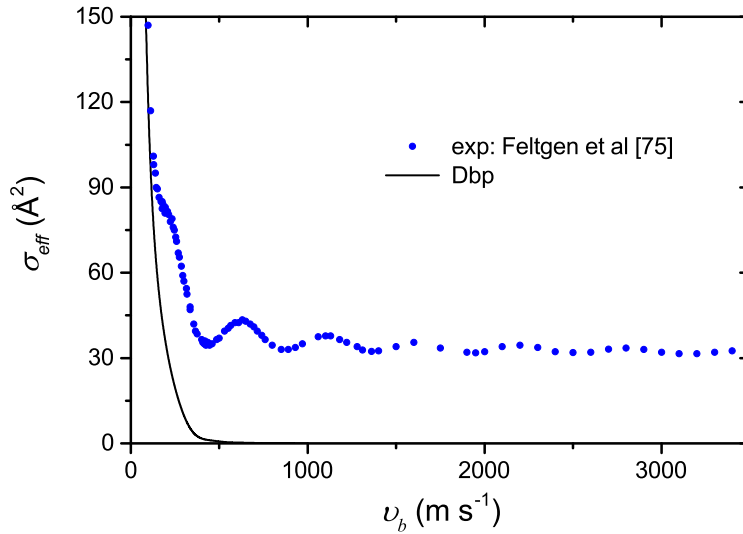


FIGURE 2.2 – Section efficace σ_{eff} de l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ calculée à partir du modèle Dbp

En abscisse est représentée la vitesse du projectile. Les points en bleu correspondent aux mesures expérimentales de Feltgen *et al.* [75]. Le modèle Dbp reproduit parfaitement la section efficace expérimentale pour $v_b < 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. En revanche, au-delà de cette valeur, les deux courbes sont visiblement incompatibles.

aux mesures expérimentales réalisées à Los Alamos par Feltgen *et al.* [75]. La vitesse du projectile est ici préférée à l'énergie sur l'axe des abscisses afin de rester cohérent avec les résultats présentés par Feltgen *et al.* [75]. Les deux quantités communiquent simplement par l'expression de l'énergie cinétique : $E = \frac{1}{2}\mu v_b^2$. Le modèle Dbp reproduit parfaitement la section efficace expérimentale pour $v_b < 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, v_b étant la vitesse du faisceau. En revanche, au-delà de cette valeur, la section efficace résultant du modèle Dbp ne cesse de diminuer tandis que la section efficace expérimentale va se mettre à osciller. La Figure 2.2 est donc la preuve irréfutable que le modèle Dbp ne suffit pas à reproduire convenablement la section efficace. Il est alors légitime de supposer qu'il ne pourra pas en être autrement pour les différentes propriétés physiques dans le continuum et c'est cette difficulté qui a motivé notre intérêt pour faire évoluer le modèle Dbp vers un modèle plus élaboré, à savoir, le modèle EDbp (*Extended Dirac bubble potential*).

2.2.2 – Le modèle EDbp

L'idée du modèle EDbp est basée sur l'introduction d'une zone impénétrable représentée par une sphère rigide de rayon r_c . Cette zone opaque permet ainsi de modéliser le

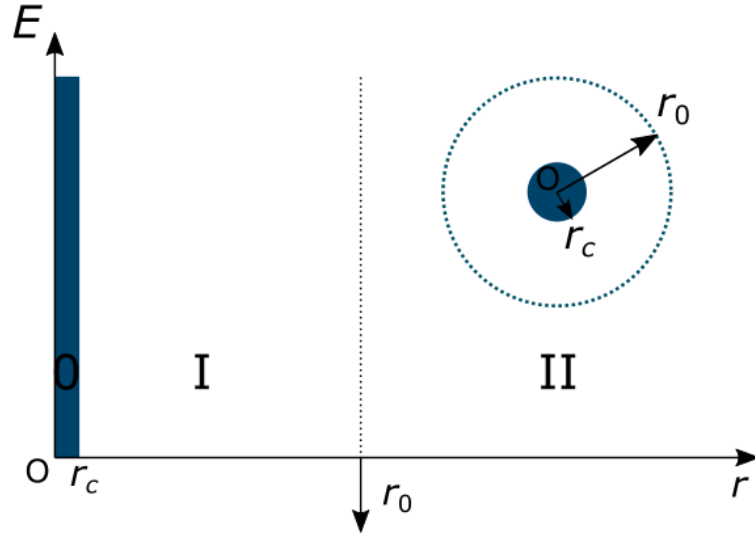


FIGURE 2.3 – Illustration du principe du modèle EDbp

Le potentiel d'interaction He-He est modélisé par une fonction $\delta(r - r_0)$ identique au modèle Dbp de la Figure 2.1. Le modèle EDbp diffère du modèle Dbp par l'introduction d'une zone impénétrable s'étendant de 0 à r_c ; $0 < r_c < r_0$.

cœur dur du dimère, empêchant les deux atomes de se rapprocher plus l'un de l'autre. La situation peut être décrite par le schéma de la Figure 2.3.

Grâce à ce schéma, nous pouvons amorcer sans peine notre développement mathématique. Les fonctions d'onde des zones I et II dans le continuum vont alors s'écrire de la même manière que les Equations (2.2.2) et (2.2.3). La zone 0 s'étendant de 0 à r_c étant une zone impénétrable, il apparaît que $\psi_{E,l}^{(0)}(r) = 0$. En observant attentivement le développement réalisé dans le cadre du modèle Dbp, nous pouvons vérifier que les Equations (2.2.4) et (2.2.10) sont toujours valables dans le cadre du modèle EDbp : seule la quantité $\cot\theta_l$ (Equation (2.2.12)) est altérée. Comme le montre le schéma de la Figure 2.3, la condition limite ne se situe plus en $r = 0$ mais à l'interface des zones 0 et I, soit $r = r_c$. Ainsi,

$$\psi_{E,l}^{(0)}(r_c) = 0 = \sqrt{\frac{k}{\pi\epsilon}} Ar_c [j_l(kr_c) \cos\theta_l - y_l(kr_c) \sin\theta_l], \quad (2.2.18)$$

d'où

$$\cot\theta_l = \frac{y_l(kr_c)}{j_l(kr_c)}. \quad (2.2.19)$$

Injectant l'expression (2.2.19) dans l'Equation (2.2.10), il vient :

$$\cot \delta_l = \frac{\lambda k r_0 \xi_l y_l(k r_0) - y_l(k r_c)}{\lambda k r_0 \xi_l j_l(k r_0) - j_l(k r_c)}, \quad (2.2.20)$$

avec

$$\xi_l = j_l(k r_0) y_l(k r_c) - j_l(k r_c) y_l(k r_0). \quad (2.2.21)$$

2.2.3 – Méthodes de calcul

Avant de poursuivre sur la détermination du paramètre r_c , nous allons nous attarder un instant sur quelques aspects techniques. Tout d’abord, notons que par soucis de comparaison, les phases du modèle EDbp devront à terme être confrontées aux phases quantiques, c’est-à-dire les phases exactes déterminées grâce à des potentiels *ab initio*. Ainsi, les phases quantiques seront déterminés à l’aide de l’Equation (1.3.18) développée au préalable. Comme cela a été expliqué précédemment, l’intérêt de cette formule réside dans sa simplicité d’implémentation et sa capacité à fournir des phases absolues et par conséquent continues en fonction de k . Pour cela, la connaissance de la fonction d’onde $\psi_l(k, r)$ reste une étape cruciale dont la réalisation passe par l’implémentation de la méthode de Numerov, un algorithme permettant de résoudre numériquement des équations différentielles du second degré sans dérivée première, tel que l’équation de Schrödinger radiale.

En ce qui concerne les phases fournies par le modèle EDbp, il est important de noter que celles-ci sont relatives, la fonction arctangente ne permettant d’accéder qu’à des valeurs comprises entre $-\frac{\pi}{2}$ et $\frac{\pi}{2}$. Comme nous l’avons évoqué au cours du Chapitre 1, cette subtilité ne sera pas un problème pour le calcul de la section efficace et des propriétés de transport, chacune d’entre elles faisant intervenir la fonction $\sin^2 \delta$. En revanche, l’expression du coefficient de Viriel fait intervenir la fonction $\delta_l(k)$ seule. Il sera donc capital d’accéder à des phases absolues également via le modèle EDbp. Pour cela, une routine numérique a été implémentée de manière à rendre la fonction δ continue en fonction de k en corrigeant les sauts de phase de proche en proche.

Enfin, notons que les phases ont été générées à l’aide de deux potentiels pour l’interaction He–He reconnus de la littérature scientifique, à savoir, les potentiels de Hellmann *et al.* [3, 4] et de Aziz *et al.* [5].

2.2.4 – Comment déterminer r_c ?

Une fois les bases du modèle EDbp établies, il est légitime de se poser la question suivante : comment déterminer r_c ? En effet, les constantes r_0 et λ ont été obtenues précédemment en considérant uniquement la partie des états liés du spectre énergétique ($E < 0$). A présent, nous allons devoir trouver r_c de manière à ce que les phases produites à l'aide de l'expression (2.2.20) reproduisent au mieux les propriétés thermophysiques et de transport dans le continuum.

2.2.4.1 – Une nappe $r_c(E, l)$

Si r_c est une constante vis-à-vis de la distance r , elle doit être considérée en toute rigueur comme dépendante de l'énergie E mais aussi de l'onde partielle l . Un tel $r_c(E, l)$ optimisé convenablement aura donc vocation à être parfaitement fiable, même sur le plan quantitatif. Toutefois, nous comprenons bien l'inconvénient d'un tel modèle : un utilisateur quelconque sera dans l'incapacité d'utiliser le modèle si il ne dispose pas de l'ensemble de la nappe $r_c(E, l)$, et cela avec un pas suffisamment restreint en énergie. Le modèle serait ainsi superflu et une question légitime pourrait se poser : pourquoi mettre autant d'effort pour construire un modèle qui ne nous donnera pas accès à plus d'informations qu'un calcul purement quantique standard, sans même nous offrir la moindre perspective sur le contenu physique caché derrière notre problème ? Dans ces conditions, nous choisirons donc de réduire le nombre de variables en considérant uniquement la dépendance en énergie.

2.2.4.2 – Une fonction $r_c(E)$

Considérons à présent que le paramètre r_c ne dépende que de l'énergie E . Pour légitimer ce choix, il faut comprendre l'influence de l'ordre de l'onde partielle l sur les propriétés dans le continuum. Juste au-dessus du seuil, donc proche de l'énergie $E = 0$, l'onde $l = 0$ est la seule à participer. Cela peut expliquer par exemple pourquoi seule la phase δ_0 ($l = 0$) intervient dans l'expression de la longueur de diffusion de l'Equation (1.4.1) du Chapitre 1, où $k \rightarrow 0$ (donc $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \rightarrow 0$). Au fur et à mesure que l'énergie augmente, toutes les contributions l participent au même moment, à défaut de participer au même niveau. Ainsi, l'onde $l = 0$ sera prépondérante pour de faibles énergies, les ondes de grande valeur l étant prépondérantes pour des énergies élevées. Nous pouvons donc

légitimement considérer une participation globale des ondes partielles, sans pour autant avoir besoin de déterminer le “poids” de chaque l pour une énergie donnée.

Par conséquent, le meilleur moyen de déterminer la fonction $r_c(E)$ adéquate est donc d’assurer la reproductibilité d’au moins une propriété physique pour l’ensemble des valeurs d’énergie. N’importe quelle propriété pourrait a priori être sélectionnée mais la section efficace σ est ici la plus adaptée. En effet, en regardant attentivement l’expression (2.2.14), il apparaît clairement qu’à une énergie correspondront une vitesse de la cible, un r_c , une phase δ_l et donc une valeur $\sigma(E)$. Sachant qu’à une énergie correspond une unique valeur r_c , ajuster correctement (numériquement) r_c pour chaque énergie permettra donc à terme de reproduire la section efficace expérimentale à l’identique. Nous avons donc implémenté un programme permettant de recueillir cette fonction $r_c(E)$: cette quantité sera désormais désignée comme “ r_c numérique”. Notons que cette démarche aurait été bien plus complexe si nous avions choisi une autre propriété physique. La viscosité, la conductivité thermique et le coefficient de Viriel nécessitent chacune le calcul préalable d’intégrales quantiques de collision, des intégrales en énergie (dk ou $dE = \frac{\hbar^2}{\mu} k dk$) : dans ces conditions, à une valeur de température ne correspondra pas directement une valeur d’énergie et donc de r_c .

Toutefois, comme nous l’avons noté précédemment, une fonction construite numériquement n’est pas un objet facilement manipulable. C’est la raison pour laquelle nous avons choisi en parallèle de modéliser de manière simple cette fonction $r_c(E)$ en construisant une fonction mathématique qui aura l’avantage d’être aisément implémentable, bien qu’elle ne permette pas de reproduire quantitativement la section efficace. Pour les espèces $^4\text{He}-^4\text{He}$ et $^3\text{He}-^3\text{He}$ considérées, cette fonction mathématique s’exprimera sous la forme $r_c = f(k)$ où :

$$f(k) = a + b \tan(ck + d).$$

Les paramètres pour l’espèce ^4He (^3He) sont : $a = 2a_0$ ($3.41a_0$), $b = 1.27a_0$ ($0.39a_0$), $c = 500a_0$ ($1.9a_0$), $d = -150$ (-2) ; k présentant les unités de Bohr $^{-1}$; a_0 étant le rayon de Bohr.

Les Figures 2.4 et 2.5 représentent la fonction r_c en fonction de la vitesse v de la cible, respectivement pour les espèces $^4\text{He}-^4\text{He}$ et $^3\text{He}-^3\text{He}$. La fonction $r_c(v)$ calculée numériquement (“ r_c numérique”, ronds bleus) est comparée à la fonction $r_c = f(k)$ (courbe rouge). Dans les deux cas considérés, la fonction r_c converge asymptotiquement vers 3.9 Bohr. En revanche, pour $v \rightarrow 0 \text{ m.s}^{-1}$, r_c tend vers 0 (^4He) et 3 Bohr (^3He).

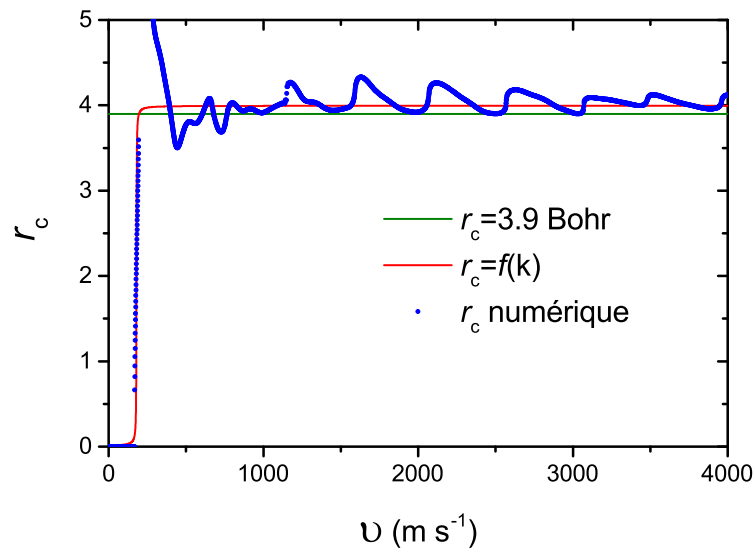


FIGURE 2.4 – Fonction r_c de $^4\text{He}-^4\text{He}$ en fonction de la vitesse v de la cible

La fonction mathématique $r_c = f(k)$ (courbe rouge) est comparée à la fonction numérique $r_c(v)$ (ronds bleus). r_c tend vers 0 et 3.9 Bohr respectivement lorsque k tend vers 0 et $+\infty$. La valeur 3.9 Bohr est mise en évidence par la droite en vert.

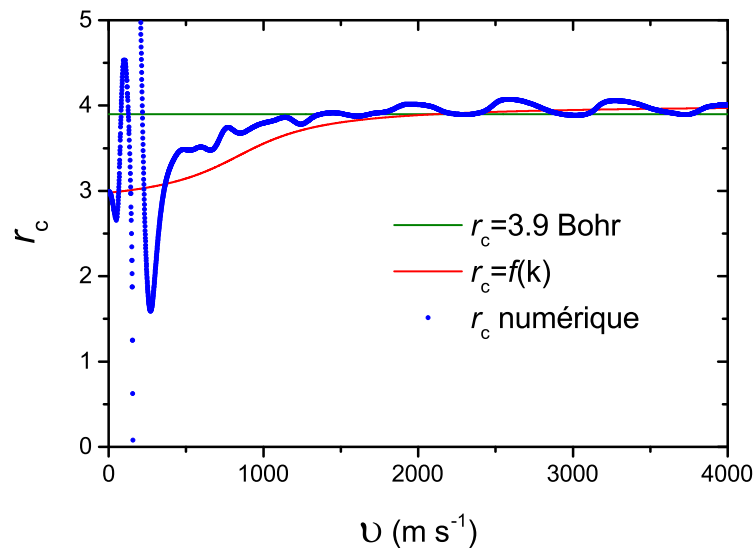


FIGURE 2.5 – Fonction r_c de $^3\text{He}-^3\text{He}$ en fonction de la vitesse v de la cible

Le graphe est identique à la Figure 2.4 mais pour $^3\text{He}-^3\text{He}$. r_c tend vers 3 et 3.9 Bohr respectivement lorsque k tend vers 0 et $+\infty$.

2.2.4.3 – Une valeur unique r_c

Parmi les différents choix de r_c s’offrant à nous, une autre option bien plus simple serait envisageable : définir une valeur unique, indépendante de E et de l . Une telle valeur, si elle existe, présenterait des avantages considérables tels une facilité d’implémentation, une simplicité du modèle, un contenu physique riche... autant d’aspects qui nous ont motivé à poursuivre dans cette voie. Compte tenu des observations que nous avons faites de la fonction $r_c = r_c(E)$ et des Figures 2.4 et 2.5, il apparaît que la fonction croît rapidement pour finalement osciller légèrement, juste au-dessus d’une valeur minimale constante, $r_c = 3.9 \text{ Bohr}$. Cette valeur particulière, visiblement adaptée aussi bien au cas de l’espèce ^4He que de l’espèce ^3He , serait donc peut-être en mesure de reproduire la section efficace expérimentale, *a minima* son allure physique, là où la valeur $r_c = 0$ avait échoué.

Afin de nous persuader de ce résultat, nous avons décidé de cesser d’ajuster r_c sur la base de la section efficace en préférant à présent nous focaliser exclusivement sur la phase. Pour cela, nous avons déterminé simultanément les phases absolues du modèle EDbp et celles obtenues par un calcul purement quantique, c’est-à-dire basés sur la formule (1.3.18) du Chapitre 1. Les deux quantités sont tracées pour l’espèce ^4He sur la Figure 2.6. En abscisse est donnée l’énergie E exprimée en meV. Seuls les δ_l avec l pair ($l = 0, 2, \dots, 36$) ont été tracés. Les ondes paires constituent effectivement les seules ondes utilisées dans la statistique de Bose-Einstein s’appliquant ici (voir Equation (2.2.15) pour la section efficace). A chaque valeur du paramètre r_c correspond une phase d’où la multiplication des graphes pour les différentes valeurs de r_c . Huit valeurs de r_c ont été utilisées ($r_c = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 \text{ Bohr}$) afin de rendre compte de l’évolution progressive de la fonction $\delta_l(E, r_c)$ du modèle EDbp. Au fur et à mesure que r_c augmente, les courbes $\delta_l(E, r_c)$ (modèle EDbp) et $\delta_l(E)$ (calcul exact) se coupent en un ou plusieurs points montrant la concordance sous-jacente entre une phase $\delta_l(E)$ et son $r_c(E)$ correspondant.

La Figure 2.7 montre les mêmes quantités que la Figure 2.6 mais pour $r_c = 3.9 \text{ Bohr}$. Pour cette valeur spécifique, les courbes $\delta_l(E, r_c)$ et $\delta_l(E)$ se confondent simultanément pour l’ensemble des valeurs de l et une large gamme d’énergie. Un fait remarquable est que la concordance entre les courbes $\delta_l(E, r_c)$ et $\delta_l(E)$ se situe dans une gamme d’énergie différente pour chaque valeur de l . Cette observation traduit le fait que le “poids” de chaque l est différent selon l’énergie considérée. Cependant, nous pouvons d’ores et déjà anticiper sur la suite de notre exposé en affirmant que cette observation ne perturbera en rien la bonne retranscription des propriétés thermophysiques et de transport.

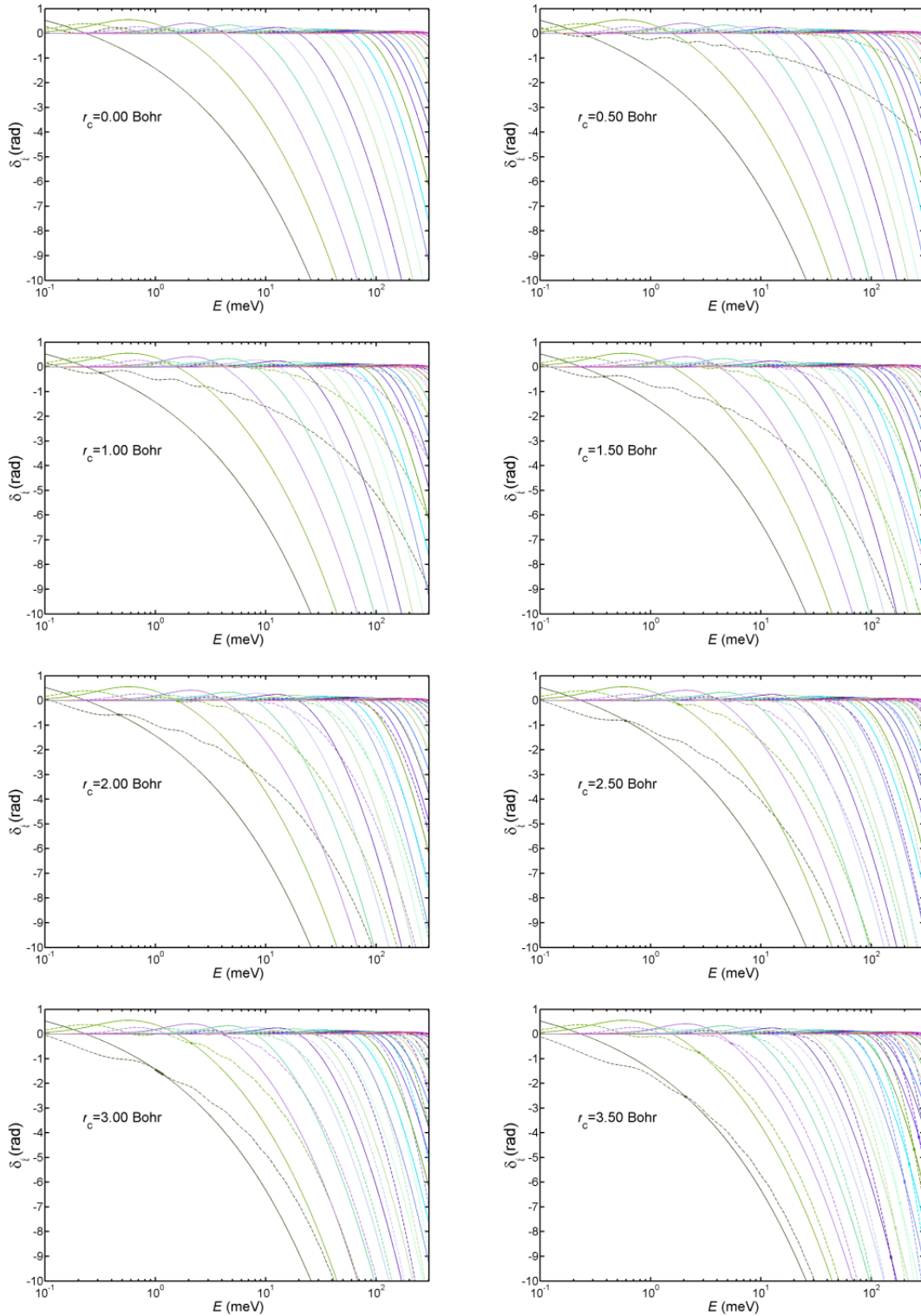


FIGURE 2.6 – Phases δ_l de l'espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$ en fonction de l'énergie E pour différents r_c . E est exprimée en meV. Seuls les δ_l avec l pair ($l = 0, 2, \dots, 36$) ont été tracés afin de respecter la statistique de Bose-Einstein s'appliquant ici. A chaque valeur du paramètre r_c correspond une phase d'où la multiplication des graphes pour les différentes valeurs de r_c . 8 valeurs de r_c ont été utilisées ($r_c = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$ Bohr) afin de rendre compte de l'évolution progressive de la fonction $\delta_l(E, r_c)$ du modèle EDbp. Au fur et à mesure que r_c augmente, les courbes $\delta_l(E, r_c)$ (modèle EDbp, pointillés) et $\delta_l(E)$ (calcul complet, courbes) se coupent en un ou plusieurs points montrant la concordance attendue entre une phase $\delta_l(E)$ et son $r_c(E)$.

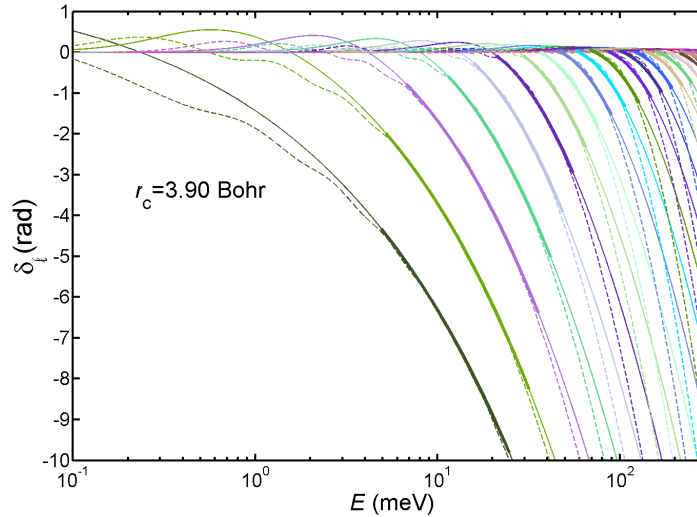


FIGURE 2.7 – Phases δ_l de l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ en fonction de l'énergie E pour $r_c = 3.9$ Bohr
 Graphe identique à ceux de la Figure 2.6 à la différence que $r_c = 3.9$ Bohr ici. La concordance entre les deux courbes (EDbp (pointillés), calcul exact (courbes)) est flagrante pour cette valeur spécifique.

Enfin, notons que le rayon de van der Waals r_{vdW} pour l'Hélium est de l'ordre de 140 pm, soit $r_{vdW} \simeq 2.65$ Bohr. Le rayon de van der Waals est en réalité directement lié au volume de van der Waals, ou volume atomique, V_{vdW} , correspondant à l'espace occupé par un atome isolé. Par exemple, si l'atome est assimilé à une sphère, alors $V_{vdW} = \frac{4}{3}\pi r_{vdW}^3$. Or, dans le cadre du modèle EDbp, la distance interatomique entre les deux atomes d'Hélium ne pourra pas être inférieure à r_c . Ainsi, si $r_c = 3.9$ Bohr, alors $r_{vdW} < r_c < 2r_{vdW}$: les sphères des deux atomes pourront s'interpénétrer du fait de la liaison van der Waals entre les atomes sans pour autant se recouvrir entièrement ($r_c \neq 0$).

2.3 - Des propriétés thermophysiques et de transport

L'enjeu de cette section est de vérifier si les observations et estimations de la valeur du paramètre r_c réalisées au cours du paragraphe précédent sont suffisantes pour reproduire une variété de propriétés physiques dans le continuum. Par propriétés physiques dans le continuum, nous entendons particulièrement deux classes de propriétés, thermophysiques et de transport, parmi lesquelles nous pouvons compter la viscosité, la conductivité thermique, le coefficient de Viriel, le coefficient de Viriel acoustique ou encore la section efficace. Chacune de ces propriétés a été sélectionnée car présentant un ou plusieurs

jeux de données expérimentales ou numériques permettant une comparaison systématique de nos résultats à ceux de la littérature. Cette démarche nous permettra d'apprécier plus largement les performances remarquables du modèle EDbp lorsque celui-ci est suppléé par un r_c adapté.

Notons que dans la Section suivante, nous ne considérerons aucune transition de phase dans les gammes de températures sondées. En réalité, ^4He subit un changement de phase dans le régime ultra-froid (4, 2.17 K), à la différence de ^3He qui reste gazeux jusqu'à 0.28 K [76]. Notre but ici sera simplement de comparer le modèle à l'approche théorique en laissant la température tendre virtuellement vers zéro.

2.3.1 – La viscosité

La première propriété à laquelle nous allons nous intéresser est la viscosité. La viscosité η est déterminée par la formule :

$$[\eta]_n = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{2\pi\mu k_B T}}{\Omega^{(2,2)}(T)} f_\eta^{(n)} \quad (2.3.1)$$

où $f_\eta^{(n)}$ est un coefficient correctif d'ordre n et $\Omega^{(2,2)}(T)$ une intégrale quantique de collision définie mathématiquement ci-après.

Pour le plus faible ordre de correction ($n = 1$), la seule intégrale quantique de collision participant est $\Omega^{(2,2)}(T)$ puisque $f_\eta^{(1)} = 1$. Viehland *et al.* [11] ont indiqué que des corrections jusqu'à l'ordre $n = 5$ sont nécessaires pour avoir une précision inférieure à 0.01%. Pour plus de détails, notons que la méthode de détermination des coefficients $f_\eta^{(n)}$ est basée sur le calcul d'un déterminant tel que :

$$f_\eta^{(n)} = \frac{\begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ 0 & b_{22} & \dots & b_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & b_{2n} & \dots & b_{nn} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ b_{12} & b_{22} & \dots & b_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{1n} & b_{2n} & \dots & b_{nn} \end{vmatrix}}. \quad (2.3.2)$$

L'ensemble des coefficients b_{mn} jusqu'à $m = n = 5$ est répertorié dans l'Annexe A de Viehland *et al.* [11]. Ainsi, les corrections d'ordre supérieur à 1 nécessitent la détermination d'intégrales quantiques de collision $\Omega^{(m,q)}(T)$ telles :

$$\Omega^{(m,q)}(T) = \frac{16\pi(\pi\Lambda^2)^{q+2}}{(q+1)!} \int_0^\infty Q^{(m)}(k) e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu k_B T}} k^{2q+1} dk, \quad (2.3.3)$$

où $Q^{(m)}(k)$ est dénommée section efficace quantique [3]. Compte tenu des valeurs utiles de m et q pour obtenir la correction $f_{\eta}^{(5)}$ attendue, nous pouvons définir :

$$Q^{(2)} = \frac{3}{2} \sum_l C_{l,l+2}^{(2)} \sin^2(\delta_l - \delta_{l+2}), \quad (2.3.4)$$

avec

$$C_{l,l+2}^{(2)} = \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3}. \quad (2.3.5)$$

De même,

$$Q^{(4)} = \frac{5}{4} \sum_l \left[C_{l,l+2}^{(4)} \sin^2(\delta_l - \delta_{l+2}) + C_{l,l+4}^{(4)} \sin^2(\delta_l - \delta_{l+4}) \right], \quad (2.3.6)$$

avec

$$C_{l,l+2}^{(4)} = \frac{2(l+1)(l+2)(2l^2+6l-3)}{(2l-1)(2l+3)(2l+7)}, \quad (2.3.7)$$

et

$$C_{l,l+4}^{(4)} = \frac{(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)}{(2l+3)(2l+5)(2l+7)}. \quad (2.3.8)$$

Enfin,

$$Q^{(6)} = \frac{7}{6} \sum_l \left[C_{l,l+2}^{(6)} \sin^2(\delta_l - \delta_{l+2}) + C_{l,l+4}^{(6)} \sin^2(\delta_l - \delta_{l+4}) + C_{l,l+6}^{(6)} \sin^2(\delta_l - \delta_{l+6}) \right], \quad (2.3.9)$$

avec

$$C_{l,l+2}^{(6)} = \frac{15(l+1)(l+2)(l^4+6l^3+l^2-24l+9)}{(2l-3)(2l-1)(2l+3)(2l+7)(2l+9)}, \quad (2.3.10)$$

$$C_{l,l+4}^{(6)} = \frac{3(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)(2l^2+10l-5)}{(2l-1)(2l+3)(2l+5)(2l+7)(2l+11)}, \quad (2.3.11)$$

et

$$C_{l,l+6}^{(6)} = \frac{(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)(l+5)(l+6)}{(2l+3)(2l+5)(2l+7)(2l+9)(2l+11)}. \quad (2.3.12)$$

Rappelons enfin que la statistique en vigueur à imposer selon l'espèce considérée est introduite par les formules :

$$Q_{BE}^{(m)} = \frac{s+1}{2s+1} Q_{pair}^{(m)} + \frac{s}{2s+1} Q_{impair}^{(m)} \quad (2.3.13)$$

et

$$Q_{FD}^{(m)} = \frac{s+1}{2s+1} Q_{impair}^{(m)} + \frac{s}{2s+1} Q_{pair}^{(m)}, \quad (2.3.14)$$

les acronymes BE et FD se référant respectivement aux statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac. En prenant en considération chacun des éléments mentionnés ci-dessus, nous sommes à présent en mesure de modéliser la viscosité numériquement.

Les Figures 2.8 et 2.9 représentent la viscosité $[\eta]_5$ en fonction de la température, calculée à partir du modèle EDbp et comparée à diverses données de la littérature. Deux figures sont données de manière à mettre en valeur une comparaison entre le modèle Dbp et la réalité (Figure 2.8) et une comparaison entre les différents choix de r_c (Figure 2.9). Dans chaque figure, deux graphes sont présentés, l'un en échelle log-log (graphe (a)), l'autre en échelle linéaire (graphe (b)) de manière à rendre compte visuellement des performances du modèle EDbp. L'espèce considérée est ^4He – ^4He . A titre de comparaison, nous avons tracé la viscosité calculée à partir de potentiels ab initio. Les potentiels de Aziz *et al.* [5] et de Hellmann *et al.* [3,4] donnent des résultats visuellement identiques (courbe bleue). Ces données permettent de juger à titre indicatif de la justesse et de la cohérence de nos résultats avec les données issues de la littérature. Ainsi, les données théoriques de Bich *et al.* [3] (carrés rouges) et de Hurly et Mehl [45] (cercles bleus) sont également représentées (graphe (a)), tout comme les données expérimentales de Becker *et al.* [77,78] (ronds noirs) et Clarke et Smith [79] (losanges rouges) (graphe (b)). Plusieurs possibilités sont envisagées pour mettre en œuvre le modèle EDbp (Figure 2.9). La valeur $r_c = 3.9$ Bohr (vert) est remarquable de part sa capacité à reproduire correctement la bonne allure de $\eta(T)$. Les seules faiblesses se présentent pour une température T inférieure à 1K. Cela est tout à fait cohérent puisque r_c doit tendre vers 0 pour les faibles énergies. La fonction $f(k)$ (rouge), présentée plus tôt, apporte un excellent compromis entre $r_c \rightarrow 0$ pour $T \rightarrow 0$ et $r_c \rightarrow 3.9$ pour $T \rightarrow \infty$. La fonction “ r_c numérique” (magenta), ajustée sur le section efficace, offre des résultats sensiblement équivalents à ceux de $f(k)$. Enfin, la réponse du modèle Dbp ($r_c = 0$) est également tracée (Figure 2.8). Il est clair que la réponse du modèle Dbp ne peut être considérée comme satisfaisante compte tenu de la nette divergence de la courbe vis-à-vis des résultats expérimentaux au-delà de 1K.

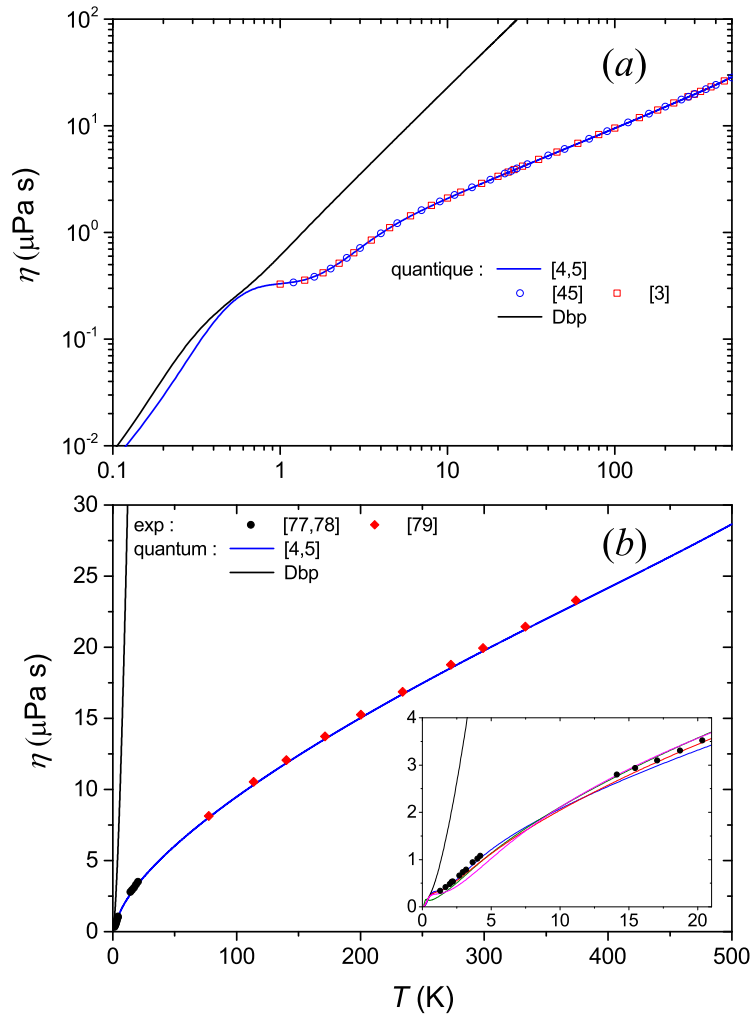


FIGURE 2.8 – Viscosité de l'espèce ^4He - ^4He

La réponse du modèle Dbp est comparée aux données numériques (graphe (a), échelle log-log) et expérimentales (graphe (b), échelle linéaire) de la littérature. Les données théoriques sont celles de Bich *et al.* [3] (carrés rouges) et de Hurly et Mehl [45] (cercles bleus) tandis que les données expérimentales sont celles de Becker *et al.* [77, 78] (ronds noirs) et Clarke et Smith [79] (losanges rouges). Le potentiel ab initio de Bich *et al.* [3] et le HFD-B2 de Aziz *et al.* [5] ont été utilisés pour construire nos propres données. Les résultats sont visuellement indiscernables. La réponse du modèle Dbp ($r_c = 0$) est représentée en noir et diffère drastiquement du résultat exact (bleu). Ce graphe atteste et prouve incontestablement l'existence de nettes faiblesses dans le modèle Dbp.

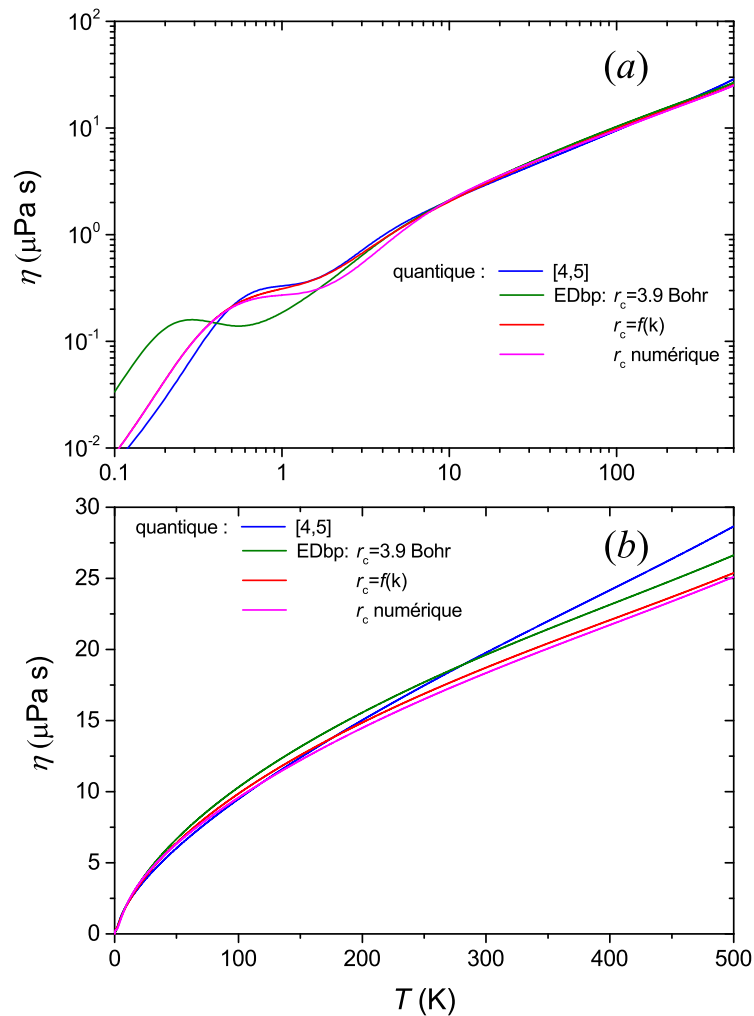


FIGURE 2.9 – Viscosité de l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ pour différents r_c

La réponse du modèle EDbp est étudiée selon le choix du r_c . Le modèle EDbp offre plusieurs possibilités : un “ r_c numérique” (magenta) ajusté pour reproduire la section efficace de l'espèce en question; une fonction $r_c = f(k)$ (rouge) permettant d'offrir un compromis entre le comportement de r_c à faibles et hautes énergies; une valeur unique $r_c = 3.9$ Bohr (vert). A nouveau, le potentiel ab initio de Bich *et al.* [3] et le HFD-B2 de Aziz *et al.* [5] ont été utilisés pour construire nos propres données. Les résultats sont visuellement indiscernables.

Les Figures 2.10 et 2.11 sont identiques aux Figures 2.8 et 2.9 mais pour $^3\text{He}-^3\text{He}$. Les données théoriques de Bich *et al.* [3] (carrés rouges) ainsi que les données expérimentales de Becker *et al.* [77, 78] (ronds noirs) sont également présentées. Ici, le modèle Dbp n'est à aucun moment en accord avec les données expérimentales, même lorsque $T \rightarrow 0$. $r_c = 0$ est en effet une valeur inacceptable puisque $r_c \xrightarrow{T \rightarrow 0} 3$ Bohr. Concernant le modèle EDbp, des conclusions sensiblement identiques à celles de la Figure 2.8 peuvent être tirées de la Figure 2.10.

2.3.2 – La conductivité thermique

La conductivité thermique est une propriété remarquable calculée d'une manière similaire à la viscosité, telle que :

$$[\lambda]_n = \frac{75}{64} \frac{\sqrt{2\pi\mu k_B T}}{2\mu\Omega^{(2,2)}(T)} f_\lambda^{(n)}. \quad (2.3.15)$$

La démarche à suivre pour déterminer le coefficient correctif $f_\lambda^{(n)}$ est à nouveau basée sur le calcul du déterminant :

$$f_\lambda^{(n)} = \frac{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ 0 & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & a_{2n} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{12} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{1n} & a_{2n} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}}. \quad (2.3.16)$$

L'ensemble des coefficients a_{mn} jusqu'à $m = n = 5$ est explicité dans l'Annexe B de Viehland *et al.* [11]. Notons qu'il sera nécessaire de faire appel au même type d'intégrales de collision $\Omega^{(m,q)}(T)$ que pour la viscosité.

La Figure 2.12 est identique à la Figure 2.8(b) mais pour la conductivité thermique. La conductivité thermique s'avère simplement proportionnelle à la viscosité. Par conséquent, aucune remarque supplémentaire ne sera mise en lumière par rapport aux Figures 2.8 et 2.10, si ce n'est qu'un autre jeu de données expérimentales est à notre disposition. Ces dernières sont celles de Shashkov *et al.* [80] (triangles noirs) et sont situées entre 100 et 300K.

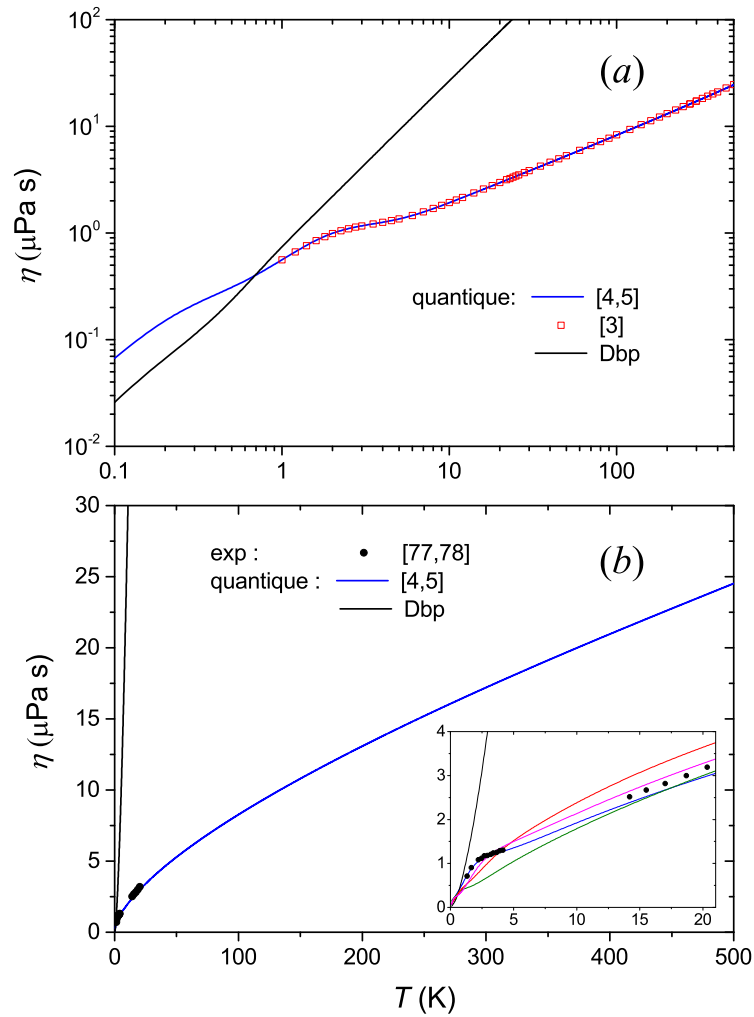


FIGURE 2.10 – Viscosité de l'espèce $^3\text{He}-^3\text{He}$

Figure identique à la Figure 2.8 mais pour l'espèce $^3\text{He}-^3\text{He}$. Les données expérimentales sont celles de Becker *et al.* [77, 78] (ronds noirs). A nouveau, le modèle Dbp n'est pas satisfaisant. Le modèle Dbp est ici entièrement faux, même dans le régime des basses températures.

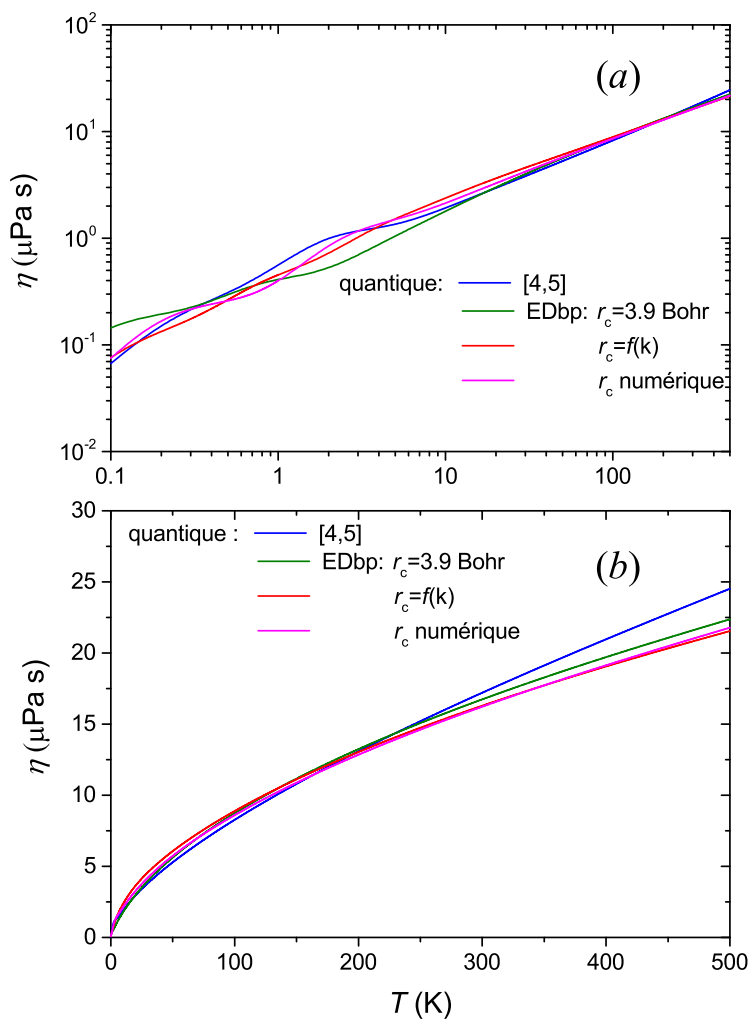


FIGURE 2.11 – Viscosité de l'espèce ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$ pour différents r_c

Figure identique à la Figure 2.9 mais pour l'espèce ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$.

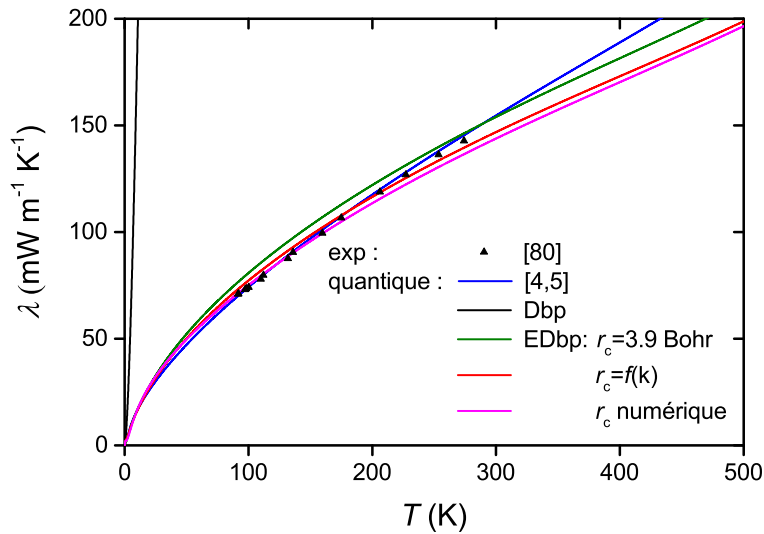


FIGURE 2.12 – Conductivité thermique de l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$

Figure identique à la Figure 2.8(b) mais pour la conductivité thermique. Les données expérimentales sont celles de Shashkov *et al.* [80] (triangles noirs).

2.3.3 – Le coefficient de Viriel

Le coefficient de Viriel, une autre quantité de grand intérêt, est surtout reconnue pour sa capacité à “évaluer” l'écart d'un gaz vis-à-vis du comportement d'un gaz parfait. Pour mieux le comprendre, il faut considérer le facteur de compressibilité Z exprimé tel que :

$$Z = \frac{PV_m}{RT}, \quad (2.3.17)$$

avec P la pression, V_m le volume molaire, T la température et R la constante universelle de gaz parfait.

Il est bien connu que pour un gaz parfait, le facteur de compressibilité est unitaire. Cependant, même si le gaz n'est pas parfait, l'Equation (2.3.17) peut rester valable en considérant toutefois Z comme un développement en série :

$$Z = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \frac{B_4}{V_m^3} + \dots \quad (2.3.18)$$

où les B_n sont les coefficients de Viriel du n^e ordre. Ainsi, les termes B_3, B_4, \dots etc, auront une importance moindre devant le terme B_2 . C'est donc B_2 que nous chercherons à déterminer ici. Par soucis de simplicité, cette grandeur sera notée simplement B et nommée coefficient de Viriel (le fait qu'il s'agisse ici du second coefficient de Viriel est implicite).

La méthode générale de détermination du coefficient de Viriel est parfaitement expliquée dans Bich *et al.* [3]. Les formules à employer peuvent être largement condensées lorsque l'on applique la statistique adéquate selon l'espèce considérée. Nous écrivons donc simplement :

$$B(T) = N_A \Lambda^3 \left(\frac{15}{16} - e^{\frac{-E_b}{k_B T}} \right) - 2N_A \Lambda^5 \times \sum_{l=0,2,4,\dots} \int_0^\infty (2l+1) \delta_l(k) e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu k_B T}} k dk, \quad (2.3.19)$$

pour ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ obéissant à la statistique de Bose-Einstein, et

$$B(T) = \frac{N_A \Lambda^3}{32} - N_A \Lambda^5 \sum_l \left[1 + \frac{1}{2} (-1)^{l+1} \right] \times \int_0^\infty (2l+1) \delta_l(k) e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu k_B T}} k dk, \quad (2.3.20)$$

pour ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$ obéissant à la statistique de Fermi-Dirac.

Dans ces expressions intervient la longueur d'onde thermique, notée $\Lambda = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\pi\mu k_B T}}$. Notons que le terme E_b correspond à l'énergie de l'unique état lié de ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$. Son énergie est évaluée à -1.6522 mK [81]. Le terme E_b est évidemment absent de l'expression de B pour ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$.

Notons qu'au cours de nos premières tentatives, certains problèmes d'ordre numérique se sont manifestés. En particulier, nous avons observé un léger décalage entre les grandeurs calculées et celles de la littérature. Ce type de problème peut être aisément résolu en prenant soin d'utiliser un pas numérique suffisamment petit pour intégrer la fonction d'onde $\psi(k, r)$ et ainsi minimiser les erreurs numériques. De plus, une intégration des formules (2.3.19) et (2.3.20) en k et non en énergie s'avère plus précise puisqu'elle permet une convergence quadratique de l'exponentielle $e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu k_B T}}$. Cette précaution est d'autant plus nécessaire lorsque l'on considère la limite $E \rightarrow 0$ pour les ondes s , les énergies extrêmement faibles impactant principalement le domaine des basses températures.

Les Figures 2.13 à 2.16 représentent le coefficient de Viriel en fonction de la température T entre 0.1 et 500K. Les espèces considérées sont respectivement ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ et ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$. Comme précédemment, deux graphes avec deux échelles différentes (log-log et linéaire) sont présentés pour chaque figure de manière à permettre une comparaison claire et directe de nos résultats vis-à-vis de ceux de la littérature. Ainsi, les Figures 2.13 à 2.16

sont calquées sur la même présentation que les Figures 2.8 à 2.11. Les données ab initio de Hurly *et al.* [45] (cercle bleu), Bich *et al.* [3] (carré rouge) et Kilpatrick *et al.* [48] (triangle vert) ainsi que les données expérimentales de Gammon [61] (losange noir), Berry [62] (rond cyan), Kemp *et al.* [63] (rond magenta) et de Maticcotta *et al.* [64] (carré cyan) sont ainsi représentées.

Notons que si les termes B_n ($n > 2$) de l'Equation (2.3.18) sont faibles, voire négligeables, le gaz peut être considéré comme parfait ($Z = 1$) si $B_2 = 0$. Cette égalité est obtenue pour une température précise, notée T_B , connue sous le nom de température de Boyle. Par définition, $B(T_B) = B_2(T_B) = 0$. La capacité à reproduire correctement cette température peut être considérée comme un critère permettant de juger de la qualité de notre modèle (voir encart des Figures 2.14 et 2.16).

2.3.4 – Le coefficient de Viriel acoustique

Le coefficient de Viriel acoustique β_a est une quantité directement liée au coefficient de Viriel $B(T)$. Son expression mathématique fait appel à $B(T)$ ainsi qu'à ses dérivées première et seconde par rapport à la température. Ainsi,

$$\beta_a = 2B + 2(\gamma_0 - 1)T \frac{dB}{dT} + \frac{(\gamma_0 - 1)^2}{\gamma_0} T^2 \frac{d^2B}{dT^2}, \quad (2.3.21)$$

avec $\gamma_0 = \frac{5}{3}$ pour l'Hélium [2, 45].

La Figure 2.17 représente le coefficient de Viriel acoustique de l'espèce ^4He - ^4He . Il est clair qu'une connaissance détaillée de la fonction $B(T)$ permettra de reproduire convenablement l'allure de $\beta_a(T)$. Les conclusions portant sur la Figure 2.17 seront donc similaires à celles de la Figure 2.13. L'espèce ^3He - ^3He n'est pas traitée pour ne pas démultiplier les informations qui seraient ici redondantes. Les données numériques représentées à titre de comparaison sont celles de Hurly et Mehl [45] (ronds bleus).

2.3.5 – Section efficace et thermalisation

Nous terminons cette liste de propriétés par celle que nous avons déjà abordé plus tôt, à savoir, la section efficace. Lorsque nous avons posé les bases du modèle Dbp, nous avons montré que ce dernier ne permettait pas de reproduire correctement la section efficace. Ce sont justement ces lacunes qui nous avaient poussé à élaborer le modèle EDbp. Nous allons à présent pouvoir apprécier les capacités du modèle EDbp à reproduire fidè-

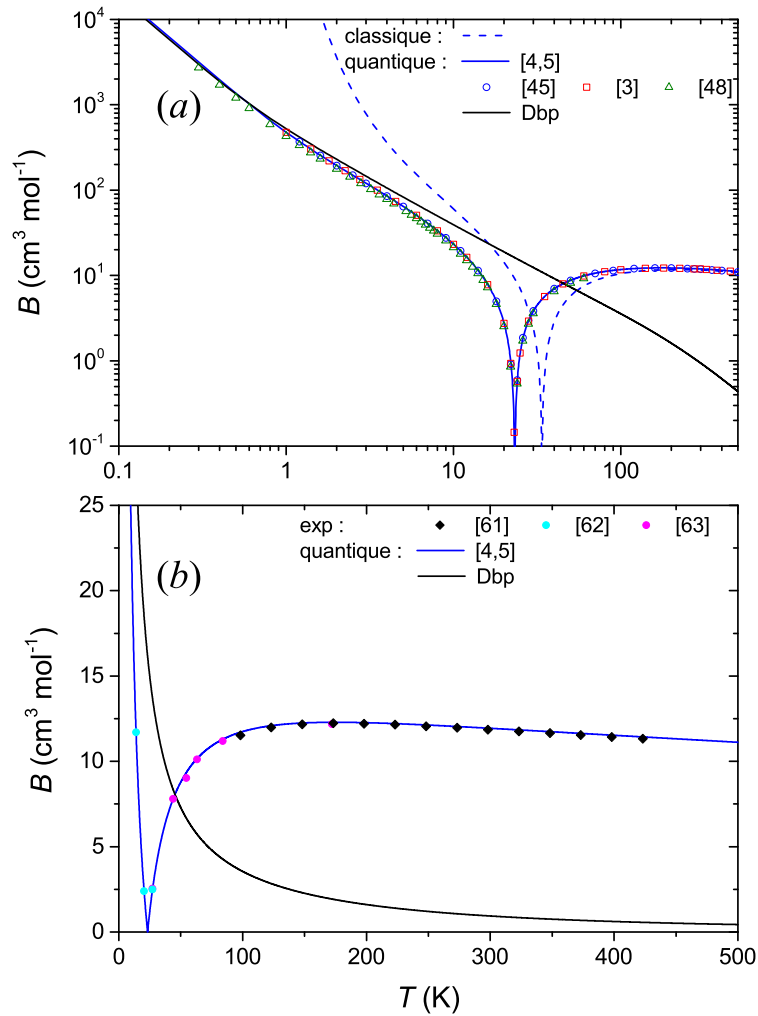


FIGURE 2.13 – Coefficient de Viriel de l'espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$

Le même code couleur que dans les Figures 2.8 à 2.12 est employé. Le modèle Dbp est comparé aux données ab initio de Hurly *et al.* [45] (cercle bleu), Bich *et al.* [3] (carré rouge) et Kilpatrick *et al.* [48] (triangle vert) ainsi qu'aux données expérimentales de Gammon [61] (losange noir), Berry [62] (rond cyan) et Kemp *et al.* [63] (rond magenta). Le modèle Dbp est clairement mis en défaut lorsqu'il est comparé au résultat exact (courbe bleue).

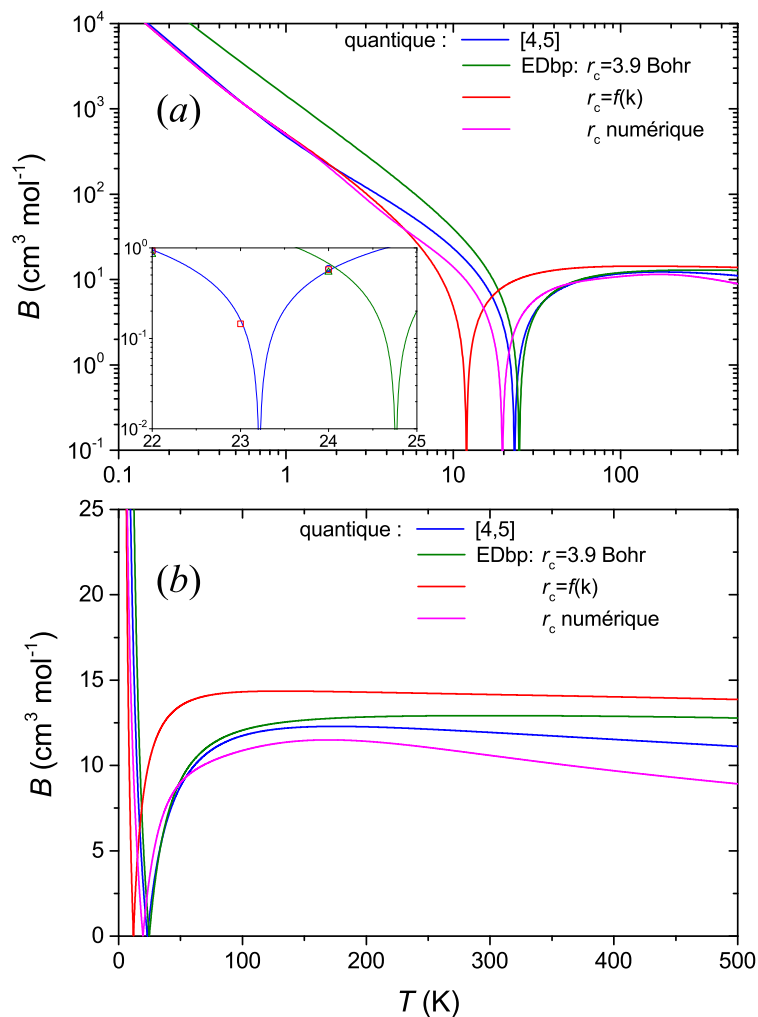


FIGURE 2.14 – Coefficient de Viriel de l'espèce $^4\text{He}-^4\text{He}$ pour différents r_c

Le même code couleur que dans les Figures 2.8 à 2.12 est employé. Le modèle EDbp est comparé avec lui-même selon les différents choix de r_c . L'encart en bas à gauche permet d'apprécier la capacité du modèle EDbp avec $r_c = 3.9$ Bohr (courbe verte) à approcher la température de Boyle T_B pour laquelle $B(T_B) = 0$.

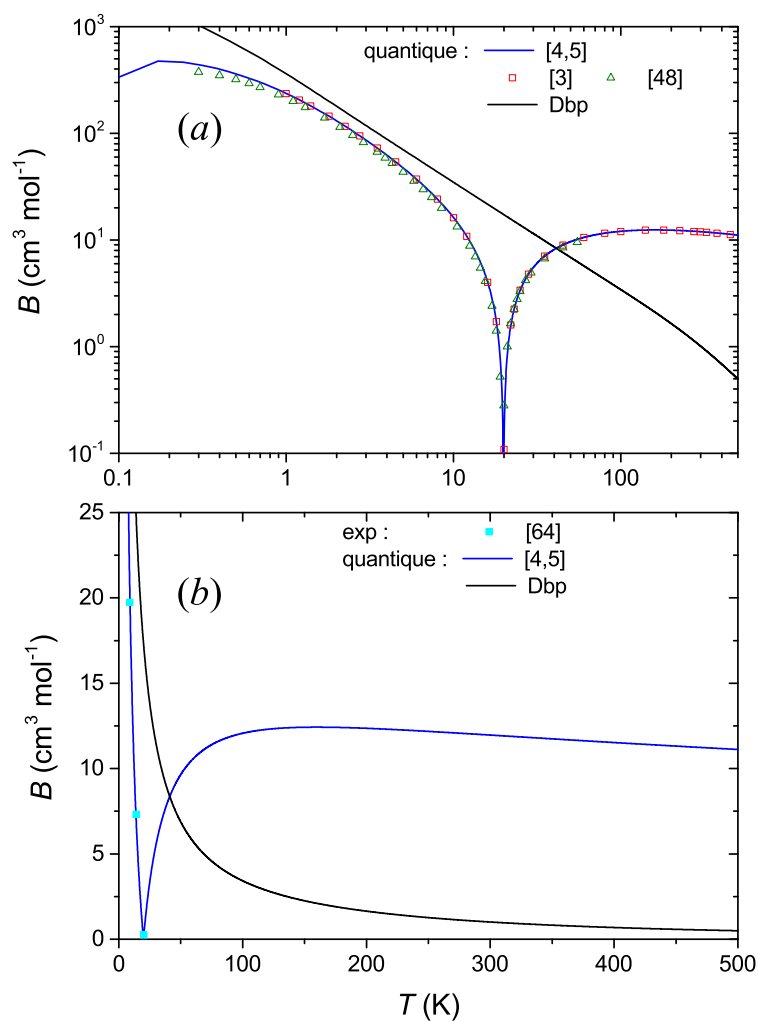


FIGURE 2.15 – Coefficient de Viriel de l'espèce ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$

Figure identique à la Figure 2.13 mais pour l'espèce ${}^3\text{He}-{}^3\text{He}$. Le modèle Dbp est comparé aux données ab initio de Bich *et al.* [3] (carré rouge) et Kilpatrick *et al.* [48] (triangle vert) ainsi qu'aux données expérimentales de Matacotta *et al.* [64] (carré cyan).

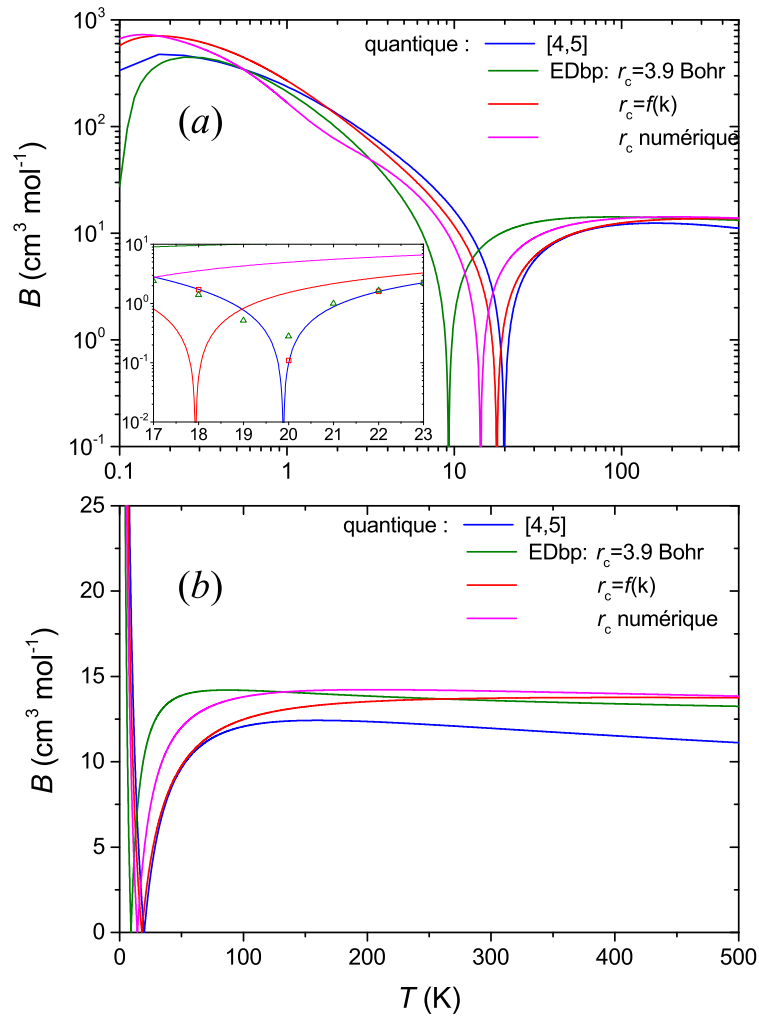


FIGURE 2.16 – Coefficient de Viriel de l'espèce $^3\text{He}-^3\text{He}$ pour différents r_c

Figure identique à la Figure 2.14 mais pour l'espèce $^3\text{He}-^3\text{He}$.

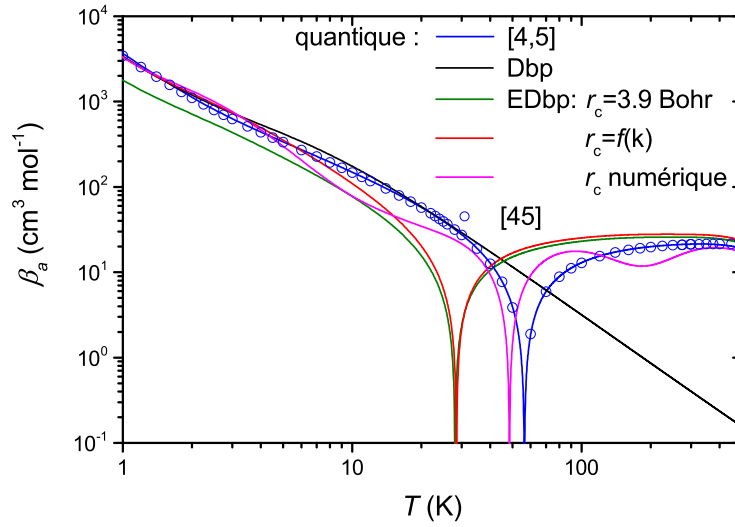


FIGURE 2.17 – Coefficient de Viriel acoustique des espèces ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$

Figure identique à la Figure 2.13(a) mais pour le coefficient de Viriel acoustique. Les données numériques sont celles de Hurly et Mehl [45] (ronds bleus; symboles identiques aux graphes relatifs aux autres propriétés).

lement σ . Rappelons que les formules à implémenter ont déjà été présentées : il s’agit des Equations (2.2.15) et (2.2.16) (${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ ne sera pas traité au cours de cette étude).

Toutefois, il est nécessaire d’altérer le résultat $\sigma(v)$ obtenu en prenant en compte les effets de la température de manière adéquate. En effet, les données expérimentales ne peuvent être dissociées des effets de la température lors d’une mesure. En revanche, cette section efficace “thermalisée” σ_{eff} peut être déconvoluée (C^{-1}) a posteriori afin d’éliminer les effets du bain thermique. La section efficace “pure” peut ainsi être comparée à des données compilées à la suite d’un calcul purement quantique, c’est-à-dire obtenues directement à l’aide de potentiels ab initio. L’altération des données par le biais de la thermalisation (C) ou au contraire de la déconvolution (C^{-1}) n’est pas négligeable et c’est pourquoi il est nécessaire d’être attentif à la nature des données construites et de celles auxquelles elles sont comparées.

Dans ce contexte, il est nécessaire de souligner que la construction du r_c numérique consistait initialement à obtenir un r_c optimisé sur la section efficace, et donc capable de la reproduire à l’identique une fois le r_c numérique injecté dans le modèle EDbp. Deux possibilités équivalentes sont alors envisageables : (i) optimiser directement r_c en com-

parant les sections efficaces σ pures; (ii) optimiser r_c après avoir convenablement thermalisé les sections efficaces à une température donnée. Ces mécanismes sont expliqués par le biais de la Figure 2.18. Le schéma en question permet de comprendre comment des données issues d'expériences de collisions froides, $\sigma_{eff}(v_b)$ [75, 81] ①, ou bien obtenues suite à l'utilisation de potentiels interatomiques exacts, $\sigma(v)$ ② doivent être traitées pour être comparées convenablement au modèle EDbp. En particulier, la déconvolution (\mathbb{C}^{-1}) sera nécessaire pour passer à l'étape ①. Les données théoriques $\sigma(v)$ correspondent directement à ②. Dans tous les cas, le passage de ② à ① s'effectue en optimisant $r_c(E(v))$ sur la section efficace par une routine numérique telle la méthode de Newton-Raphson nous permettant d'accéder à la quantité $\sigma'(v)$. Enfin, la comparaison entre le modèle EDbp ③ et les données expérimentales ① ne peut se faire que sous réserve d'avoir thermalisé la section efficace à la température où les expériences ont été réalisées. En particulier, les expériences de Feltgen *et al.* [75] ($^4\text{He}-^4\text{He}$ et $^3\text{He}-^3\text{He}$) ont été réalisées à une température de 1.6 K. Pour Mester *et al.* [81] ($^4\text{He}-^4\text{He}$), $T = 0.25 - 0.5$ K.

Nous pouvons remarquer que la subtilité de la thermalisation a été passée sous silence au moment où nous avons présenté la Figure 2.2 car le point majeur à ce stade de l'exposé était la comparaison entre le modèle Dbp et les données expérimentales de Feltgen *et al.* [75], et non la thermalisation. A présent le cadre est propice pour en discuter puisque la notion de dépendance avec la température est bien présente, notamment suite à la présentation des résultats concernant la viscosité, la conductivité thermique et les coefficients de Viriel. Rétrospectivement, nous comprenons maintenant que le modèle Dbp avait été soigneusement thermalisé à une température $T = 1.6$ K afin de permettre une comparaison directe avec les données expérimentales effectuées à cette température.

Mathématiquement, la transformation (\mathbb{C}) permettant de passer de $\sigma(v)$ à $\sigma_{eff}(v_b)$ est :

$$\sigma_{eff}(v_b) = \int_0^\infty \int_{-1}^1 \sigma(v) \frac{v}{v_b} \frac{2}{\sqrt{\pi} a^3} v_t^2 e^{-\frac{v_t^2}{a^2}} dv_t d(\cos\theta), \quad (2.3.22)$$

$$v = \sqrt{v_b^2 + v_t^2 - 2v_b v_t \cos\theta}, \quad (2.3.23)$$

et $\cos\theta = \frac{\mathbf{v}_b \cdot \mathbf{v}_t}{v_b v_t}$, avec \mathbf{v}_b et \mathbf{v}_t respectivement les vitesses du projectile (primary-beam) et de la cible, et $a = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ la vitesse la plus probable de la cible thermalisée; m est la masse de l'atome ^4He (ou ^3He) et T la température du bain thermique. Nous définissons à présent les vitesses sans dimensions $x = \frac{v}{a}$, $y = \frac{v_b}{a}$ et $z = \frac{v_t}{a}$, x étant la variable, y et z étant de

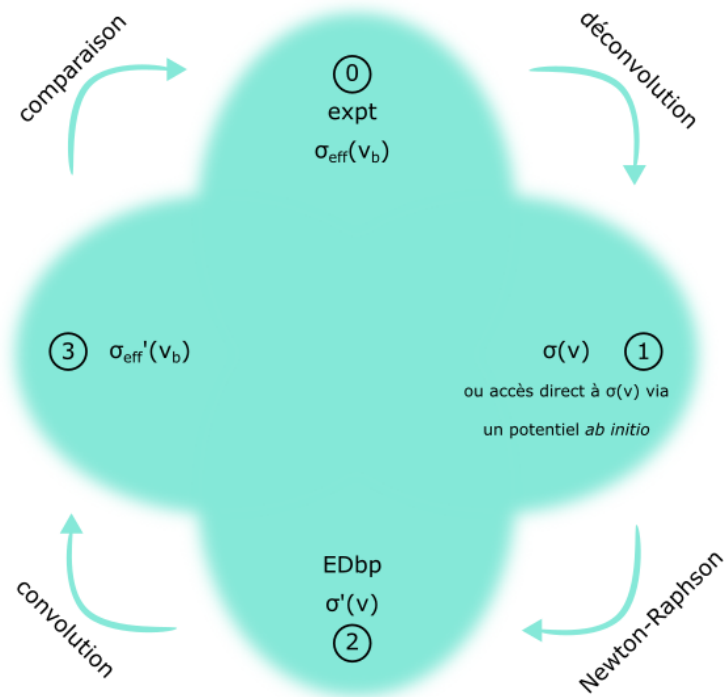


FIGURE 2.18 – Schéma explicatif de la méthode de thermalisation de la section efficace

Le schéma montre comment utiliser les données expérimentales $\sigma_{eff}(v_b)$ ① ou la section efficace $\sigma(v)$ ② obtenue par des procédures ab initio pour optimiser le EDbp. Les données expérimentales étant d'ores et déjà dépendantes de la température, une déconvolution (\mathbb{C}^{-1}) est nécessaire pour accéder à ②. Cela nécessite l'utilisation de la méthode de Newton-Raphson afin d'optimiser $r_c(E(v))$ et la section efficace de EDbp qui en découle ③. En convoluant $\sigma'(v)$ (C), la quantité théorique efficace $\sigma'_{eff}(v_b)$ est construite ③, prête à être comparée à l'expérience (retour à ①). Pour Mester *et al.* [81], $T = 0.5, 0.25$ K; pour Feltgen *et al.* [75], $T = 1.6$ K.

simples paramètres. Il est aisé de vérifier :

$$\sigma_{eff}(ay) = \frac{2}{\sqrt{\pi}y^2} \int_0^\infty ze^{-z^2} G(y, z) dz, \quad (2.3.24)$$

$$G(y, z) = \int_{|y-z|}^{y+z} \sigma(ax) x^2 dx = \frac{1}{a} \int_{a|y-z|}^{a(y+z)} \sigma(v) x^2 dv. \quad (2.3.25)$$

Les Figures 2.19 et 2.20 présentent les résultats obtenus suite à l'implémentation des Equations (2.3.24) et (2.3.25). Un large domaine v_b (0–3500 m/s) est couvert [81], permettant ainsi une comparaison directe entre les données expérimentales [75] et les résultats du modèle EDbp. Nous pouvons relever que la transformation \mathbb{C} peut s'avérer coûteuse en temps puisqu'elle nécessite de larges tableaux de données $N \times N \times N$ ($N \sim 1000$). Les trois courbes présentées en vert, rouge et magenta dans la Figure 2.19, sont respectivement les sections efficaces avec $r_c = 3.9$ Bohr, $r_c = f(k)$ et r_c numérique. Les sections efficaces ont été thermalisées comme il se doit avec une température $T = 1.6$ K pour la cible gazeuse afin de permettre une comparaison directe avec les mesures expérimentales de Feltgen *et al.* [75] effectuées à la même température.

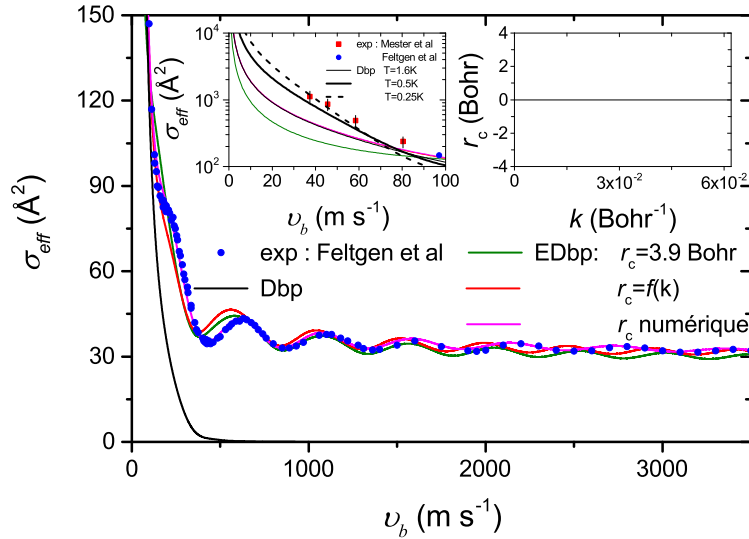


FIGURE 2.19 – Section efficace thermalisée de l'espèce ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$ en fonction de la vitesse du faisceau principal

La vitesse du faisceau principal et σ_{eff} sont exprimés respectivement en m/s et en Angström. Les calculs ont été réalisés pour $T = 1.6$ K (courbe fine), et $T = 0.5, 0.25$ K (courbe épaisse, encart à gauche), les températures de la cible mentionnées par Feltgen *et al.* [75] et Mester *et al.* [81]. EDbp : $r_c = 3.9$ Bohr (courbe verte) ; $r_c = f(k)$ Bohr (courbe rouge) ; r_c numérique (courbe magenta). Dbp ($r_c = 0$) : courbe noire. Les données expérimentales sont représentées par les symboles bleus. L'excellence du r_c numérique partout pour l'intervalle ν_b sondé, la réponse très satisfaisante des autres choix de r_c dans le cadre du modèle EDbp et le fait que le modèle Dbp échoue visiblement au-delà de ~ 200 m/s sont autant d'indices dévoilant clairement la supériorité du modèle EDbp. Dans la région $\nu_b < 100$ m/s (encart à gauche), le Dbp est relativement correct lorsque la thermalisation adéquate est appliquée ($T = 0.5, 0.25$ K). Dans le régime des collisions très lentes (< 50 m/s), la fonction numérique $r_c(k)$ est nulle (encart à droite).

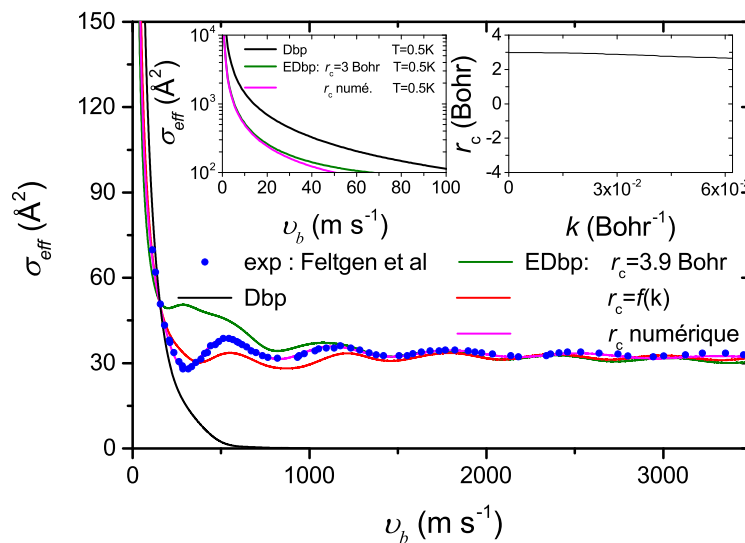


FIGURE 2.20 – Section efficace thermalisée de l’espèce $^3\text{He}\text{-}^3\text{He}$ en fonction de la vitesse du faisceau principal

Figure identique à la Figure 2.19 mais pour $^3\text{He}\text{-}^3\text{He}$. $T = 1.6$ K. En tant que prédiction pour de futures mesures expérimentales, la section efficace thermalisée à $T = 0.5$ K est également représentée dans l’intervalle $\nu_b < 100$ m/s (courbe épaisse, encart à gauche). La fonction $r_c(k)$, constante dans le régime des collisions extrêmement lentes ($\nu_b < 50$ m/s), dévoile la présence d’une zone impénétrable, un cœur rigide de rayon $r_{c,\text{min}} = 3$ Bohr (encart à droite). Cela est cohérent avec la loi qui interdit à deux fermions d’être à la même position.

2.4 - Conclusion

Modéliser les interactions van der Waals He–He par une fonction δ de Dirac, reproduire les phases et les propriétés thermophysiques et de transport dans le continuum, telles sont les promesses formulées par notre *Extended Dirac bubble potential*. Ce modèle EDbp s'avère être ici particulièrement fascinant du fait de sa capacité à reproduire convenablement de nombreuses grandeurs de grand intérêt telles la section efficace, la viscosité, la conductivité thermique, le coefficient de Viriel et le coefficient de Viriel acoustique. Ainsi, de nombreux graphes ont été présentés successivement avec le souci constant de sonder de larges gammes de vitesses ou de températures afin de nous assurer de la justesse de nos résultats. De plus, nos résultats ont systématiquement été comparés aux données expérimentales et numériques issues de la littérature. Cette étude a ainsi pu faire l'objet d'une publication [82].

Au final, une fois optimisé correctement et suppléé par un r_c adéquat, le modèle EDbp permet d'accéder à des expressions, en particulier pour $\delta_l(k)$, suffisamment simples et compactes pour être implémentées rapidement et facilement. Le choix du r_c s'avère évidemment crucial puisqu'il permet à lui seul d'assurer la bonne reproduction des phases pour tous l et k . Bien que plus précis quantitativement, les r_c variables $r_c(E, l)$ et $r_c(k)$ sont bien plus coûteux numériquement et limitent considérablement la portée, voire l'intérêt du modèle. Effectivement, se restreindre à un r_c constant ($r_c = 3.9$ Bohr) n'est pas un choix aussi contraignant que l'on aurait pu le croire. Au contraire, ce choix offre un excellent compromis entre une reproduction qualitative fidèle des propriétés thermophysiques et une plus large compréhension des mécanismes sous-jacents. Dans ce contexte, il serait tout-à-fait envisageable d'étudier le modèle EDbp dans le cadre de cours portant sur la théorie de diffusion à titre d'exemple ou en tant qu'outil pédagogique riche en enseignements.

Chapitre 3

Extension de l'expression de la phase aux potentiels de portée quelconque et aux potentiels persistants

Sommaire

3.1 - Contexte	77
3.2 - Renormalisation de l'équation de Lippmann-Schwinger	78
3.2.1 – L'équation de Lippmann-Schwinger complexe sous forme intégrale	78
3.2.2 – Généralisation de $\psi(k, r)$ à une classe de solutions paramétriques $\psi(k, a, r)$	79
3.2.3 – De u_l, v_l et w_l à n'importe quelles fonctions de référence f^{ref}, g^{ref} et \tilde{g}^{ref}	81
3.3 - Généralisation des expressions de l'amplitude et de la phase	82
3.3.1 – De l'équation de Lippmann-Schwinger complexe à l'équation de Volterra	82
3.3.2 – Redéfinition de $\delta(k, r)$: analogies avec les méthodes ld et ns	85
3.3.3 – Le cas $\mathcal{A}(k, a) = 0$	86
3.3.4 – Résultats et discussions	91
3.4 - La phase de Milne et la phase irrégulière $\delta_{irr}(k, r)$	100
3.4.1 – Le formalisme de Milne	100
3.4.2 – Définition de la phase irrégulière	102
3.4.3 – L'équation de Lippmann-Schwinger complexe irrégulière	105

CHAPITRE 3 : *Extension de l'expression de la phase aux potentiels de portée
quelconque et aux potentiels persistants*

3.4.4 – Le cas où $\int g^{ref} \nabla \psi_{irr} dr'$ ne converge pas proche de l'origine . . . 108

3.4.5 – Résultats et discussions 109

3.5 - Conclusion **117**

3.1 - Contexte

Au cours du Chapitre 1, nous avons mis en place le formalisme relatif à l'équation de Volterra. Cette formulation intégrale de la solution de l'équation de Schrödinger révèle des propriétés particulièrement intéressantes, comme par exemple en ce qui concerne l'expression de la dérivée de ψ (voir Equations (1.3.5) et (1.3.8)). De plus, cette formulation nous a permis de développer toute une infrastructure propice à la définition du phase shift. Dans ce registre, l'Equation (1.3.18) s'avère particulièrement utile, la détermination de $\delta_l(k)$ se résumant à une intégrale s'étendant de 0 à ∞ . Par la suite, la formule a été soumise à une étude des interactions van der Waals He–He et des comparaisons détaillées avec des données issues de la littérature scientifique ont mis en lumière ses remarquables performances, permettant de clore définitivement le problème de définition de la phase absolue pour des potentiels de courte portée.

A présent, nous souhaitons aller plus en avant sur le concept de phase en rentrant dans les profondeurs de la théorie de diffusion. Cette motivation vient du fait que de nombreux potentiels d'interaction résultent en réalité de combinaisons judicieuses de potentiels de courte et de longue portée. Or, les potentiels considérés au cours du Chapitre 1 sont justement des potentiels de van der Waals, de courte portée exclusivement. Dans ce cas, la phase s'accumule jusqu'à converger lentement vers une phase constante. En revanche, pour des potentiels de longue portée et de portée infinie, il est possible que la phase s'accumule éternellement, comme c'est le cas pour le potentiel de Coulomb. Ces situations mettent à mal le formalisme développé au Chapitre 1, nous poussant alors à redéfinir l'équation de Volterra afin qu'elle puisse à nouveau être applicable. Nous montrerons que la réponse se cache dans la définition d'une autre équation bien connue au sein de la littérature qui, en réalité, précède le développement de l'équation de Volterra. Cette équation, connue sous le nom d'équation de Lippmann-Schwinger, nous offrira la possibilité de définir une expression très générale pour déterminer la phase telle que :

$$\delta(k, r) = -k \int_0^r \frac{V(r') \psi^2(k, r')}{W^2(f^{ref}, \psi) + W^2(g^{ref}, \psi)} dr'. \quad (3.1.1)$$

Les fonctions f^{ref} et g^{ref} viendront désormais remplacer les fonctions Ricatti-Bessel u_l et v_l du fait que dans le cadre le plus général qui soit, le potentiel de référence V^{ref} n'est pas forcément $\frac{l(l+1)}{r^2}$. Il ne sera d'ailleurs plus nécessaire de reporter systématiquement l'indice l pour chaque grandeur mise en jeu (ψ , δ , C...).

Nous montrerons par la suite que le formalisme ainsi développé sera suffisamment robuste pour nous permettre de traiter le cas des potentiels persistants de la forme $V = r^n$, $n > 0$. Ce type de potentiel est délicat à traiter en pratique puisqu'il ne présente pas de seuil : la notion de portée n'a plus de sens dans ce cas. La phase $\delta(k, r)$ peut alors diverger de manière extrêmement violente en fonction de la distance r . Notons que la phase de Milne [83, 84] joue un rôle majeur en tant que méthode phase-amplitude (détermination de fonctions d'onde WKB et de phases destinées à des calculs en QDT [85–88], phases accumulées d'énergie complexe d'états liés et virtuels ainsi que des résonances [89], définition d'une version modifiée de la méthode de Milne destinée à des potentiels présentant un seuil [90]). Ce chapitre sera alors l'occasion de comparer $\delta(k, r)$ avec la phase de Milne. Les différences apparentes de formalisme nous amèneront à définir les concepts de phase irrégulière et de phase moyenne $\langle \delta(k, r) \rangle$.

3.2 - Renormalisation de l'équation de Lippmann-Schwinger

Dans cette Section, notre but est de définir une équation de type Volterra valable dans le cadre de tous potentiels d'interaction de portée quelconque. Pour ce faire, nous devons découper notre démarche en trois étapes distinctes. La première étape consiste à définir l'équation de Lippmann-Schwinger décrivant la solution $\psi(k, r)$. Cette solution est complexe et présente la particularité d'être assujettie à des conditions limites précises que nous expliciterons. La seconde étape nécessite l'introduction d'un paramètre a en remplacement de la borne ∞ dans les intégrales. Le paramètre a est homogène à une distance : c'est en cette position $r = a$ que les conditions limites seront désormais imposées. Enfin, parce que de manière générale le potentiel de référence V^{ref} n'est pas toujours $\frac{l(l+1)}{r^2}$, nous introduirons les fonctions de référence f^{ref} et g^{ref} en remplacement des fonctions Ricatti-Bessel u_l et v_l .

3.2.1 – L'équation de Lippmann-Schwinger complexe sous forme intégrale

La solution $\psi(k, r)$ de l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous une forme intégrale en incorporant des conditions limites adéquates. Si toutes solutions $\psi(k, r)$ peuvent vérifier l'équation de Schrödinger, chacune différant d'un coefficient multiplicatif, une

unique solution permet de satisfaire à ces conditions limites spécifiques. Cette solution obéit à l'équation de Lippmann-Schwinger [65] :

$$\begin{aligned} \psi(k, r) = & u_l(k, r) \\ & - \frac{1}{k} w_l(k, r) \int_0^r u_l(k, r') V(r') \psi(k, r') dr' \\ & + \frac{1}{k} u_l(k, r) \int_r^\infty w_l(k, r') V(r') \psi(k, r') dr'. \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

La solution $\psi(k, r)$ est une fonction par définition complexe du simple fait de la présence du terme $w_l = ikr h_l = v_l + i u_l$; $h_l = j_l + i y_l$; h_l étant la fonction Hankel sphérique de première espèce. Les conditions limites imposent que la fonction d'onde soit une onde sortante asymptotiquement, ce qui est couramment retranscrit par la relation :

$$\psi(k, r) \sim u_l(k, r) + \omega(k) w_l(k, r) = kr \left(j_l(kr) + i \omega(k) h_l(kr) \right), \quad (3.2.2)$$

avec $\omega(k)$ un scalaire en général complexe. L'égalité

$$\omega(k) = -\frac{1}{k} \int_0^\infty u_l(k, r') V(r') \psi(k, r') dr' \quad (3.2.3)$$

est alors directement obtenue en comparant les Equations (3.2.1) et (3.2.2). Cette expression est intrinsèquement liée au concept de S matrix. Notons que l'Equation (3.2.3) peut être complétée par

$$\omega(k) = e^{i\delta(k)} \sin \delta(k), \quad (3.2.4)$$

voir l'article de Kouri et al. [55]. De plus amples précisions peuvent être trouvées dans les ouvrages de Joachain [1] et de Newton [49] au sujet du concept d'équation de Lippmann-Schwinger. Considérant l'Equation (3.2.1) pour $r \rightarrow \infty$, il est aisé de vérifier :

$$\psi(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\delta(k)} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta(k) \right). \quad (3.2.5)$$

On utilisera pour cela les relations $u_l \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right)$ et $v_l \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \cos \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right)$.

3.2.2 – Généralisation de $\psi(k, r)$ à une classe de solutions paramétriques

$$\psi(k, a, r)$$

L'inconvénient de l'Equation (3.2.1) est qu'elle ne peut pas prétendre répondre à toutes situations, la pire parmi les potentiels présentant un seuil étant celle du potentiel de Cou-

lomb. Ce type de potentiel présente une décroissance en $\frac{1}{r}$, le caractérisant comme un potentiel de portée infinie. La notion de portée émane de considérations liées au potentiel de Yukawa de la forme $\frac{e^{-\frac{r}{r_\infty}}}{r}$. Dans cette formulation, la distance r_∞ peut être assimilée à la portée du potentiel. Si $r_\infty \rightarrow \infty$, la portée du potentiel tend vers l'infini : le potentiel s'écrit bien alors $V = \frac{1}{r}$. Afin de se persuader de l'intérêt de ces remarques, reprenons l'Equation (3.2.1) pour un potentiel de la forme $V(r) \sim \frac{1}{r}$. La seconde intégrale s'écrit :

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty w_l(k, r') V(r') \psi(k, r') dr' \\ & \sim \int_0^\infty \frac{1}{r'} e^{i(kr' - \frac{l\pi}{2})} e^{i(-\eta \ln(2kr') + \sigma_{l,\eta})} \\ & \quad \times \sin\left(kr' - \eta \ln(2kr') - \frac{l\pi}{2} + \sigma_{l,\eta}\right) dr', \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

sachant que la fonction de Coulomb tend asymptotiquement vers

$$F_{l,\eta} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin\left(kr' - \eta \ln(2kr') - \frac{l\pi}{2} + \sigma_{l,\eta}\right), \quad (3.2.7)$$

$\sigma_{l,\eta} = \arg\Gamma(l+1+i\eta)$ [41] (p.540). En effet, le membre de droite de l'Equation (3.2.6) peut être séparé en deux familles d'intégrales telles $\int_0^\infty (\cos(x + \ln x) / x) dx$ et $\int_0^\infty (1/x) dx$ (x étant une variable mathématique utilisée ici pour plus de clarté). La première intégrale est équivalente à $\int_0^\infty \cos(e^t + t) dt$ ($t = \ln x$), ce qui converge d'une manière similaire aux intégrales de Fresnel grâce à l'augmentation continue de la fréquence des oscillations. La seconde intégrale est clairement non convergente à l'infini.

Au vu de ces difficultés, il apparaît nécessaire d'introduire un paramètre a ($< \infty$) empêchant le calcul des intégrales jusqu'à $r \rightarrow \infty$. Ainsi, il vient

$$\begin{aligned} \psi(k, a, r) &= u_l(k, r) \\ & - \frac{1}{k} w_l(k, r) \int_0^r u_l(k, r') V(r') \psi(k, a, r') dr' \\ & + \frac{1}{k} u_l(k, r) \int_r^a w_l(k, r') V(r') \psi(k, a, r') dr'. \end{aligned} \quad (3.2.8)$$

La fonction d'onde est désormais une équation paramétrique. Nous devons cependant faire quelques remarques au sujet du paramètre a et des conséquences qu'il engendre. Auparavant, la borne supérieure de la seconde intégrale dans l'Equation (3.2.1) était ∞ , assurant ainsi que les conditions limites soient imposées asymptotiquement ($r \rightarrow \infty$). Désormais, le paramètre a ne constitue pas un artefact ajouté arbitrairement mais

résulte de la stricte application des conditions limites de ψ en $r = a$. Appliquer l'Equation (3.2.8) en $r = a$ revient donc à déterminer les conditions limites imposées à la fonction d'onde en ce point. Par conséquent, à chaque paramètre a correspond une fonction d'onde particulière $\psi(k, a, r)$. Evidemment, chacune de ces fonctions d'onde $\psi(k, a, r)$ ne diffère l'une de l'autre que d'un coefficient multiplicatif n'affectant nullement les variations de la fonction. Une telle reformulation de l'équation de Lippmann-Schwinger a été employée par Gonzales *et al.* [91] dans un traitement numérique restreint à une base discrétisée sinus/cosinus. Ce type d'équation intégrale a été utilisé précédemment par Greengard et Rokhlin [92] pour des problèmes de valeurs limites sur des intervalles finis. De plus, une version analogue de l'équation de Lippmann-Schwinger avec des énergies négatives a été utilisée par Buendia, Guardia et Montoya [93] afin de déterminer numériquement les solutions pour les états liés.

3.2.3 – De u_l, v_l et w_l à n'importe quelles fonctions de référence f^{ref} , g^{ref} et \tilde{g}^{ref}

La dernière étape à franchir pour finir notre développement est de remplacer les fonctions Ricatti-Bessel u_l, v_l et w_l ($w_l = v_l + i u_l$) par n'importe quelles fonctions dites de référence f^{ref}, g^{ref} et \tilde{g}^{ref} ($\tilde{g}^{ref} = g^{ref} + i f^{ref}$). Ce changement est nécessaire pour étendre notre formalisme : en général, le potentiel de référence V^{ref} n'est pas forcément $\frac{l(l+1)}{r^2}$. Dans tous les cas, les fonctions de référence seront choisies (ou construites) telles que leur amplitude asymptotique soit unitaire. Ce choix permettra de vérifier la relation $f^{ref} (g^{ref})' - (f^{ref})' g^{ref} = -k$, ' étant la dérivée par rapport à r . Notons que dans le cas d'un potentiel Coulombien, même si la phase continue à s'accumuler, l'amplitude de la fonction tend vers une constante asymptotiquement. Reprenant donc simplement l'Equation (3.2.8) et faisant les changements mentionnés plus tôt, il vient :

$$\begin{aligned} \psi(k, a, r) = & f^{ref}(k, r) & (3.2.9) \\ & - \frac{1}{k} \tilde{g}^{ref}(k, r) \int_0^r f^{ref}(k, r') V(r') \psi(k, a, r') dr' \\ & + \frac{1}{k} f^{ref}(k, r) \int_r^a \tilde{g}^{ref}(k, r') V(r') \psi(k, a, r') dr'. \end{aligned}$$

La fonction $\psi(k, a, r)$ est unique car elle est assujettie à des conditions limites particulières. Afin de faire le parallèle avec les Equations (3.2.2) et (3.2.5), considérons l'Equation

(3.2.9) en $r = a$. Il vient :

$$\psi(k, a, a) = f^{ref}(k, a) + \omega(k, a) \tilde{g}^{ref}(k, a). \quad (3.2.10)$$

f^{ref} et g^{ref} sont respectivement les fonctions régulière et irrégulière de l'Hamiltonien en absence d'interaction. Par conséquent, nous pouvons considérer que si a est suffisamment grand, $f^{ref} \underset{a \rightarrow \infty}{=} \sin(ka + \delta^{ref}(k, a))$ et $g^{ref} \underset{a \rightarrow \infty}{=} \cos(ka + \delta^{ref}(k, a))$. En définissant $\omega(k, a) = e^{i\delta(k, a)} \sin \delta(k, a)$,

$$\psi(k, a, a) \underset{a \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\delta(k, a)} \sin(ka + \delta^{tot}(k, a)). \quad (3.2.11)$$

La phase totale $\delta^{tot}(k, a)$ n'est autre que la somme de la phase de référence et de la phase en excès; $\delta^{tot}(k, a) = \delta^{ref}(k, a) + \delta(k, a)$. $\delta^{tot}(k, a)$ est donc la phase relative au potentiel effectif $U^{eff} = V^{ref} + V$.

3.3 - Généralisation des expressions de l'amplitude et de la phase

Au sein de cette Section, nous allons voir comment généraliser l'Equation (1.3.18) pour la phase de la fonction d'onde pour aboutir à l'Equation (3.1.1). Ce sera également l'occasion d'exprimer son amplitude afin de parfaire le développement mathématique. Pour cela, nous allons montrer comment transformer l'Equation de Lippmann-Schwinger (3.2.9) en une équation de Volterra propice au développement de la méthode phase-amplitude. Cette étape est basée sur le concept de renormalisation, un concept abordé en particulier par Kouri *et al.* [55].

3.3.1 – De l'équation de Lippmann-Schwinger complexe à l'équation de Volterra

Revenons à l'Equation (3.2.9). Cette expression peut être écrite sous la forme légèrement plus compacte :

$$\begin{aligned} \psi(k, a, r) = & \mathcal{A}(k, a) f^{ref}(k, r) \\ & + \frac{1}{k} \int_0^r \left[f^{ref}(k, r) g^{ref}(k, r') \right. \\ & \left. - f^{ref}(k, r') g^{ref}(k, r) \right] V(r') \psi(k, a, r') dr', \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

avec

$$\mathcal{A}(k, a) = 1 - \frac{1}{k} \int_0^a \bar{g}^{ref}(k, r') V(r') \psi(k, a, r') dr'. \quad (3.3.2)$$

$\mathcal{A}(k, a)$ peut également se mettre sous la forme

$$\mathcal{A}(k, a) = 1 + i\omega(k, a) - \frac{1}{k} \int_0^a g^{ref}(k, r') V(r') \psi(k, a, r') dr', \quad (3.3.3)$$

avec

$$\omega(k, a) = -\frac{1}{k} \int_0^a f^{ref}(k, r') V(r') \psi(k, r') dr'. \quad (3.3.4)$$

$\mathcal{A}(k, a)$ étant une constante vis-à-vis de la distance r , rien ne nous empêche a priori de diviser simultanément les deux côtés de l'Equation (3.3.1) par \mathcal{A} ($\mathcal{A} \neq 0$). Afin d'éviter toute ambiguïté, notons que le cas $\mathcal{A}(k, a) = 0$ est tout-à-fait envisageable. Nous n'allons toutefois pas nous en préoccuper pour l'instant, notre but immédiat étant de construire l'équation de Volterra. Le cas $\mathcal{A}(k, a) = 0$ fera l'objet d'un paragraphe complet dans la suite de ce Chapitre. Pour l'heure, nous pouvons effectuer le changement de variable $\psi(k, r) = \frac{\psi(k, a, r)}{\mathcal{A}(k, a)}$ sans difficulté et ainsi écrire

$$\begin{aligned} \psi(k, r) = & f^{ref}(k, r) \\ & + \frac{1}{k} \int_0^r \left[f^{ref}(k, r) g^{ref}(k, r') \right. \\ & \left. - f^{ref}(k, r') g^{ref}(k, r) \right] V(r') \psi(k, r') dr'. \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

L'Equation (3.3.5) est de la forme souhaitée puisqu'il s'agit bien d'une équation de Volterra. Notons que la notation de la fonction d'onde suite au changement de variable reste ψ mais les dépendances ont été modifiées. En manipulant les expressions données précédemment, nous pouvons effectivement montrer que la division par $\mathcal{A}(k, a)$ a pour conséquence de faire disparaître la dépendance en a . Le fait que ψ soit ainsi indépendant du paramètre a implique que l'équation de Volterra est unique et ne dépend pas

de la position où les conditions limites ont été imposées dans l'équation de Lippmann-Schwinger. Par la suite, nous pouvons reprendre les différentes expressions clés abordées au cours du Chapitre 1, le formalisme s'y prêtant parfaitement à présent. Pour aller dans ce sens, commençons par écrire ψ sous la forme plus élégante :

$$\psi(k, r) = A(k, r) f^{ref}(k, r) + B(k, r) g^{ref}(k, r), \quad (3.3.6)$$

avec

$$A(k, r) = 1 + \frac{1}{k} \int_0^r g^{ref}(k, r') V(r') \psi(k, r') dr', \quad (3.3.7)$$

et

$$B(k, r) = -\frac{1}{k} \int_0^r f^{ref}(k, r') V(r') \psi(k, r') dr'. \quad (3.3.8)$$

La propriété remarquable de cette formulation intégrale de ψ et de sa dérivée permet de retrouver le résultat

$$\psi'(k, r) = A(k, r) \left(f^{ref}(k, r) \right)' + B(k, r) \left(g^{ref}(k, r) \right)', \quad (3.3.9)$$

car

$$A'(k, r) f^{ref}(k, r) + B'(k, r) g^{ref}(k, r) = 0. \quad (3.3.10)$$

Cette propriété, bien que contre-intuitive au premier abord, reste valable quel que soit le couple de fonctions de référence f^{ref} et g^{ref} . Par analogie, les Equations (3.3.5) à (3.3.10) ressemblent fortement aux Equations (1.3.3) à (1.3.9). Pour finir, nous pouvons à nouveau définir l'amplitude $C(k, r)$ de la fonction d'onde telle que $C = \sqrt{A^2 + B^2}$ et $C(k, r) \underset{r \rightarrow 0}{\approx} 1$. De plus, $\cos \delta(k, r) = \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}}$, $\sin \delta(k, r) = \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2}}$ et $\delta(k, r) \underset{r \rightarrow 0}{\rightarrow} 0$. La démarche intellectuelle est identique à celle suivie au cours du Chapitre 1. Par conséquent, nous écrirons sans perdre de temps :

$$\psi(k, r) = C(k, r) \left(f^{ref}(k, r) \cos \delta(k, r) + g^{ref}(k, r) \sin \delta(k, r) \right). \quad (3.3.11)$$

La condition exprimée via l'Equation (3.3.10) se traduit alors :

$$\begin{aligned} C'(k, r) \left(f^{ref}(k, r) \cos \delta(k, r) + g^{ref}(k, r) \sin \delta(k, r) \right) &= C(k, r) \delta'(k, r) \\ &\times \left(f^{ref}(k, r) \sin \delta(k, r) - g^{ref}(k, r) \cos \delta(k, r) \right). \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

Rappelons que les Equations (3.3.5) à (3.3.12) ont été obtenues à partir de la définition de l'équation de Lippmann-Schwinger complexe faisant intervenir le paramètre a et la fonction complexe \tilde{g}^{ref} , pourtant à présent absents de ces expressions. La fonction ψ , solution de l'équation de Volterra, est unique et réelle.

3.3.2 – Redéfinition de $\delta(k, r)$: analogies avec les méthodes ld et ns

L'Equation (3.1.1) a d'ores et déjà donné un avant-goût des analogies entre les Chapitres 1 et 3. En effet, suivant une philosophie similaire au Chapitre 1, nous pouvons construire les Wronskiens $W(\psi, f^{ref})$ et $W(\psi, g^{ref})$ à partir de l'Equation (3.3.11) pour finalement aboutir à l'expression :

$$\delta^{rel}(k, r) = \arctan \frac{W(\psi, f^{ref})}{W(g^{ref}, \psi)}, \quad (3.3.13)$$

une expression ressemblant fortement à l'Equation (1.3.16).

Notons ici que le rapport des wronskiens varie lentement pour tous r . En effet, le Wronskien $W(g^{ref}, \psi)$ est non nul, la fonction d'onde ψ étant par définition régulière et ne pourra jamais être confondue avec la fonction de référence irrégulière g^{ref} . En revanche, des pôles locaux peuvent apparaître accidentellement, les fonctions g^{ref} et ψ pouvant bien entendu se croiser occasionnellement en un point. En ces positions, $\arctan \delta^{rel}(k, r) \rightarrow \infty$ et $\delta^{rel}(k, r) = \pm \frac{\pi}{2}$.

Rappelons ici l'importance de la notation δ^{rel} de l'Equation (3.3.13). Cette distinction est réservée aux phases relatives, restreintes au domaine $[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}]$. Des méthodes de corrections de sauts de phase existent et ont été énumérées au cours du Chapitre 1. Nous devons cependant apporter quelques précisions quant à l'approche faisant appel au théorème de Levinson. Pour rappel, la méthode est basée sur la continuité de la phase en fonction de l'énergie. Dans ce contexte, le théorème de Levinson se résume à $\delta(0, \infty) - \delta(\infty, \infty) = N\pi$ [48], N étant le nombre d'états liés du potentiel effectif U^{eff} . Comment mettre à profit le théorème de Levinson dans le cas d'un potentiel Coulombien? Comment initier la valeur de la phase en $k \rightarrow \infty$ (et $r \rightarrow \infty$)? La réponse est immédiate d'un point de vue mathématique : le théorème de Levinson n'est plus applicable pour $V(r) \sim \frac{1}{r}$ puisque $\int_b^\infty |V(r) r dr| \not\leq \infty$ ($b \geq 0$) [94]. D'un point de vue un peu plus physique, $-\frac{1}{r}$ supporte une infinité d'états liés ($N \rightarrow \infty$), ce qui est parfaitement compatible avec le fait que $\delta(k, r \rightarrow \infty)$ ne converge pas. Au vu de ces considérations, il est clair que le théorème de

Levinson ne pourra pas nous venir en aide dans le cas d'un potentiel Coulombien.

En revanche, différenciant l'Equation (3.3.13) par rapport à r , il vient :

$$\delta'(k, r) = -\frac{kV(r)\psi^2(k, r)}{W^2(f^{ref}, \psi) + W^2(g^{ref}, \psi)}. \quad (3.3.14)$$

Il sera alors aisé d'aboutir à l'Equation (3.1.1), nous permettant de définir une phase intrinsèquement absolue, de manière analogue à l'Equation (1.3.18), mais ici dans une version bien plus générale. La suite de cette section va être l'occasion de mettre à l'épreuve l'Equation (3.1.1) dans des cas divers où le potentiel d'interaction peut être de longue portée ou de portée infinie, mais également lorsque le potentiel de référence n'est pas forcément $\frac{l(l+1)}{r^2}$. Avant d'y venir, nous pouvons remarquer que nous sommes désormais en mesure d'exprimer aisément l'amplitude de la fonction d'onde. Bien qu'inutile pour calculer les propriétés physiques de collisions atomiques, l'amplitude $C(k, r)$ est bien évidemment au centre de la méthode phase-amplitude et est cruciale pour reconstruire la fonction d'onde a posteriori, une fois combinée à la phase.

Mathématiquement, l'expression de $C(k, r)$ peut être obtenue à partir de l'Equation (3.3.12). Isolant le rapport $\frac{C'}{C}$ dont la primitive est évidente puis après intégration, il vient :

$$C(k, r) = C_0(k) e^{\int \delta' \frac{\tan \delta - \frac{g^{ref}}{f^{ref}}}{1 + \frac{g^{ref}}{f^{ref}} \tan \delta} dr}. \quad (3.3.15)$$

C_0 est une constante d'intégration, constante vis-à-vis de r , et non de k . Ce coefficient permet d'affecter directement la normalisation de la fonction d'onde. En particulier, si l'on remonte à l'équation de Lippmann-Schwinger complexe, ce coefficient peut être complexe et dépendre également du paramètre a : $C_0(k, a)$ sera associée à $\psi(k, a, r)$ et aux conditions limites adéquates (Equation (3.2.10)).

3.3.3 – Le cas $\mathcal{A}(k, a) = 0$

Dans ce paragraphe, nous apportons quelques précisions concernant la renormalisation de l'équation de Lippmann-Schwinger complexe et le passage à une équation de Volterra. Comme nous avons pu le voir, le changement de variable $\psi(k, r) = \frac{\Psi(k, a, r)}{\mathcal{A}(k, a)}$ est l'astuce mathématique de base nous permettant d'accéder à une formulation pour $\delta(k, r)$. Nous allons montrer que notre approche reste valable même dans le cas $\mathcal{A}(k, a) = 0$. De tels cas apparaissent lorsque la fonction de référence f^{ref} diffère significativement de la

fonction d'onde ψ . Afin de mieux saisir l'idée qui se cache derrière ce cas particulier, nous prendrons l'exemple d'un système tel que He-He, avec $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V(r) = \text{vdW}$ (van der Waals). Dans ce cas, les fonctions de référence sont les fonctions de Ricatti-Bessel $u_l(k, r)$ et $v_l(k, r)$, soit les fonctions régulière et irrégulière associées au potentiel $\frac{l(l+1)}{r^2}$, tandis que $\psi(k, r)$ est associée à $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2} + \text{vdW}$. Du fait de la nature du potentiel de van der Waals, $V(r)$ explose plus rapidement que $\frac{l(l+1)}{r^2}$. Nous assumerons sans perte de généralité que $V(r) \sim \frac{\gamma}{r^n}$, avec $n > 2$. Une analyse WKB [95] permet de montrer que la fonction d'onde correspondante proche de l'origine se comporte comme

$$\psi^{\text{WKB}}(r) \underset{r \rightarrow 0, n > 2}{\simeq} \mathcal{C} \gamma^{-\frac{1}{4}} r^{\frac{n}{4}} e^{-\sqrt{\gamma} \frac{2}{n-2} \frac{1}{r^{\frac{n-2}{2}}}}, \quad (3.3.16)$$

\mathcal{C} étant une constante de normalisation dépendante de l .

Une telle fonction WKB est lisse, exponentiellement petite pour $r \sim 0$ et partout continue avec $\psi^{\text{WKB}}(0) = 0$. Cette fonction présente donc des propriétés similaires à la classe des fonctions infiniment dérivables négligeables en dehors d'un intervalle ou support borné. Voyons cela à travers un exemple : une fonction $f(x)$ définie sur \mathbb{R} par $f(x) = e^{-\frac{1}{d^2-x^2}}$ pour $|x| \leq d$, et 0 ailleurs, présente en effet un support compact \mathcal{K} qui est l'intervalle borné $[-d, d]$. De telles fonctions sont appréhendées par des distributions et ne peuvent en aucun cas être développées comme des séries de Taylor au voisinage des bornes $\pm d$. Sur la base de l'Equation (3.3.16), il apparaît évident que la fonction $\psi(k, r)$ a également la propriété de ne pas pouvoir être développée autour de $r = 0$. Ainsi, en aucun cas la fonction $\psi^{\text{WKB}}(r)$ pourra être reproduite par $u_l(r) = r^{l+1} + \dots$ ou par la moindre puissance autour de $r = 0$.

Dans la Figure 3.1, les fonctions ψ et u_l sont représentées et comparées entre elles afin de pointer les différences au voisinage de $r = 0$. Le potentiel HFD-B2 pour l'Hélium de Aziz *et al.* [5] a été utilisé en tant que potentiel de vdW. La même énergie que celle considérée dans [47] a été utilisée. La fonction ψ^{WKB} de l'Equation (3.3.16) est également représentée. En accord avec nos calculs, dans la région $r < r_{in}$, le HFD-B2 explose rapidement tel $\frac{\gamma}{r^n}$ avec $n = 8.849$ et $\gamma = 1.679 \times 10^6 \text{ Bohr}^{n-2}$; $r_{in} (= 4.84 \text{ Bohr})$ marque la position du point tournant au-delà de laquelle ψ^{WKB} n'est plus adaptée. $\psi(k, r)$ et $\psi^{\text{WKB}}(k, r)$ ont du mal à démarrer en comparaison avec u_l , illustrant le fait que la fonction d'onde $\psi(k, r)$ puisse être très différente de $u_l(k, r)$ au voisinage de $r = 0$. Par conséquent, $\mathcal{A}(k, a) = 0$: mathématiquement, $\psi(k, r)$ ne devrait plus être décrite par une équation de Lippmann-Schwinger inhomogène (Equation (3.3.1)) mais plutôt par une version homogène. Pour

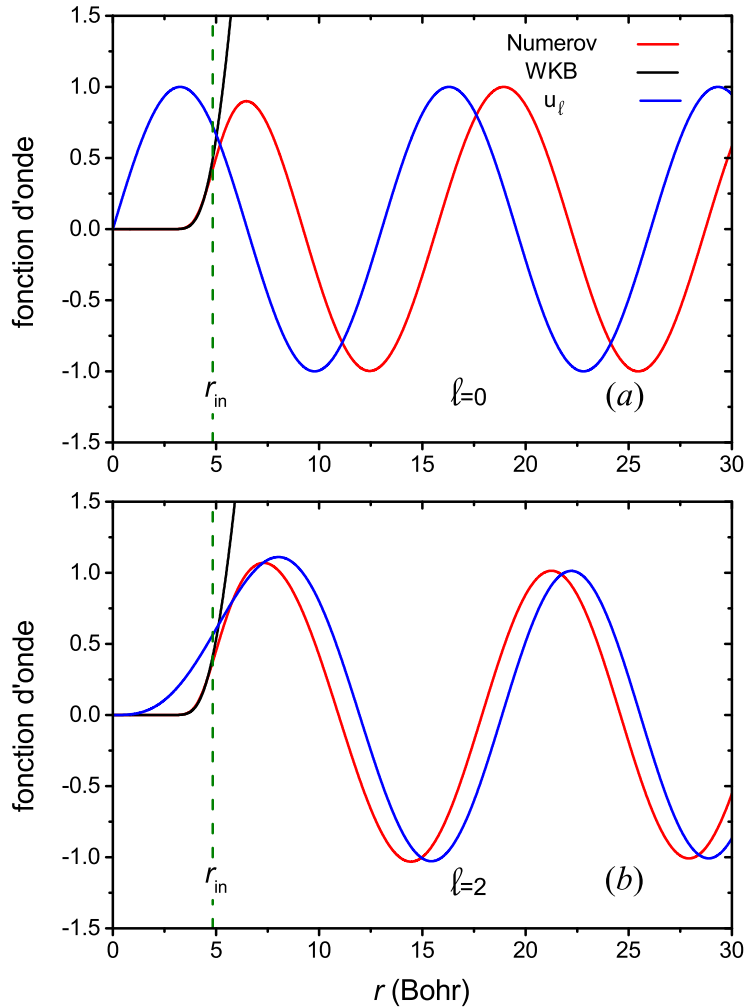


FIGURE 3.1 – Démarrage des fonctions d'onde en présence d'un potentiel van der Waals

La fonction d'onde du système construite via la méthode de Numerov (rouge) est comparée à la fonction de référence régulière u_l (bleu) et à la fonction approchée par WKB (noir), en particulier dans la zone $r \rightarrow 0$. Le potentiel de van der Waals considéré est le HFD-B2 de Aziz *et al.* [5]. Les fonctions WKB (noir) sont construites à l'aide de l'Equation (3.3.16), avec $n = 8.849$ et $\gamma = 1.679 \times 10^6 \text{ Bohr}^{n-2}$. Deux valeurs de l ont été testées : graphe (a) : $l = 0$; graphe (b) : $l = 2$. La fonction WKB épouse la courbe de la fonction d'onde au voisinage de 0. En revanche, ce comportement est très différent de celui de la fonction u_l .

construire une telle équation, il suffit de considérer l'Equation (3.3.1) avec $\mathcal{A}(k, a) = 0$.

Ainsi, il vient :

$$\psi(k, r) = \frac{f^{ref}(k, r)}{k} \int_0^r g^{ref}(k, r') V(r') \psi(k, r') dr' - \frac{g^{ref}(k, r)}{k} \int_0^r f^{ref}(k, r') V(r') \psi(k, r') dr'. \quad (3.3.17)$$

Bien que dans ce cas la division par $\mathcal{A}(k, a)$ ne soit plus possible, nous pouvons toujours définir l'Equation (3.3.6) avec

$$\begin{aligned} A(k, r) &= \frac{1}{k} \int_0^r g^{ref}(k, r') V^{ref}(r') \psi(k, r') dr' \\ B(k, r) &= -\frac{1}{k} \int_0^r f^{ref}(k, r') V^{ref}(r') \psi(k, r') dr'. \end{aligned} \quad (3.3.18)$$

Des discussions sur les équations de Lippmann-Schwinger homogène et inhomogène ont été menées par Gonzales *et al.* dans un traitement numérique restreint à une base sinus/cosinus [91]. Notons que la définition de $A(k, r)$ dans l'Equation (3.3.18) diffère de celle de l'Equation (3.3.7) : dans l'Equation (3.3.18) $A(k, r) \rightarrow 0$ pour $r \rightarrow 0$ tandis que dans l'Equation (3.3.7) $A(k, r) \rightarrow 1$. Malgré cette différence notable, nous pouvons toujours définir les équations pour l'amplitude et la phase de manière identique. En effet, bien que C tende vers 0 pour $r \rightarrow 0$, la définition de $\cos \delta$ et $\sin \delta$ est toujours valable puisque $u_l(k, r) \psi(k, r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{l+1} \psi(k, r)$, une quantité allant bien plus vite vers zéro que $v_l(k, r) \psi(k, r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{-l} \psi(k, r)$. La propriété $C \rightarrow 0$ n'est d'ailleurs pas un problème pour définir $\tan \delta$, l'amplitude disparaissant du rapport $\frac{W(\psi, f^{ref})}{W(\psi, g^{ref})}$ (voir Equation (3.3.13)).

Ainsi, aucun problème particulier ne vient mettre en cause notre démarche pour définir C et δ même dans le cas $\mathcal{A}(k, a) = 0$. Notons cependant que la normalisation de la fonction d'onde, au sens de l'équation de Lippmann-Schwinger, ne peut se faire que par le biais de l'Equation inhomogène (3.3.1). Numériquement, poursuivre une telle normalisation dans le cas $\mathcal{A}(k, a) = 0$ impliquerait de récupérer une solution de Volterra $\psi(k, r) = \frac{\Psi(k, a, r)}{\mathcal{A}(k, a)}$ dont le coefficient de normalisation tendrait vers l'infini. Dans ce cas, il faudra donc préférer en pratique normaliser ψ en imposant une amplitude unitaire asymptotiquement lorsque cela sera possible. En aucun cas l'étape de normalisation ne pourra être réalisée par le biais de l'Equation homogène (3.3.17).

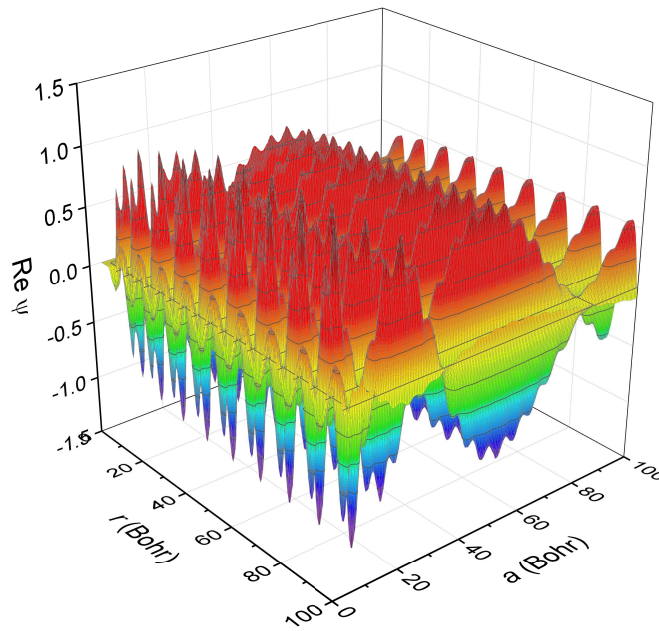


FIGURE 3.2 – $\text{Re}\psi(k, a, r)$ en fonction de r et a d'un potentiel de portée infinie

Les distances r et a sont exprimées en Bohr. Le potentiel effectif U^{eff} est composé de trois termes : (i) vdW, (ii) $\frac{2\eta k}{r}$, (iii) $\frac{l(l+1)}{r^2}$. La répartition est faite telle que $V = (i) + (ii)$, $V^{ref} = (iii)$. Par vdW, il faut comprendre une interaction de faible portée de type van der Waals; le potentiel en question est le HFD-B2 de Aziz *et al.* [5]. L'espèce est $^4\text{He}-^4\text{He}$; $E = 10.0633$ K; $k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$; $\eta = -3.781938$; $l = 0$. Les autres paramètres sont identiques à ceux imposés par Hurly *et al.* [45]. La partie $r \leq 3$ Bohr n'est pas représentée, les valeurs en ordonnée étant trop élevées.

3.3.4 – Résultats et discussions

La Figure 3.2 représente la partie réelle de la fonction d'onde, solution de l'équation de Lippmann-Schwinger complexe paramétrique, en fonction de r et du paramètre a (en Bohr). Le potentiel effectif est $U^{eff} = V_{sr} + \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$, le potentiel de référence est $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$. Le potentiel d'interaction est évident puisque $V = U^{eff} - V^{ref}$. Le potentiel noté V_{sr} est un potentiel de courte portée ("sr" pour short range). Le potentiel en question est le HFD-B2 de Aziz *et al.* [5] pour l'interaction He-He. Le potentiel de Coulomb est noté $\frac{2\eta k}{r}$ avec $\eta < 0$. Cette notation a été adoptée en référence à Abramowitz et Stegun [41]. η est un paramètre sans dimension nous assurant que les unités du potentiel soient Bohr⁻². La fonction d'onde $\psi(k, a, r)$ est assujettie à des conditions limites imposées en $r = a$ et, par conséquent, sa représentation graphique prend d'ores et déjà en compte le bon coefficient de normalisation. Ce coefficient est complexe : les parties réelle et imaginaire de $\psi(k, a, r)$ sont donc proportionnelles entre elles, d'où le fait que seule la partie réelle soit représentée dans la Figure 3.2. Etant donné qu'il existe autant d'équation de Lippmann-Schwinger qu'il existe de position a , la diagonale $\psi(k, a, a)$ montre les variations des conditions limites imposées à la fonction d'onde en $r = a$. L'espèce considérée ici est ⁴He-⁴He; les paramètres sont $E = 10.0633$ K (valeur identique à celle utilisée dans [46]); $k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$; $\eta = -3.781938$.

La Figure 3.3 représente la partie réelle de la fonction d'onde en fonction de r et du paramètre a (en Bohr) pour un potentiel effectif $U^{eff} = V_{sr} + \frac{l(l+1)}{r^2}$; $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$. L'amplitude constante asymptotiquement transcende avec celle observée dans la Figure 3.2. Cette constance est la marque d'un potentiel de courte portée où la phase cesse de s'accumuler asymptotiquement, contrairement à la Figure 3.2 où le potentiel Coulombien était bien présent.

La Figure 3.4 montre la fonction $\text{Re} \psi(k, a, a)$ en fonction de a (en Bohr) pour les deux situations envisagées dans les Figures 3.2 et 3.3. $\psi(k, a, a)$ correspond aux différentes conditions limites pouvant être imposées à la fonction d'onde selon la position $r = a$ où elles sont appliquées. Ainsi, en cette position, il vient :

$$\psi(k, a, a) = u_l(k, a) + \omega(k, a) [v_l(k, a) + i u_l(k, a)], \quad (3.3.19)$$

le potentiel de référence étant le potentiel centrifuge dans les situations envisagées pour les Figures 3.2 et 3.3. Comme nous l'avons vu précédemment, deux possibilités peuvent

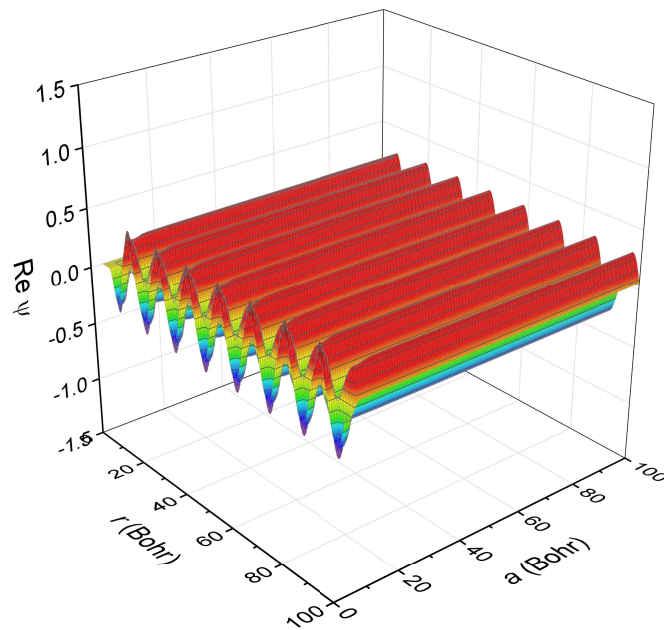


FIGURE 3.3 – $\text{Re}\psi(k, a, r)$ en fonction de r et a d'un potentiel de courte portée

Figure identique à la Figure 3.2 mais pour un potentiel effectif U^{eff} composé uniquement de (i) vdW et (ii) $\frac{l(l+1)}{r^2}$. La répartition est telle que $V = (i)$, $V^{ref} = (ii)$. Contrairement à la Figure 3.2, l'amplitude asymptotique tend rapidement à être indépendante du paramètre a . Les paramètres utilisés sont identiques à ceux de la Figure 3.2.

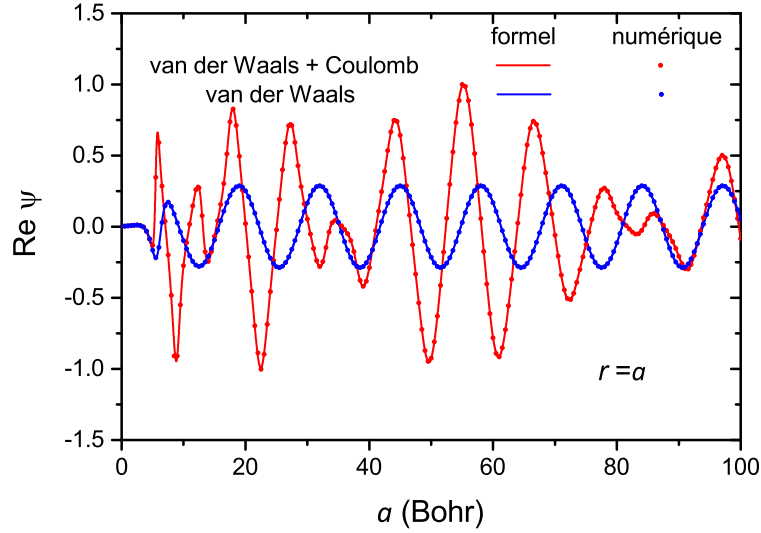


FIGURE 3.4 – Visualisation des condition limites $\text{Re } \psi(k, a, a)$ en fonction de a

Les systèmes sont identiques à ceux des Figures 3.2 et 3.3 : $V = v dW + \frac{2\eta k}{r}$ (grandes amplitudes d'oscillation); $V = v dW$ (faibles amplitudes d'oscillation). $\omega(k, a)$ a été calculé de manière formelle ($\omega(k, a) = e^{i\delta(k, a)} \sin \delta(k, a)$; courbes) et numériquement ($\omega(k, a) = -\frac{1}{k} \int_0^a u_l(k, r') V(r') \psi(k, a, r') dr'$; symboles).

être envisagées pour déterminer $\omega(k, a)$:

— formellement, grâce à l'expression :

$$\omega(k, a) = e^{i\delta(k, a)} \sin \delta(k, a); \quad (3.3.20)$$

— numériquement, en intégrant l'expression :

$$\omega(k, a) = -\frac{1}{k} \int_0^a u_l(k, r') V(r') \psi(k, a, r') dr'. \quad (3.3.21)$$

Les deux options aboutissent au même résultat, comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.4.

Etant donné le caractère très général de notre approche, le Tableau 3.1 s'avère très utile pour nous guider dans les différentes situations désormais envisageables. Sept cas sont examinés selon la forme du potentiel effectif $U^{eff} = V + V^{ref}$ et la répartition dans les différents termes : un potentiel de courte portée $V_{sr}(r)$ tel que le potentiel de van der Waals pour l'Hélium de Aziz *et al.* [5] (ligne 1); une combinaison de V_{sr} et d'un potentiel Coulombien (ligne 3); une interaction coulombienne (lignes 4-7); également, un potentiel centrifuge seul (ligne 2). Plusieurs situations sont envisageables selon la répartition

Tableau 3.1 – Phases asymptotiques en excès et de référence exprimées selon la forme du potentiel effectif V^{ref}

La colonne f^{ref} , g^{ref} répertorie les fonctions régulière et irrégulières de référence employées. Ces fonctions sont solutions de l'Hamiltonien H^{ref} en absence de potentiel d'interaction. La colonne ψ donne la fonction d'onde régulière de l'Hamiltonien complet H . Les fonctions en question sont réelles, soit analytiques, soit construites numériquement ("Nb" signifie Numerov-built, fonction construite via la méthode de Numerov). $\sigma_{l,\eta} = \arg \Gamma(l + 1 + i\eta)$. A la ligne 7, par η nous comprenons $\eta_1 + \eta_2$. L'usage de δ^{tot} est réservé aux situations où la phase n'est pas analytique, le potentiel $V_{sr}(r)$ émanant de données purement numériques; $\delta^{tot} = \delta^{ref} + \delta$.

	potentiels		fonctions		phases asymptotiques	
	V^{ref}	V	f^{ref}, g^{ref}	ψ	δ^{ref}	δ
1	$\frac{l(l+1)}{r^2}$	$V_{sr}(r)$	u_l, v_l	Nb	$-\frac{l\pi}{2}$	$\delta^{tot}(k) + \frac{l\pi}{2}$
2	0	$\frac{l(l+1)}{r^2}$	u_0, v_0	u_l	0	$-\frac{l\pi}{2}$
3	$\frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$	$V_{sr}(r)$	$F_{l,\eta}, G_{l,\eta}$	Nb	$-\eta \ln(2kr) + \sigma_{l,\eta} - \frac{l\pi}{2}$	$\delta^{tot}(k, r) + \eta \ln(2kr) - \sigma_{l,\eta} + \frac{l\pi}{2}$
4	$\frac{2\eta k}{r}$	$\frac{l(l+1)}{r^2}$	$F_{0,\eta}, G_{0,\eta}$	$F_{l,\eta}$	$-\eta \ln(2kr) + \sigma_{0,\eta}$	$\sigma_{l,\eta} - \frac{l\pi}{2} - \sigma_{0,\eta}$
5	$\frac{l(l+1)}{r^2}$	$\frac{2\eta k}{r}$	u_l, v_l	$F_{l,\eta}$	$-\frac{l\pi}{2}$	$-\eta \ln(2kr) + \sigma_{l,\eta}$
6	0	$\frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$	u_0, v_0	$F_{l,\eta}$	0	$-\eta \ln(2kr) + \sigma_{l,\eta} - \frac{l\pi}{2}$
7	$\frac{2\eta_2 k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$	$\frac{2\eta_1 k}{r}$	$F_{l,\eta_2}, G_{l,\eta_2}$	$F_{l,\eta}$	$-\eta_2 \ln(2kr) + \sigma_{l,\eta_2} - \frac{l\pi}{2}$	$-\eta_1 \ln(2kr) + \sigma_{l,\eta} - \sigma_{l,\eta_2}$

$U^{eff} = V + V^{ref}$. Par exemple, dans le cas d'une interaction Coulombienne, le potentiel centrifuge $\frac{l(l+1)}{r^2}$ peut être attribué soit à V (lignes 4 et 6), soit à V^{ref} (lignes 5 et 7). De même, le potentiel $\frac{2\eta k}{r}$ peut être attribué soit à V (lignes 5 et 6), soit à V^{ref} (ligne 4). La situation particulière où le potentiel $\frac{2\eta k}{r}$ est découpé en deux parties $\frac{2\eta_1 k}{r}$ et $\frac{2\eta_2 k}{r}$ avec $\eta = \eta_1 + \eta_2$ est également présentée à la ligne 7. La colonne "fonctions" répertorie, dans l'ordre, les fonctions de références f^{ref} et g^{ref} , solutions de l'Hamiltonien H^{ref} sans V , et ψ , la solution régulière de l'Hamiltonien complet H . Examinons attentivement les résultats des lignes 2 et 6. Dans ces deux cas, aucun potentiel de référence n'est consigné ($V^{ref} = 0$). Par conséquent, les fonctions de référence ne sont autres que les ondes s u_0 et v_0 , les fonctions Ricatti-Bessel d'ordre 0. Au contraire, à la ligne 4, le potentiel de référence est le potentiel Coulombien seul. Ainsi, les solutions régulière et irrégulière en absence d'interaction sont les fonctions de Coulomb d'ordre 0 $F_{0,\eta}$ et $G_{0,\eta}$ [41]. Ce sont donc ces fonctions qu'il faudra utiliser dans l'équation de Lippmann-Schwinger (3.2.9).

La Figure 3.5 montre la phase en excès $\delta(k, r)$ en fonction de r (en Bohr), calculée via l'intégration de l'Equation (3.3.14), pour un potentiel effectif $U^{eff} = V_{sr} + \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$. De même que pour les Figures 3.2 et 3.3, le potentiel interatomique V_{sr} utilisé est le HFD-B2 pour He-He de Aziz *et al.* [5]. La répartition des différents termes du potentiel effectif s'est opérée de deux manières : (1) $V = V_{sr} + \frac{2\eta k}{r}$, $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$; (2) $V = V_{sr}$, $V^{ref} = \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$. Une comparaison est proposée entre la quantité $\Delta\delta = \delta^{(1)} - \delta^{(2)}$ et la phase asymptotique $-\eta \ln(2kr) + \Gamma(l+1+i\eta)$ [41] afin de souligner les remarquables performances de notre procédure. La situation (2), prise avec $\eta = 0$, soit en absence de potentiel Coulombien, est également représentée. Dans cette situation, le potentiel d'interaction reste le potentiel de courte portée V_{sr} . Pourtant, $\delta^{(2)}(\eta \neq 0)$ diffère de $\delta^{(2)}(\eta = 0)$: cette comparaison directe permet de mettre en évidence un terme de couplage entre les potentiels. Autrement dit, la phase en excès δ ne peut pas être associée au potentiel V seul : δ résulte de la différence de phase en présence et en absence de potentiel d'interaction. Mathématiquement, cette observation pourrait se traduire par l'inégalité $\delta[U^{eff}] - \delta[V^{ref}] \neq \delta[U^{eff} - V^{ref}]$. Enfin, un point remarquable de la Figure 3.5 : la seule présence d'un terme de portée infinie est suffisante pour que la phase ne converge plus vers une valeur fixe asymptotiquement.

La Figure 3.6 montre $\delta(k, r)$ en fonction de r (en Bohr), pour un potentiel effectif $U^{eff} = \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$. La répartition est telle que $V^{ref} = \frac{2\eta k}{r}$; $V = \frac{l(l+1)}{r^2}$. La répartition suggère d'ores et déjà que la phase tende vers une phase constante, le potentiel de courte portée étant injecté dans V . Cette tendance est confirmée par les courbes de la Figure 3.6

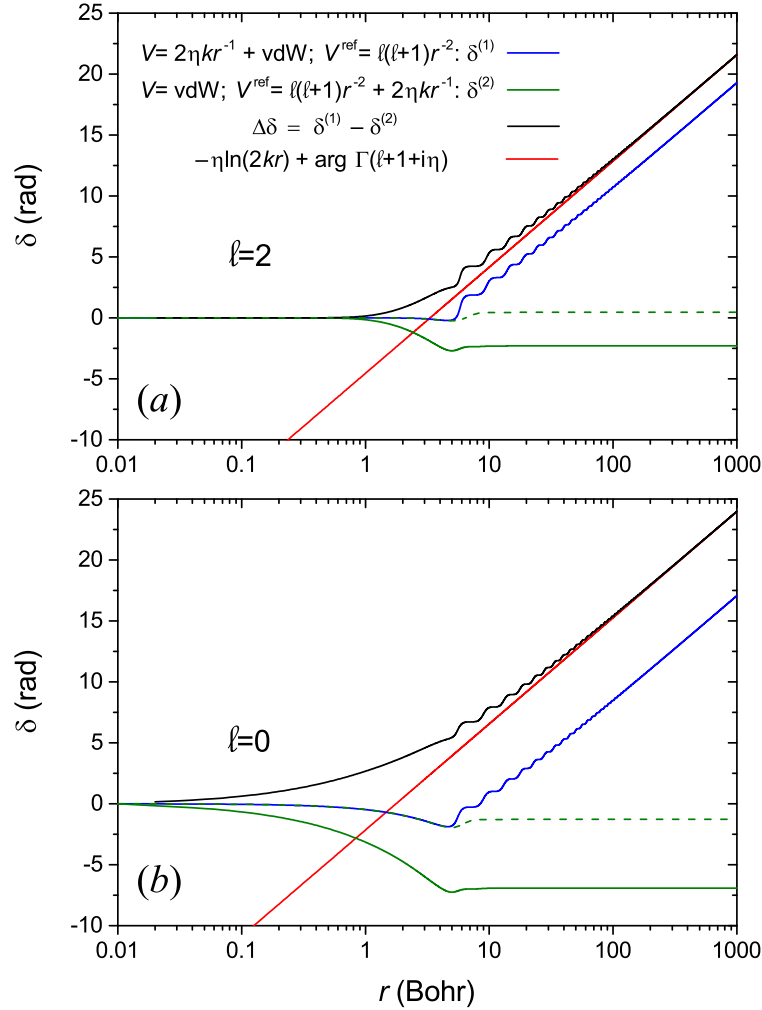


FIGURE 3.5 – Phase en excès $\delta(k, r)$ en fonction de r pour le système $U^{eff} = vdW + \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$ vdW désigne le HFD-B2 de Aziz *et al.* [5] pour He–He. La répartition est telle que : (1) $V = vdW + \frac{2\eta k}{r}$, $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ (courbe bleue); (2) $V = vdW$, $V^{ref} = \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$ (courbe verte, voir aussi ligne 3 du Tableau 3.1). Le graphe présente également la différence $\Delta\delta = \delta^{(1)} - \delta^{(2)}$ (courbe noire) qui peut être directement comparée à la phase asymptotique théorique $-\eta \ln(2kr) + \Gamma((l+1+i\eta))$ (courbe rouge). Une comparaison entre $\delta^{(2)}$ et $\delta^{(2')}$, où $(2')$ désigne le cas $\eta = 0$, permet de mettre en évidence un terme de couplage. Ce couplage est explicité dans le corps du texte. $\delta^{(2')}$ est représenté par la courbe verte en pointillés, voir aussi la ligne 1 du Tableau 3.1. Les paramètres pour E et η sont les mêmes que dans la Figure 3.2. Graphe (a) $l = 2$; graphe (b) $l = 0$.

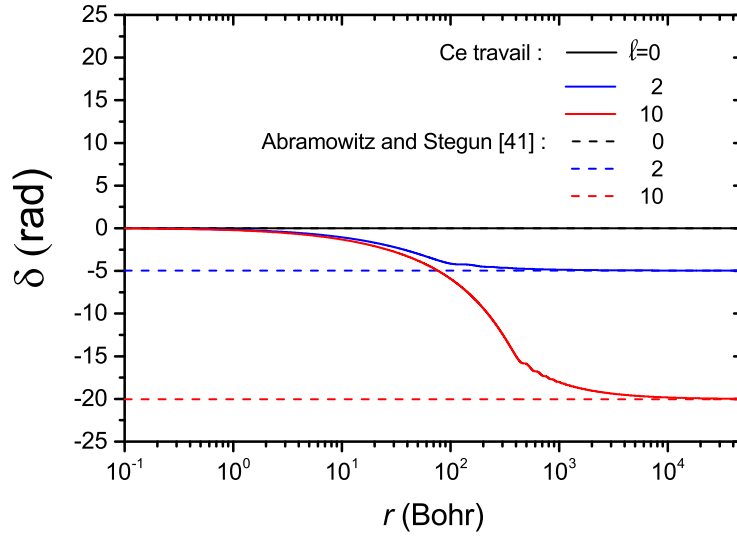


FIGURE 3.6 – Phase en excès $\delta(k, r)$ en fonction de r pour le système $U^{eff} = \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$

Le graphe permet d'apprécier visuellement la convergence de la phase en fonction de r (exprimé en Bohr) vers une phase constante. Dans ces conditions, la répartition ne peut être que $V^{ref} = \frac{2\eta k}{r}$ et $V = \frac{l(l+1)}{r^2}$. Trois courbes sont représentées pour trois valeurs de l (0, 2 et 10). Les valeurs asymptotiques de la phase sont prédites théoriquement par l'expression $\delta(k) = \arg\Gamma(l+1+i\eta) - \arg\Gamma(1+i\eta) - \frac{l\pi}{2}$, une expression que l'on peut déduire du livre Abramowitz et Stegun [41]. Les valeurs de $\delta(k)$ sont donc 0, -4.96016 et -20.02931 respectivement pour les courbes $l = 0$ (noir), 2 (bleu) et 10 (rouge). Le cas traité est répertorié dans le Tableau 3.1 à la ligne 4. Les paramètres sont : $\mu = 9.1 \times 10^{-31}$ kg; $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = 116$ K (=9.99481 meV); $k = 0.4821$ Bohr $^{-1}$; $\eta = -378.1938$.

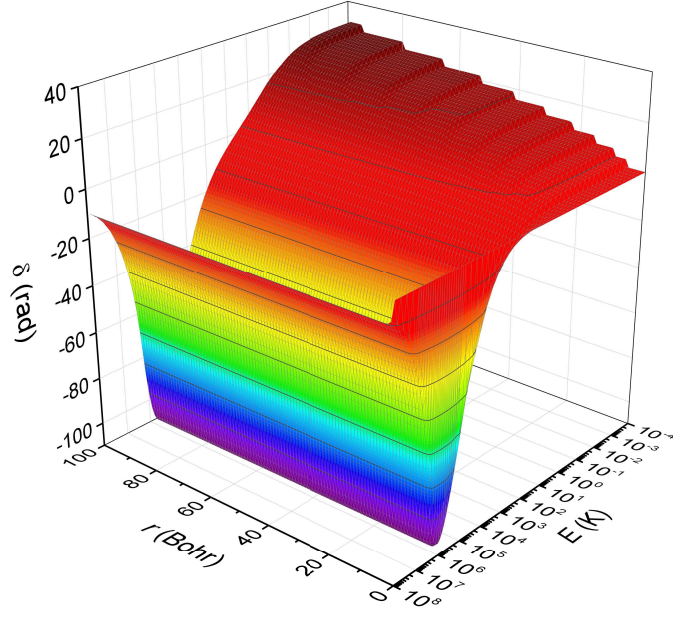


FIGURE 3.7 – Représentation 3D de la phase absolue $\delta(k(E), r)$ en fonction de E et r

L'énergie et la distance r sont exprimées respectivement en Kelvin et en Bohr. Le potentiel effectif est $U^{eff} = V^{ref} + V$ avec $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = V_{sr} + \frac{2\eta k}{r}$, V_{sr} étant le HFD-B(He) de Aziz, McCourt et Wong [6]; $\eta k = -6.5116 \text{ Bohr}^{-1}$. Le caractère absolu de la phase construite par le biais de l'Equation (3.1.1) permet de tracer une surface lisse et continue. Le graphe est obtenu pour l'onde $l = 0$.

et les prédictions de la ligne 4 du Tableau 3.1. Trois valeurs de l sont étudiées. Ainsi, les phases asymptotiques sont égales à $\arg \Gamma(l + 1 + i\eta) - \arg \Gamma(1 + i\eta) - \frac{l\pi}{2}$, soit 0, -4.96016 et -20.02931 pour $l = 0, 2$ et 10 , respectivement.

Techniquement, nous pouvons noter que pour les paramètres que nous avons choisis, il est nécessaire de corriger la fonction Γ complexe au-delà de $l = 4$. Les sauts de phase de 2π apparaissent à cause de la définition de la fonction $\Gamma(l + 1 + i\eta)$ dans l'intervalle $[-\pi, \pi]$ dans les bibliothèques standards. Ces discontinuités n'ont rien à voir avec le concept de phase absolue ou relative auquel nous avons pu être confronté et peuvent être corrigées numériquement sans difficulté.

La Figure 3.7 représente la phase absolue $\delta(k(E), r)$ en fonction de E ($= \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$) et r pour un potentiel effectif $U^{eff} = V_{sr} + \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$. La répartition est : $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$; $V = V_{sr} + \frac{2\eta k}{r}$. Afin de diversifier les données et les origines des potentiels mis en jeu, le potentiel V_{sr} est ici le HFD-B(He) de Aziz, McCourt et Wong [6] pour Hélium. La surface lisse et continue observée dans la Figure 3.7 pour tous E et r illustre parfaitement la capacité de notre approche à fournir des phases absolues. Ici, le choix arbitraire $l = 0$ caractérisant les ondes

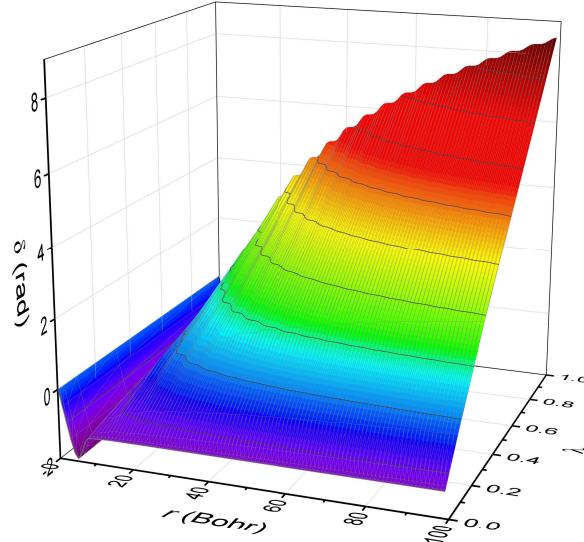


FIGURE 3.8 – Représentation 3D de la phase absolue $\delta(k, r)$ en fonction de r et λ pour un potentiel effectif $U^{eff} = V_{sr} + \lambda \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$

La répartition est telle que $V = V_{sr} + \lambda \frac{2\eta k}{r}$; V_{sr} étant le HFD-B(He) de Aziz *et al.* [6]; $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$; $l = 0$; $\eta k = -6.5116 \text{ Bohr}^{-1}$. De même que pour la Figure 3.7, la phase est continue en tous points. Nous pouvons vérifier que pour $\lambda = 0$ la phase converge vers une valeur fixe. En revanche, pour $\lambda \neq 0$, la phase $\delta(k, r)$ continue à s'accumuler au fur et à mesure que la distance r s'accroît, d'autant plus pour λ grand.

s a été adopté mais d'autres valeurs de l fourniraient des résultats similaires. Un large domaine d'énergie est couvert allant de 10^{-4} à 10^8 Kelvin.

La Figure 3.8 représente $\delta(k, r)$ en fonction de r et λ , ce dernier étant un paramètre permettant de réguler la force du potentiel d'interaction Coulombien qui sera noté $V = \lambda \frac{2\eta k}{r}$. Ainsi, λ varie de 0 à 1. Le potentiel effectif est $U^{eff} = V_{sr} + \lambda \frac{2\eta k}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$. Les paramètres sont $l = 0$; $k = 0.4806 \text{ Bohr}^{-1}$; $\eta k = -6.5116 \text{ Bohr}^{-1}$. La surface obtenue est lisse et continue quelles que soient les valeurs de λ et r . Dans le cas particulier $\lambda = 0$, l'interaction Coulombienne est éteinte et la phase est libre de converger vers une constante. Lorsque $\lambda \neq 0$, la fonction $\delta(k, r)$ continue de varier en fonction de r , la phase s'accumulant progressivement.

3.4 - La phase de Milne et la phase irrégulière $\delta_{irr}(k, r)$

Il existe une infinité de couples amplitude-phase permettant de reproduire la fonction d'onde ψ . En effet, quelles que soient les variations de la phase, il est toujours possible d'imaginer que l'amplitude puisse s'ajuster en tous points r de manière à générer à nouveau ψ . Dans ce qui suit, nous utiliserons diverses grandeurs pour la phase relatives à différents formalismes, à savoir, la phase de Milne $S(k, r)$ associée à ψ , la phase de Milne $\theta(k, r)$ associé à f^{ref} et g^{ref} , et la phase en excès $\delta(k, r)$. Pour des potentiels de courte portée (voir Chapitre 1), les phases $S(k, r) - \theta(k, r)$ et $\delta(k, r)$ convergent vers la même limite asymptotiquement, à savoir, une phase constante $\delta(k)$. En revanche, pour de faibles valeurs de r , les deux quantités ne sont pas égales, un résultat déjà souligné par Rawitscher [96]. La convergence de $\delta(k, r)$ vers $S(k, r) - \theta(k, r)$ pour des potentiels de portée infinie étant plus difficile que pour des potentiels de courte portée, ces difficultés ne pourront être qu'accrues pour des potentiels persistants.

3.4.1 – Le formalisme de Milne

Afin de saisir clairement les différences entre les divers formalismes, décrivons le contexte mathématique dans lequel s'inscrit la phase de Milne. La notion de phase de Milne émane de la définition d'une fonction d'onde complexe exprimée sous la forme polaire $\Psi(k, r) = R(k, r) e^{iS(k, r)}$, où R et S sont des fonctions réelles. La fonction d'onde $\Psi(k, r)$ est solution de l'équation de Schrödinger radiale

$$-\frac{\partial^2 \Psi(k, r)}{\partial r^2} + U^{eff}(r) \Psi(k, r) = k^2 \Psi(k, r), \quad (3.4.1)$$

où U^{eff} est le potentiel effectif et $U^{eff} = V^{ref} + V$; V^{ref} et V sont respectivement les potentiels de référence et d'interaction.

Injectant l'expression de $\Psi(k, r)$ dans l'Equation (3.4.1) et après séparation des parties réelle et imaginaire, il vient :

$$-\frac{R''}{R} + S'^2 + (U^{eff} - k^2) = 0, \quad (3.4.2)$$

et

$$2R'S' + RS'' = 0. \quad (3.4.3)$$

Ces deux équations sont bien connues au sein de la littérature scientifique sous les appellations d'équations de Hamilton-Jacobi (HJ) et de continuité. D'ailleurs, l'Equation (3.4.3) peut se mettre sous la forme $R^2 S' = cste$. Notons que cette constante peut être explicitée sans tarder en calculant le Wronskien des parties imaginaire et réelle de Ψ , celles-ci n'étant rien d'autre que les fonctions régulière et irrégulière. En effet, l'équation de Schrödinger étant linéaire, les parties réelle et imaginaire de Ψ sont également solutions de l'Equation (3.4.1). Par commodité, nous avons choisi de définir des fonctions régulière et irrégulière allant comme un sinus et un cosinus respectivement. Ce choix est motivé par le souci de cohérence avec la forme traditionnelle de ψ dans le cadre de la théorie de diffusion. Ainsi,

$$\begin{aligned} W(R\sin S, R\cos S) &= W(\psi, \psi_{irr}) \\ &= -R^2 S'. \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

Par commodité, ce Wronskien sera dorénavant noté sous la forme compacte W . La méthode généralement utilisée pour déterminer le couple amplitude-phase $(R(k, r), S(k, r))$ est alors d'injecter $S' = -\frac{W}{R^2}$ dans l'Equation (3.4.2). Ainsi,

$$R'' - \frac{W^2}{R^3} + (k^2 - U^{eff})R = 0 \quad (3.4.5)$$

définit l'équation différentielle non-linéaire à résoudre pour déterminer l'amplitude $R(k, r)$. Une fois $R(k, r)$ déterminée, la suite de la procédure consiste à intégrer S' afin de récupérer la phase.

Au vu des équations qui régissent les variations de R et S , il apparaît évident que la difficulté majeure réside dans la résolution de l'Equation différentielle non-linéaire (3.4.5). Cependant, l'avantage certain d'une telle formulation est que la phase $S(k, r)$ qui en découle est construite telle qu'elle soit absolue. La phase de Milne et la phase $\delta(k, r)$ sont donc censées être deux méthodes équivalentes mais apportant des réponses différentes. Les différences entre S et δ soulignées dans [96] étaient donc attendues compte tenu du fait que chaque couple amplitude-phase obéit à des équations différentes, respectivement, les Equations (3.4.2) et (3.4.3) d'un côté, Equation (3.3.12) de l'autre. Ce sont ces différences qui nous ont largement inspiré l'idée d'utiliser la fonction phase irrégulière. De plus, en illustrant les différences entre $S(k, r)$ et $\delta(k, r)$, Rawitscher [96] a observé que $\delta(k, r)$ oscillait en fonction de r autour de $S(k, r) - \theta(k, r)$ sous la forme de "marches d'es-

calier". Nous nous sommes alors légitimement posé la question si il ne pourrait pas exister une autre quantité présentant les mêmes "escaliers" mais dont les marches seraient décalées : les creux pourraient être compensés par des bosses et inversement, à la manière de deux fonctions sinusoïdales déphasées de π . Une telle fonction existe bel et bien et n'est autre que la phase irrégulière $\delta_{irr}(k, r)$.

3.4.2 – Définition de la phase irrégulière

Soit une équation du type Volterra adaptée à la fonction irrégulière. L'équation de Volterra irrégulière en question est supposée présenter les mêmes caractéristiques que son homologue régulière. Sa définition en termes d'intégrales ne peut toutefois pas être établie sans définir au préalable l'équation de Lippmann-Schwinger irrégulière complexe adéquate. Cette étape sera franchie au cours du paragraphe suivant. Pour l'heure, nous supposerons que les Equations (3.3.6) et (3.3.9) peuvent être complétées par les relations analogues :

$$\Psi_{irr}(k, r) = A_{irr}(k, r) f^{ref}(k, r) + B_{irr}(k, r) g^{ref}(k, r) \quad (3.4.6)$$

et

$$\Psi'_{irr}(k, r) = A_{irr}(k, r) \left(f^{ref}(k, r) \right)' + B_{irr}(k, r) \left(g^{ref}(k, r) \right)', \quad (3.4.7)$$

l'indice *irr* permettant désormais d'identifier les grandeurs relatives à la fonction d'onde irrégulière.

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le formalisme de Milne, nous avons choisi de définir les fonctions régulières et irrégulières comme des fonctions allant comme un sinus et un cosinus respectivement. Injectant les notations de f^{ref} et g^{ref} dans le formalisme de Milne dans l'Equation (3.3.6), il vient $\psi = CM \sin(\theta + \delta)$. Par un jeu d'écriture similaire, nous pourrions définir ψ_{irr} tel que $\psi_{irr} = C_{irr}M \cos(\theta + \delta_{irr})$, d'où

$$A_{irr}(k, r) = -C_{irr}(k, r) \sin \delta_{irr}(k, r), \quad (3.4.8)$$

et

$$B_{irr}(k, r) = C_{irr}(k, r) \cos \delta_{irr}(k, r). \quad (3.4.9)$$

Ainsi, il est intéressant de noter que le Wronskien W évoqué précédemment pourra ici s'écrire :

$$W = W_{fg} C_{irr} \cos(\delta - \delta_{irr}), \quad (3.4.10)$$

avec $W_{fg} = f^{ref} (g^{ref})' - (f^{ref})' g^{ref}$, ' étant la dérivée par rapport à r . De même que précédemment, nous admettrons couramment $W_{fg} = -k$.

En suivant méthodiquement la démarche présentée plus tôt et pour ne pas surcharger exagérément ce paragraphe d'étapes triviales, nous pouvons aisément vérifier les différentes expressions clés :

$$\tan \delta_{irr}^{ref} = -\frac{A_{irr}}{B_{irr}} = \frac{W(g^{ref}, \psi_{irr})}{W(f^{ref}, \psi_{irr})}, \quad (3.4.11)$$

et, après dérivation,

$$\delta'_{irr}(k, r) = -\frac{kV(r)\psi_{irr}^2(k, r)}{W^2(f^{ref}, \psi_{irr}) + W^2(g^{ref}, \psi_{irr})}. \quad (3.4.12)$$

Le Wronskien $W_{fg} = -k$ a ici été utilisé. Notons que les équations relatives à la log-derivative method (ld), Equations (3.3.13) et (3.4.11), sont fortement similaires. Les fonctions $\tan \delta$ et $\tan \delta_{irr}$ sont ainsi toujours définies puisqu'il est impossible que le dénominateur des Equations (3.3.13) et (3.4.11) s'annule : ψ et ψ_{irr} ne pourront jamais être égales respectivement à g^{ref} et f^{ref} , à l'exception de pôles locaux correspondant aux positions où δ et $\delta_{irr} = \pm \frac{\pi}{2}$.

La Figure 3.9 permet de comparer la phase calculée à partir de la forme intégrale de l'Equation (3.3.14) avec la phase de Milne. Le potentiel utilisé est similaire à celui considéré par Rawitscher [96]; le système est décomposé tel que $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ ($l = 3$) et $V = \frac{10}{r^3}$. Les deux quantités ne pouvant pas se comparer directement, la quantité tracée n'est pas $S(k, r)$ mais $S(k, r) - \theta(k, r)$ où θ est la phase de Milne des fonctions de référence f^{ref} et g^{ref} . Remarquons les variations de $\delta(k, r)$ qui apparaissent sous forme d'escaliers, la fonction $\delta(k, r)$ oscillant autour de la fonction $S(k, r) - \theta(k, r)$. Les deux quantités sont égales lorsque $\delta'(k, r)$ est maximum ou minimum, le minimum étant ici assuré par l'annulation de ψ . La phase irrégulière $\delta_{irr}(k, r)$ s'insère parfaitement en opposition de phase vis-à-vis de $\delta(k, r)$.

Les Equations (3.3.14) et (3.4.12) sont très ressemblantes puisque la seule différence apparente provient de la dénomination irr . L'un des avantages évidents est le fait que la

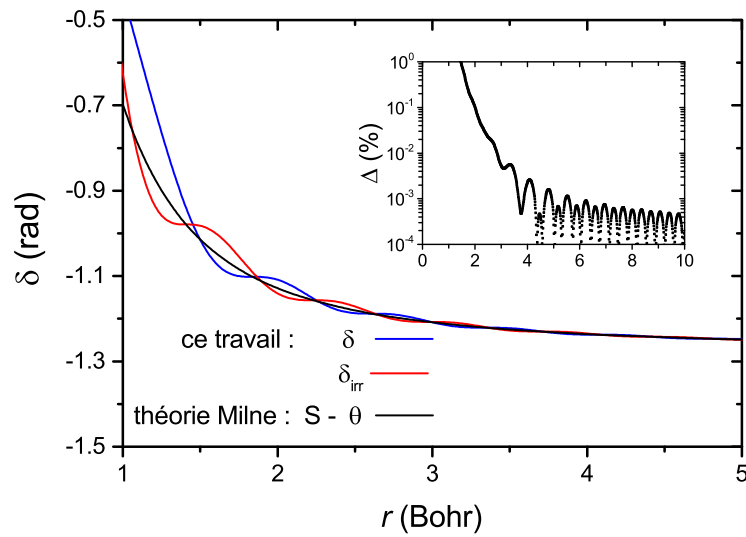


FIGURE 3.9 – Comparaison des phases δ et δ_{irr} avec la phase de Milne pour un potentiel d'interaction de décroissance en $\frac{1}{r^3}$

La phase régulière $\delta(k, r)$ (courbe bleue) et la phase de Milne $S(k, r) - \theta(k, r)$ (courbe noire) sont calculées en utilisant les Equations (3.4.2), (3.4.3) et (3.3.14). Le potentiel considéré est similaire à celui utilisé par Rawitscher [96]; ici le système est réparti tel que $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = \frac{10}{r^3}$. Les paramètres sont $E = 10 \text{ u.a.}$; $l = 3$; $\hbar = \mu = 1 \text{ u.a.}$ La phase irrégulière $\delta_{irr}(k, r)$ est également représentée. L'erreur relative $\Delta(\%)$ de la phase régulière vis-à-vis de la phase de Milne est représentée dans l'encart.

définition de $\delta'_{irr}(k, r)$ (mais aussi de $\delta'(k, r)$) ne dépend pas de la façon de normaliser la fonction d'onde. Cependant, une différence notable peut être soulevée une fois que l'on intègre les Equations (3.3.14) et (3.4.12) et que l'on souhaite déterminer les phases pour $r \rightarrow 0$. En ce qui concerne δ , la régularité des fonctions ψ et f^{ref} implique qu'aucun décalage de phase ne sera injecté au départ de la fonction d'onde. Ainsi, il est admis qu'il n'y a pas de phase à ajouter au départ; autrement dit $\delta(k, r \rightarrow 0) = 0$. En revanche, en ce qui concerne la fonction d'onde irrégulière, $\delta_{irr}(k, r \rightarrow 0) = 0$ n'est pas assuré : le déphasage entre ψ_{irr} et g^{ref} n'est pas nul initialement.

Comment déterminer $\delta_{irr}(k, r \rightarrow 0)$? L'idée est de considérer l'Equation (3.4.11) dans la limite $r \rightarrow 0$. Une telle approche permet en effet de déterminer la valeur exacte de $\delta_{irr}^{rel}(k, r \rightarrow 0)$, la phase relative, dans la mesure où celle-ci est restreinte au domaine $[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$ à cause de la définition de la fonction arctan. Cependant, dans le cas général, $\delta_{irr}(k, r \rightarrow 0)$ n'est pas forcément compris dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$. Nous verrons à la fin de ce Chapitre comment "bloquer" le choix définitif de $\delta_{irr}(k, r \rightarrow 0)$ et ainsi faire disparaître toute ambiguïté sur le caractère absolu de la phase. Pour l'instant, nous allons nous focaliser sur la définition de l'équation de Lippmann-Schwinger complexe irrégulière lorsque celle-ci est assujettie aux conditions limites adéquates.

3.4.3 – L'équation de Lippmann-Schwinger complexe irrégulière

Bien que peu utilisée en pratique, l'équation de Lippmann-Schwinger irrégulière va ici s'avérer très utile pour donner un cadre mathématique bien dessiné autour de la notion de phase irrégulière. La démarche que nous allons développer est basée sur les nombreuses similitudes entre les fonctions ψ et ψ_{irr} . Voici les principales :

1. La fonction de Green : l'élément essentiel de l'équation de Lippmann-Schwinger. Cette quantité est suffisante et nécessaire à la validation de l'équation de Schrödinger. Lorsque ψ est remplacé par ψ_{irr} , la fonction $\frac{f^{ref}}{k} \int_0^r g^{ref} \nabla \psi dr' - \frac{g^{ref}}{k} \int_0^r f^{ref} \nabla \psi dr'$ conserve sa structure.
2. Le terme isolé dans l'équation de Lippmann-Schwinger : la fonction de référence f^{ref} apparaît seule au sein de l'équation de Lippmann-Schwinger afin de prévenir l'annulation du potentiel V . Dans ce cas particulier, $\psi = f^{ref}$. A présent, pour la fonction d'onde irrégulière, nous devons vérifier $\psi_{irr} = g^{ref}$ lorsque $V = 0$.
3. Les conditions limites de ψ sont imposées par la relation $\psi(k, a) = f^{ref}(k, a) +$

$\tilde{g}^{ref}(k, a)\omega(k, a)$. Par analogie, les conditions limites de ψ_{irr} seront notées simplement $\psi_{irr}(k, a) = g^{ref}(k, a) + \tilde{g}^{ref}(k, a)\omega_{irr}(k, a)$.

4. Sachant que la fonction $\omega(k, a)$ est définie telle que $\omega(k, a) = e^{i\delta(k, a)} \sin \delta(k, a)$, il vient $\psi(k, a) = M(k, a) e^{i\delta(k, a)} \sin(\theta(k, a) + \delta(k, a))$. Nous considérerons donc $\psi_{irr}(k, a) = M(k, a) e^{i\delta_{irr}(k, a)} \cos(\theta(k, a) + \delta_{irr}(k, a))$.

Notons dès lors qu'à partir des points 3 et 4, nous pouvons aisément vérifier que $\omega_{irr}(k, a) = i e^{i\delta_{irr}(k, a)} \sin \delta_{irr}(k, a)$. En prenant en compte chacun des points énoncés précédemment, nous pouvons construire une équation de Lippmann-Schwinger d'essai telle :

$$\begin{aligned} \psi_{irr}(k, a, r) = & g^{ref}(k, r) + \tilde{g}^{ref}(k, r)\omega_{irr}(k, a) \\ & + \frac{f^{ref}(k, r)}{k} \int_0^r g^{ref} V \psi_{irr} dr' - \frac{g^{ref}(k, r)}{k} \int_0^r f^{ref} V \psi_{irr} dr' \\ & - \frac{f^{ref}(k, r)}{k} \int_0^a g^{ref} V \psi_{irr} dr' + \frac{g^{ref}}{k} \int_0^a f^{ref} V \psi_{irr} dr'. \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

La question qui survient naturellement est donc comment écrire $\omega_{irr}(k, a)$ en termes d'intégrales? En effet, dans le cadre de la fonction d'onde régulière, nous pouvons vérifier que $\omega(k, a) = -\frac{1}{k} \int_0^a f^{ref} V \psi dr$. Qu'en sera-t-il pour $\omega_{irr}(k, a)$? Pour cela, revenons à l'Equation (3.4.11). A partir de cette équation et sachant que la quantité $\tan \delta_{irr}(k, r)$ est indépendante de la normalisation de la fonction $\psi_{irr}(k, r)$, nous sommes en mesure d'exprimer A_{irr} et B_{irr} sous forme d'intégrales. Ainsi, il vient :

$$A_{irr}(k, r) = \frac{1}{k} \int_0^r g^{ref} V \psi_{irr} dr' - \frac{1}{k} \int_0^a g^{ref} V \psi_{irr} dr' + i\omega_{irr}(k, a), \quad (3.4.14)$$

et

$$B_{irr}(k, r) = 1 - \frac{1}{k} \int_0^r f^{ref} V \psi_{irr} dr' + \frac{1}{k} \int_0^a f^{ref} V \psi_{irr} dr' + \omega_{irr}(k, a). \quad (3.4.15)$$

Le rapport de ces deux quantités donne alors :

$$\tan \delta_{irr}(k, r) = -\frac{\frac{1}{k} \int_0^r g^{ref} V \psi_{irr} dr' - \frac{1}{k} \int_0^a g^{ref} V \psi_{irr} dr' + i\omega_{irr}(k, a)}{1 - \frac{1}{k} \int_0^r f^{ref} V \psi_{irr} dr' + \frac{1}{k} \int_0^a f^{ref} V \psi_{irr} dr' + \omega_{irr}(k, a)}, \quad (3.4.16)$$

où δ_{irr} dépend de r . Pour $r = 0$, cette expression se réduit à

$$\tan \delta_{irr}(k, 0) = \frac{\frac{1}{k} \int_0^a g^{ref} V \psi_{irr} dr' - i \omega_{irr}(k, a)}{1 + \frac{1}{k} \int_0^a f^{ref} V \psi_{irr} dr' + \omega_{irr}(k, a)}. \quad (3.4.17)$$

A partir de cette expression, le terme $\omega_{irr}(k, a)$ peut être isolé de manière à l'exprimer en termes d'intégrales. $\omega_{irr}(k, a)$ s'écrit alors sous la forme compacte

$$\omega_{irr}(k, a) = \omega_{irr}(k, 0) \left[1 + \frac{1}{k} \int_0^a f^{ref} V \psi_{irr} dr' - \cot \delta_{irr}(k, 0) \frac{1}{k} \int_0^a g^{ref} V \psi_{irr} dr' \right], \quad (3.4.18)$$

où $\omega_{irr}(k, 0) = i \sin \delta_{irr}(k, 0) e^{i \delta_{irr}(k, 0)}$.

La quantité $\omega_{irr}(k, a)$ est à présent parfaitement définie. Après quelques ajustement, l'Equation (3.4.13) peut dorénavant s'écrire :

$$\begin{aligned} \psi_{irr}(k, a, r) &= \mathcal{A}_{irr}(k, a) g^{ref}(k, r) + \mathcal{B}_{irr}(k, a) f^{ref}(k, r) \\ &+ \frac{f^{ref}(k, r)}{k} \int_0^r g^{ref}(k, r') V(r') \psi_{irr}(k, a, r') dr' \\ &- \frac{g^{ref}(k, r)}{k} \int_0^r f^{ref}(k, r') V(r') \psi_{irr}(k, a, r') dr', \end{aligned} \quad (3.4.19)$$

avec

$$\mathcal{A}_{irr}(k, a) = 1 + \omega_{irr}(k, a) + \frac{1}{k} \int_0^a f^{ref}(k, r') V(r') \psi_{irr}(k, a, r') dr' \quad (3.4.20)$$

et

$$\mathcal{B}_{irr}(k, a) = i \omega_{irr}(k, a) - \frac{1}{k} \int_0^a g^{ref}(k, r') V(r') \psi_{irr}(k, a, r') dr'. \quad (3.4.21)$$

La quantité $\mathcal{A}_{irr}(k, a)$ n'est pas sans rappeler $\mathcal{A}(k, a)$ de l'Equation (3.3.3), l'expression analogue dans le cadre de l'équation de Lippmann-Schwinger complexe régulière. La quantité $\mathcal{B}_{irr}(k, a)$ qui apparaît à présent résulte directement de la non annulation de $\delta_{irr}(k, 0)$, là où $\delta(k, 0) \rightarrow 0$.

Enfin, suivant la démarche adoptée dans le cadre de la fonction régulière, nous pouvons effectuer le changement de variable $\psi_{irr}(k, r) = \frac{\psi_{irr}(k, a, r)}{\mathcal{A}_{irr}(k, a)}$ de manière à définir la solution de l'équation de Volterra. Le rapport $\frac{\mathcal{B}_{irr}(k, a)}{\mathcal{A}_{irr}(k, a)}$ est aisément identifiable via l'Equation (3.4.17). Il vient alors :

$$\begin{aligned} \psi_{irr}(k, r) = & g^{ref}(k, r) - \tan \delta_{irr}(k, 0) f^{ref}(k, r) \\ & + \frac{f^{ref}(k, r)}{k} \int_0^r g^{ref}(k, r') V(r') \psi_{irr}(k, r') dr' \\ & - \frac{g^{ref}(k, r)}{k} \int_0^r f^{ref}(k, r') V(r') \psi_{irr}(k, r') dr'. \end{aligned} \quad (3.4.22)$$

La quantité $\frac{\mathcal{B}_{irr}(k, a)}{\mathcal{A}_{irr}(k, a)} = -\tan \delta_{irr}(k, 0)$ présente le double avantage (i) d'être une quantité réelle et (ii) indépendante du paramètre a : il en sera donc de même pour la fonction d'onde $\psi_{irr}(k, r)$ solution de l'équation de Volterra.

3.4.4 – Le cas où $\int g^{ref} V \psi_{irr} dr'$ ne converge pas proche de l'origine

Comme nous l'avons vu précédemment, la démarche qui nous a permis de définir la quantité $\delta_{irr}(k, r)$ est basée sur l'écriture de la fonction d'onde $\psi_{irr}(k, r)$ sous la forme d'une équation de Volterra. L'introduction de cette équation est parfaitement légitimée de part la définition de l'équation de Lippmann-Schwinger complexe irrégulière. Cette dernière laisse apparaître un paramètre a permettant de prévenir la divergence de certaines intégrales en présence de potentiels de portée infinie, ou pire, des potentiels persistants. Ce raisonnement est mathématiquement juste et est donc adapté aux cas des fonctions d'onde régulière et irrégulière. Toutefois, si la convergence des intégrales mentionnées au sein de la fonction de Green ne posent plus de difficultés à l'infini grâce à l'usage du paramètre a , la convergence pour $r \rightarrow 0$ réserve quelques surprises. Prenons pour exemple le cas d'un potentiel effectif $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\eta k}{r}$ ($\eta < 0$), réparti tel que $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = \frac{2\eta k}{r}$. Les fonctions à considérer proches de l'origine se comportent telles que $\psi \sim r^{l+1}$, $\psi_{irr} \sim r^{-l}$, $f^{ref} \sim r^{l+1}$, $g^{ref} \sim r^{-l}$. Les intégrales mises en jeu dans les équations de Lippmann-Schwinger régulière et irrégulière sont donc (i) $\int_0 f^{ref} V \psi dr' \simeq \int_0 r^{l+1} r^{-1} r^{l+1} dr'$; (ii) $\int_0 g^{ref} V \psi dr' \simeq \int_0 r^{-l} r^{-1} r^{l+1} dr'$; (iii) $\int_0 f^{ref} V \psi_{irr} dr' \simeq \int_0 r^{l+1} r^{-1} r^{-l} dr'$; (iv) $\int_0 g^{ref} V \psi_{irr} dr' \simeq \int_0 r^{-l} r^{-1} r^{-l} dr'$. Si les intégrales (i), (ii) et (iii) convergent sans difficulté, cela n'est visiblement pas le cas de l'intégrale (iv). En effet, $\int_0 g^{ref} V \psi_{irr} dr' \rightarrow \frac{1}{r^{2l}} \Big|_{r \rightarrow 0}$.

L'idée principale développée dans cette section est donc d'éviter les singularités en introduisant un paramètre ϵ au sein de l'Equation (3.4.13). Nous définissons alors :

$$\begin{aligned} \psi_{irr}(k, a, \varepsilon, r) = & g^{ref}(k, r) + \omega_{irr}(k, a) \tilde{g}^{ref}(k, r) \\ & + \frac{f^{ref}(k, r)}{k} \int_{\varepsilon}^r g^{ref} V \psi_{irr} dr' - \frac{g^{ref}(k, r)}{k} \int_{\varepsilon}^r f^{ref} V \psi_{irr} dr' \\ & - \frac{f^{ref}(k, r)}{k} \int_{\varepsilon}^a g^{ref} V \psi_{irr} dr' + \frac{g^{ref}(k, r)}{k} \int_{\varepsilon}^a f^{ref} V \psi_{irr} dr' \end{aligned} \quad (3.4.23)$$

où le paramètre ε apparaît explicitement sans altérer la véracité de l'Equation (3.4.13).

L'avantage de l'Equation (3.4.23) est que nous pouvons suivre scrupuleusement chacune des étapes développées des Equations (3.4.13) à (3.4.22), en prenant soin toutefois de remplacer $\delta_{irr}(k, 0)$ par $\delta_{irr}(k, \varepsilon)$. Au final, nous aboutissons à l'expression de l'équation de Volterra avec $\psi_{irr}(k, \varepsilon, r) = \frac{\Psi_{irr}(k, a, \varepsilon, r)}{\mathcal{A}_{irr}(k, a)}$:

$$\begin{aligned} \psi_{irr}(k, \varepsilon, r) = & g^{ref}(k, r) - \tan \delta_{irr}(k, \varepsilon) f^{ref}(k, r) \\ & + \frac{f^{ref}(k, r)}{k} \int_{\varepsilon}^r g^{ref} V \psi_{irr} dr' - \frac{g^{ref}(k, r)}{k} \int_{\varepsilon}^r f^{ref} V \psi_{irr} dr'. \end{aligned} \quad (3.4.24)$$

Ecrite sous cette forme, la fonction d'onde ψ_{irr} demeure dépendante de la distance ε , ce qui aura pour conséquence de n'affecter que le coefficient de normalisation. Toutefois, ψ_{irr} reste définie pour tous r : nous pouvons laisser tendre r vers zéro comme nous le souhaitons à condition d'éviter le pôle $r = 0$ pour les potentiels V où les intégrales divergent. La précaution prise avec ε permet ainsi de définir malgré tout l'équation de Lippman-Schwinger, l'équation de Volterra et donc de justifier la définition de $\delta_{irr}(k, r)$ même dans des cas où des intégrales ne convergent pas aux alentours de $r = 0$.

3.4.5 – Résultats et discussions

L'intérêt de cette section est d'étudier et d'illustrer la réponse de notre formalisme lorsque celui-ci est confronté à l'amplitude et à la phase de Milne.

3.4.5.1 – Le potentiel Coulombien

La première situation est celle d'une interaction Coulombienne où $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = -\frac{1}{r}$. La Figure 3.10 présente les phases en excès $\delta(k, r)$ et $\delta_{irr}(k, r)$ ainsi que la phase de Milne $S(k, r) - \theta(k, r)$. Comme nous pouvons désormais nous y attendre pour un potentiel Coulombien, aucune phase ne converge vers une constante mais chacune converge malgré tout vers la même phase asymptotique (ligne 5 du Tableau 3.1). Les paramètres

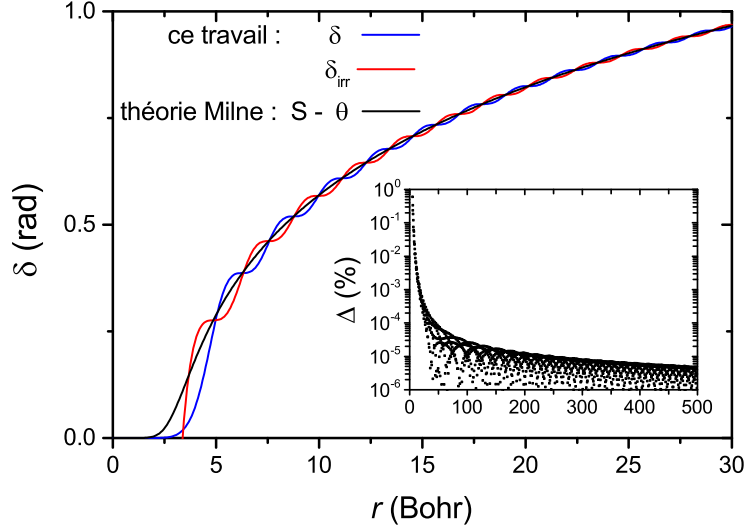


FIGURE 3.10 – Phases δ et δ_{irr} et phase de Milne $S - \theta$ en fonction de r pour une interaction Coulombienne

La phase en excès est représentée en fonction de r (en Bohr) et est obtenue pour un système $U^{eff} = V^{ref} + V$ défini par $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = -\frac{1}{r}$. Trois courbes sont représentées pour trois grandeurs différentes : δ (courbe bleue), δ_{irr} (courbe rouge) et $S - \theta$ (courbe noire). Toutes ces quantités sont absolues par définition. La proximité entre $\langle \delta(k, r) \rangle$ et la phase $S(k, r) - \theta(k, r)$ est évidente au vu de l'écart représentant l'écart relatif $\Delta = 100 \times \left| \frac{S - \theta - \langle \delta(k, r) \rangle}{S} \right|$ exprimé en pourcentages. Les paramètres sont : $E = 1 \text{ u.a.}$; $\hbar = \mu = 1 \text{ u.a.}$; $l = 5$.

sont : $E = 1 \text{ u.a.}$; $\hbar = \mu = 1 \text{ u.a.}$; $l = 5$. Le fait que les oscillations des phases δ et δ_{irr} soient en opposition et que la phase de Milne passe parfaitement au milieu de ces oscillations nous montre clairement que la moyenne $\langle \delta(k, r) \rangle = \frac{\delta(k, r) + \delta_{irr}(k, r)}{2}$ ne devrait pas être si différente de $S(k, r) - \theta(k, r)$. Ainsi, l'écart relatif $\Delta = 100 \times \left| \frac{S - \theta - \langle \delta(k, r) \rangle}{S} \right|$ exprimé en pourcentages a également été tracé en encart. L'écart relatif atteint des valeurs particulièrement faibles, de l'ordre de $10^{-5} \%$.

La Figure 3.11 est identique à la Figure 3.10 à la différence près que la quantité représentée n'est plus la phase mais l'amplitude de la fonction d'onde. Trois possibilités immédiates s'offrent à nous : représenter C (courbe bleue), C_{irr} (courbe rouge) ou encore l'amplitude de Milne R (courbe noire). L'amplitude de Milne est déterminée via la relation $R^2 = -\frac{W}{S'}$. Une quatrième alternative serait envisageable : déterminer \tilde{R} , l'amplitude exprimée dans le formalisme de Milne en considérant $S' \simeq \theta' + \frac{\delta' + \delta'_{irr}}{2}$ et $\tilde{R} = \sqrt{-\frac{W}{\theta' + \frac{\delta' + \delta'_{irr}}{2}}}$ (courbe cyan). Les amplitudes C et C_{irr} sont des fonctions oscillantes, comme en opposi-

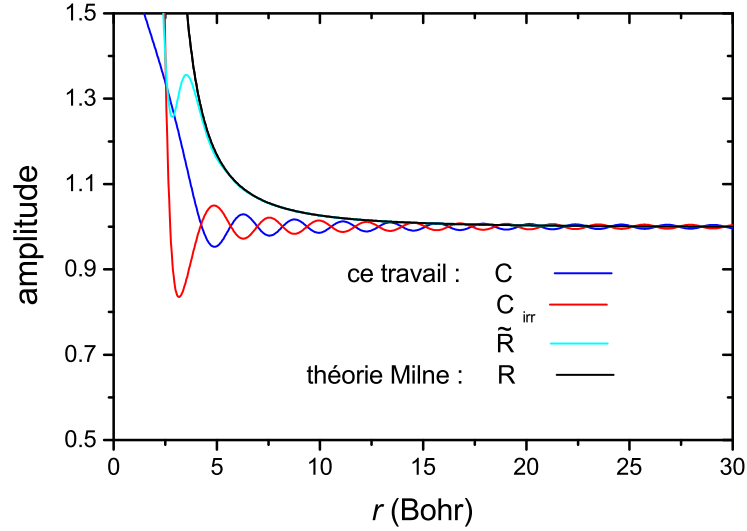


FIGURE 3.11 – Amplitudes C et C_{irr} et amplitude de Milne pour une interaction Coulombienne. Les différentes amplitudes sont comparées entre elles pour un système décrit par $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = -\frac{1}{r}$. L'amplitude de Milne (courbe noire) est obtenue par dérivation de la phase de Milne tel que $R^2 = -\frac{W}{S'}$. Les amplitudes régulière et irrégulière de notre formalisme sont illustrées respectivement par des courbes bleue et rouge. L'amplitude calculée via la formule $\tilde{R} = \sqrt{-\frac{W}{\theta' + \frac{\delta' + \delta'_{irr}}{2}}}$ est également représentée (courbe cyan). Les paramètres utilisés sont identiques à ceux de la Figure 3.10.

tion de phase, à la manière de δ et δ_{irr} . Asymptotiquement, les quatre quantités tendent vers l'unité, nous assurant que les fonctions d'onde ont été normalisées de la même manière.

La Figure 3.12 est identique à la Figure 3.10 avec $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\eta k}{r} + \nu dW$ ($\eta < 0$). Un graphe similaire a été présenté plus tôt au cours de ce Chapitre 3 mais le graphe que nous présentons ici permet une comparaison directe avec la phase de Milne et la phase irrégulière δ_{irr} , deux grandeurs non traitées jusqu'ici. Deux graphes sont présentés pour deux valeurs de l , 0 (graphe *b*) et 2 (graphe *a*). La phase dépend de la façon de répartir U^{eff} . Deux situations sont envisagées : (1) $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = \frac{\eta k}{r} + \nu dW$; (2) $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\eta k}{r}$ et $V = \nu dW$. Le potentiel de courte portée (νdW) considéré est le HFD-B2 pour l'Hélium de Aziz *et al.* [5]. Les paramètres sont $\eta k = -1.8177 \text{ Bohr}^{-1}$, $k = 0.4806 \text{ Bohr}^{-1}$.

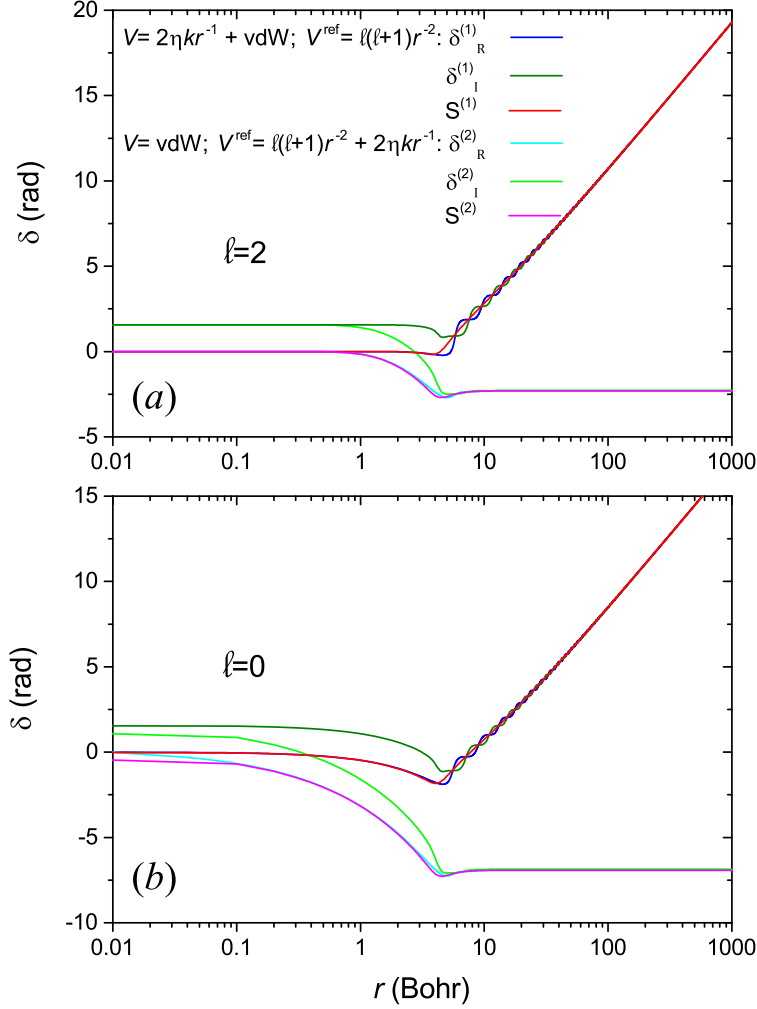


FIGURE 3.12 – Phases δ et δ_{irr} et phase de Milne pour une interaction Coulombienne plus van der Waals

La Figure 3.12 est identique à la Figure 3.10 avec $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\eta k}{r} + \nu dW$ ($\eta < 0$). Deux graphes sont présentés pour deux valeurs de l , 0 (graphe *b*) et 2 (graphe *a*). Les phases δ (bleu), δ_{irr} (rouge), $S - \theta$ (noir) sont représentées dans deux situations : (1) $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = \frac{\eta k}{r} + \nu dW$ (courbes); (2) $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\eta k}{r}$ et $V = \nu dW$ (pointillés). Le potentiel de courte portée (vdW) considéré est le HFD-B2 pour l'Hélium de Aziz *et al.* [5]. Les paramètres sont $\eta k = -1.8177 \text{ Bohr}^{-1}$, $k = 0.4806 \text{ Bohr}^{-1}$.

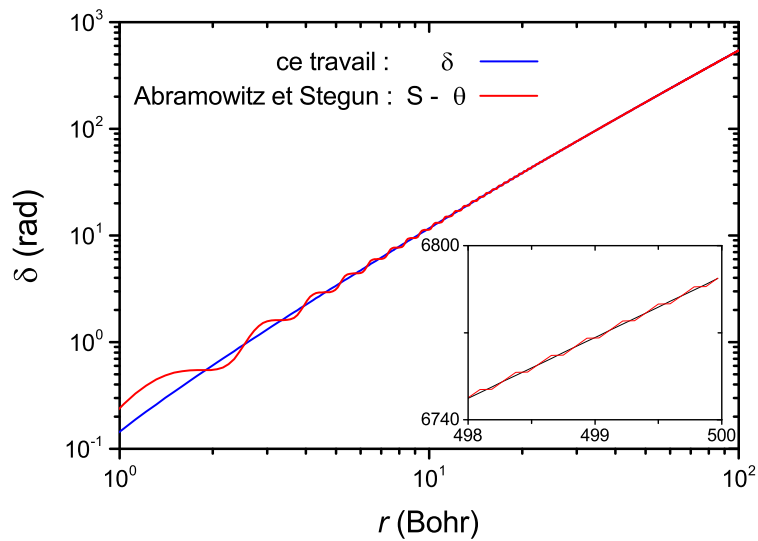


FIGURE 3.13 – Phase en excès $\delta(k, r)$ et $\delta_{irr}(k, r)$ en fonction de r comparées à la phase approchée $\phi(k, r) - \theta(k, r)$ pour $U^{eff} = \frac{l(l+1)}{r^2} - \lambda r$

Les phases en excès régulière (courbe bleue) et irrégulière (courbe rouge) sont comparées à la phase de Milne approchée (courbe rouge) calculée à partir de l'Equation (3.4.25) [41]. Les phases ne coïncident jamais même asymptotiquement (encart), les phases $\delta(k, r)$ et $\delta_{irr}(k, r)$ oscillent continuellement autour de $\phi(k, r) - \theta(k, r)$. Les paramètres sont $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$; $V = -\lambda r$; $E = 1 \text{ u.a.}$, $\hbar = \mu = 1 \text{ u.a.}$, $l = 0$, $\lambda = 1 \text{ Bohr}^{-3}$.

3.4.5.2 – Le potentiel linéaire

La Figure 3.13 représente les phases en excès $\delta(k, r)$ et $\delta_{irr}(k, r)$ en fonction de r (en Bohr) calculées respectivement à partir des Equations (3.3.14) et (3.4.12). Le potentiel effectif est réparti tel que $V^{ref} = 0$ et $V = -\lambda r$, avec $\lambda > 0$ afin de s'assurer que la fonction d'onde évolue dans un continuum. Les fonctions de référence f^{ref} et g^{ref} sont évidentes au vu de la forme de V^{ref} . Le cas envisagé est particulièrement intéressant puisqu'il est soluble analytiquement. En fait, l'équation de Schrödinger radiale peut être transformée sous la forme $w''(z) - zw(z) = 0$, une équation dont les solutions sont des fonctions de Airy [41]. Un simple changement de variable permet de passer d'une solution $w(z)$ à $\psi(k, r)$ avec $z = -\lambda^{\frac{1}{3}} r - \frac{k^2}{\lambda^{\frac{2}{3}}}$ [95]. Ainsi, la phase de ψ , au sens de la phase de Milne, est donnée par Abramowitz et Stegun [41] telle que :

$$\begin{aligned} \phi(x) \sim & \frac{\pi}{4} - \frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}} \left[1 - \frac{5}{4} (2x)^{-3} + \frac{1105}{96} (2x)^{-6} \right. \\ & \left. - \frac{82825}{128} (2x)^{-9} + \frac{1282031525}{14336} (2x)^{-12} - \dots \right] \end{aligned} \quad (3.4.25)$$

avec $x = -z$. On notera que l'expression donnée dans Abramowitz et Stegun [41] est écrite telle que les fonctions régulière et irrégulière s'écrivent respectivement sous la forme $C \cos \phi$ et $C \sin \phi$. Dans notre cas, nous préférons écrire ces fonctions sous les formes respectives $C \sin \phi$ et $C \cos \phi$. De plus, il ne faut pas omettre également le fait que la phase doit nécessairement être nulle en $r = 0$, d'où l'annulation de la fonction régulière en ce point. Chacune de ces remarques a été correctement prise en considération en implémentant l'Equation (3.4.25). Afin de permettre une comparaison directe entre δ , δ_{irr} et la phase de Milne, la quantité $\phi(k, r) - \theta(k, r)$ est également représentée, $\theta(k, r) = kr$ étant la phase de Milne des fonctions de référence. Les paramètres sont $E = 1 \text{ u.a.}$, $\hbar = \mu = 1 \text{ u.a.}$, $\lambda = 1 \text{ Bohr}^{-3}$. Dans l'encart de la Figure 3.13, il apparaît que les fonctions $\phi(k, r) - \theta(k, r)$ et $\delta(k, r)$ ne peuvent jamais se réconcilier, même asymptotiquement.

Dans les Figures 3.14 et 3.15, les phases en excès et leurs amplitudes respectives sont représentées en fonction de r (en Bohr). Le cas traité est tel que $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = -r$; $l = 5$. Le code couleur reste inchangé vis-à-vis de la Figure 3.10. Les paramètres sont : $E = 1 \text{ u.a.}$; $\hbar = \mu = 1 \text{ u.a.}$; $l = 5$. Même en présence d'un potentiel persistant, les phases régulière et irrégulière restent complémentaires, la phase de Milne passant parfaitement par le milieu des oscillations. Comme dans la Figure 3.10, un encart est présenté pour illustrer la variation de l'écart relatif $\Delta = 100 \times \left| \frac{S - \langle \delta(k, r) \rangle}{S} \right|$ en fonction de r . L'amplitude

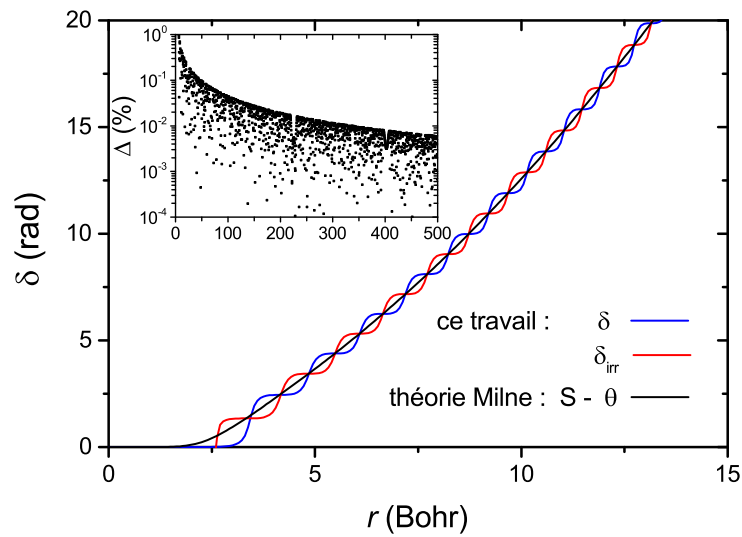


FIGURE 3.14 – Phases en excès $\delta(k, r)$ et $\delta_{irr}(k, r)$ et phase de Milne pour une interaction croissante linéairement

Figure identique à la Figure 3.10 mais pour $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = -r$. Les paramètres sont identiques à ceux de la Figure 3.10.

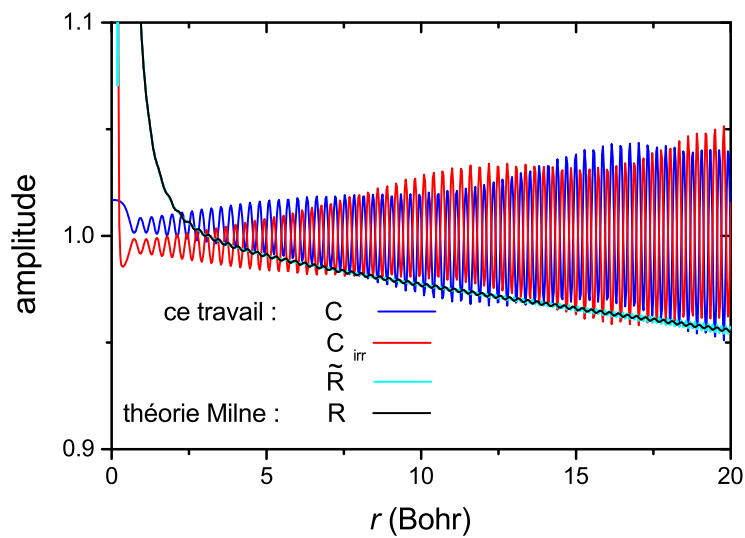


FIGURE 3.15 – Amplitudes C et C_{irr} et amplitude de Milne R et \tilde{R} pour une interaction croissante linéairement

Figure identique à la Figure 3.14 mais pour l'amplitude. Les paramètres sont : $E = 50 \text{ u.a.}$; $\hbar = \mu = 1 \text{ u.a.}$; $l = 5$. Les amplitudes R et \tilde{R} deviennent rapidement indiscernables visuellement.

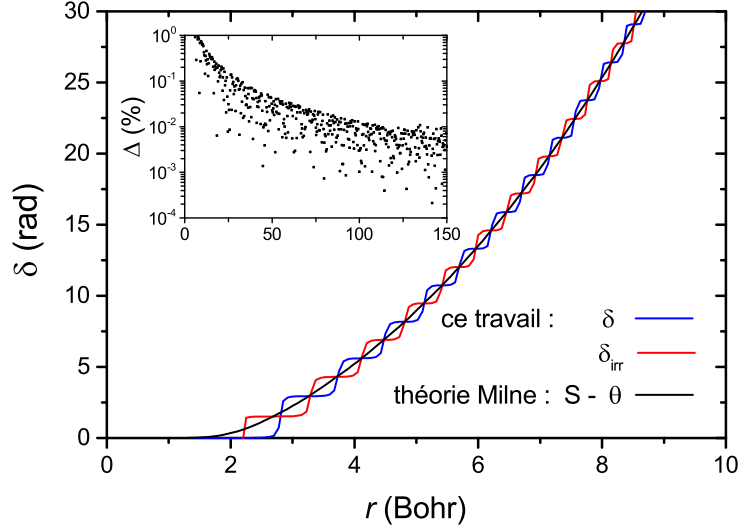


FIGURE 3.16 – Phases $\delta(k, r)$ et $\delta_{irr}(k, r)$ et phase de Milne pour une interaction croissante quadratiquement

La Figure est identique à la Figure 3.10 avec $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = -r^2$; $E = 1$ u.a.; $\hbar = \mu = 1$ u.a.; $l = 5$. Le code couleur reste identique.

continue de croître en fonction de r , une conséquence directe du caractère persistant du potentiel. Notons que les amplitudes R et \tilde{R} tendent à être rapidement indiscernables.

3.4.5.3 – L'oscillateur inversé

La Figure 3.16 est identique à la Figure 3.10 mais pour $V^{ref} = \frac{l(l+1)}{r^2}$ et $V = -r^2$. En conclusion de ces résultats, nous pouvons remarquer la nette tendance de la phase de Milne $S(k, r) - \theta(k, r)$ à tendre vers la moyenne des phases en excès $\langle \delta(k, r) \rangle = \frac{1}{2} [\delta(k, r) + \delta_{irr}(k, r)]$. Toutefois, à la lecture de ces graphes, il apparaît que la stricte égalité $S(k, r) - \theta(k, r) = \langle \delta(k, r) \rangle$ ne peut être établie pour tous r . En effet, pour $r \rightarrow 0$, $S(k, 0) - \theta(k, 0) \rightarrow 0$ tandis que $\langle \delta(k, 0) \rangle \rightarrow \frac{\delta_{irr}(k, 0)}{2}$, où $\delta_{irr}(k, 0) \neq 0$ sauf dans des cas spécifiques. Cependant, nous pouvons tenter d'écrire quelques relations mathématiques simples visant à confirmer la tendance visuelle de nos résultats. Une première approche est d'exprimer la tangente de la phase de Milne de la fonction d'onde. Pour cela, rappelons que $\tan S(k, r) = \frac{\Psi}{\Psi_{irr}}$. Injectant les Equations (3.3.6) et (3.4.6), il vient :

$$\tan S = \frac{Af + Bg}{A_{irr}f + B_{irr}g}, \quad (3.4.26)$$

soit

$$\tan S = \frac{C \cos \delta}{C_{irr} \cos \delta_{irr}} \frac{\tan \theta + \tan \delta}{1 - \tan \theta \tan \delta_{irr}}. \quad (3.4.27)$$

Cette expression est intéressante de part sa forme : en faisant abstraction des indices irr , il vient $\frac{\tan \theta + \tan \delta}{1 - \tan \theta \tan \delta} = \tan(\theta + \delta)$.

Une autre possibilité est de faire apparaître la moyenne des phases $\langle \delta(k, r) \rangle$. Il vient alors :

$$\tan S = \frac{C}{C_{irr}} \frac{\tan(\theta + \delta^+) + \tan(\bar{\delta}^-)}{1 + \tan(\theta + \bar{\delta}^+) \tan(\bar{\delta}^-)}, \quad (3.4.28)$$

avec $\delta^\pm = \frac{\delta \pm \delta_{irr}}{2}$.

Notons qu'il aurait été possible d'aller plus en avant dans le calcul de $\tan S$ si le signe dans le dénominateur différait. En effet, $\frac{\tan a + \tan b}{1 - \tan a \tan b} = \tan(a + b)$. Ici, $\frac{\tan a + \tan b}{1 + \tan a \tan b}$ ne peut être simplifié.

3.5 - Conclusion

Ce Chapitre 3 fut l'occasion d'étendre le formalisme de la théorie de diffusion présenté au cours du Chapitre 1 à des potentiels de longue portée et même de portée infinie. Ces problèmes ne pouvaient effectivement pas être pris en charge par la théorie standard, les intégrales comprises dans l'équation de Lippmann-Schwinger ne convergeant pas pour un potentiel de portée infinie tel le potentiel de Coulomb. La divergence de ces intégrales a une influence directe sur la phase, celle-ci ne convergeant plus vers une phase constante asymptotiquement, comme c'était le cas dans le cadre d'interactions faibles, de type van der Waals essentiellement. Pour un potentiel de portée infinie la phase continue à s'accumuler en tous points r .

Cependant, à l'aide du concept de renormalisation [55] et inspiré par divers travaux [1, 42, 53, 54, 91], nous avons développé une infrastructure mathématique juste et cohérente en tous points avec le formalisme déjà existant mais permettant de prendre en charge des potentiels de portée quelconque. En particulier, cette formulation très générale nous permet désormais de redéfinir la phase asymptotique en excès de la fonction d'onde. L'infrastructure développée nous a permis de traiter également le cas des potentiels persistants, c'est-à-dire ne présentant pas de seuil. Ce Chapitre fut l'occasion de mettre en lumière les notions de phase en excès, de phase absolue et de phase de Milne.

Ces diverses grandeurs sont intrinsèquement connectées entre elles, même si les formalismes mis en jeu sont visiblement différents. De ces considérations a découlé le concept de phase irrégulière $\delta_{irr}(k, r)$ ainsi que sa comparaison avec $\delta(k, r)$ et $S(k, r) - \theta(k, r)$. Les travaux présentés dans ce Chapitre 3 ont fait l'objet de deux publications, la première dans une étude dédiée aux potentiels présentant un seuil [97], la seconde mettant en jeu les potentiels persistants [98].

Chapitre 4

La phase de Milne au centre de la théorie de Bohm

Sommaire

4.1 - Contexte	120
4.2 - Propagation d'un paquet d'ondes dans un oscillateur harmonique $\frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$ dissipatif	122
4.2.1 – Une densité de probabilité Gaussienne	123
4.2.2 – La forme supposée de la phase	124
4.2.3 – Une densité de probabilité “suivant” la trajectoire classique	125
4.2.4 – Validité de l’hypothèse et expression de σ_t^2	127
4.2.5 – La phase de la fonction d’onde de l’oscillateur harmonique amorti	128
4.2.6 – Note sur la propagation d’un paquet d’ondes Gaussien dans un potentiel de type $V_0(x^2 - L^2)^2$	130
4.2.7 – Trajectoires quantiques	130
4.3 - L’ammoniac	132
4.3.1 – Problème	132
4.3.2 – Paquet d’ondes et trajectoires Bohmiennes	132
4.4 - Mouvement d’un rotor moléculaire plongé dans son environnement	137
4.4.1 – Contexte de la démarche	137
4.4.2 – La théorie de Bohm appliquée aux rotors moléculaires	139
4.4.3 – Trajectoires d’un rotor dans son environnement	139
4.5 - Conclusion	141

4.1 - Contexte

Ce Chapitre 4 va nous permettre de nous intéresser d'un peu plus près à la théorie relative à la phase de Milne. Cette méthode dite de type phase-amplitude est en effet un concept très général qui ne se limite pas au seul cadre de la théorie de diffusion. Ce Chapitre 4 peut donc également être vu comme une ouverture sur d'autres sujets de grand intérêt centrés sur la méthode phase-amplitude. Nous nous focaliserons ici sur la théorie de Bohm.

Considérons l'équation de Schrödinger sous sa forme la plus générale :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + U\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad (4.1.1)$$

avec Δ l'opérateur Laplacien et ψ la fonction d'onde.

Le formalisme de la théorie de Bohm, tel que présenté à l'origine en 1952, consiste à écrire la solution de l'équation de Schrödinger sous la forme polaire $\psi = Re^{i\frac{S}{\hbar}}$. Cette simple écriture est légitime quelle que soit la solution ψ . A noter que dans le cas d'états liés, les états propres du système sont stationnaires et donc réels. Dans ce cas particulier, nous avons alors $S = 0$.

Pour simplifier l'écriture, nous choisissons ici d'exprimer le Laplacien en coordonnées cartésiennes en nous restreignant à une unique dimension x . Ainsi, le Laplacien s'écrit simplement $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$. Remplaçant $\psi = Re^{i\frac{S}{\hbar}}$ dans l'Equation (4.1.1), il vient

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}R'' + \frac{RS'^2}{2\mu} - \frac{\hbar}{2\mu}i(2R'S' + RS'') + UR = i\hbar\dot{R} - R\dot{S}, \quad (4.1.2)$$

Le symbole $\dot{\cdot}$ signifiant dérivée par rapport au temps.

Or, la forme polaire que nous avons imposé pour ψ sous-entend que R et S sont des fonctions réelles. Nous pouvons donc envisager de séparer les parties réelle et imaginaire de l'Equation (4.1.2). Cependant, la question restant en suspens concerne la décomposition du potentiel U . En effet, dans un cas où l'Hamiltonien serait conservatif, le potentiel devrait vraisemblablement être un terme purement réel. Les termes complexes, en revanche, sont réservés à des systèmes dissipatifs, c'est-à-dire des systèmes dont l'énergie n'est pas conservée au cours du temps. Dans un cadre général, nous écrirons donc les deux équations couplées :

$$\dot{R} + \frac{R'S'}{\mu} + \frac{RS''}{2\mu} - \frac{R}{\hbar}\text{Im}(U) = 0, \quad (4.1.3)$$

et

$$-\dot{S} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{R''}{R} + \frac{S'^2}{2\mu} + \text{Re}(U). \quad (4.1.4)$$

Si U est réel, alors nous aurons simplement

$$\dot{R} + \frac{R'S'}{\mu} + \frac{RS''}{2\mu} = 0, \quad (4.1.5)$$

et

$$-\dot{S} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{R''}{R} + \frac{S'^2}{2m} + U. \quad (4.1.6)$$

Les Equations (4.1.5) et (4.1.6) sont en réalité des équations bien connues de la littérature de la physique classique, puisqu'elles sont identifiées respectivement aux équations de continuité et de Hamilton-Jacobi (HJ). Or, en physique classique, derrière l'équation de Hamilton-Jacobi se cache la notion de trajectoires. Pourtant, en mécanique quantique, il est habituellement exclu de parler de trajectoires : être en mesure de suivre une particule le long de sa trajectoire et ainsi de pointer sa position et sa vitesse en tous points de l'espace violerait irrémédiablement le principe d'Heisenberg. Cependant, une incertitude subsiste néanmoins dans notre incapacité à déterminer précisément les conditions initiales : à $t = 0$, la position et la vitesse initiales de la particules ne peuvent être déterminées simultanément. Par conséquent, même si les trajectoires sont bien définies, nous sommes incapables de déterminer laquelle sera empruntée par la particule. Nous définirons alors un champ des vitesses défini par la relation :

$$v(x, t) = \frac{S'}{\mu}. \quad (4.1.7)$$

Cette équation peut alors être intégrée le long d'une trajectoire. Un ensemble de N trajectoires distinctes peut ainsi être défini en fonction du temps, chacune étant paramétrée par une position initiale x_0 et une vitesse initiale v_0 . Les particules suivant ces trajectoires ne sont pas de véritables particules : ce sont des particules fictives ou particules Bohmiennes. Pour une représentation dans l'espace des positions, un choix de paramètre astucieux est d'imposer une vitesse initiale commune et égale à la vitesse moyenne du paquet d'ondes. Les positions initiales peuvent être choisies de manière à respecter la distribution initiale imposée par le paquet d'ondes. Ce choix judicieux permet d'appréhender l'ensemble des trajectoires comme une représentation corpusculaire du paquet d'ondes,

là où la fonction d'onde (et son module au carré) offre une vue ondulatoire. D'ailleurs, notons que si $\psi(x, t)$ décrit un état stationnaire, alors $S(x, t) = cste$ et $v(x, t) = 0$: les particules Bohmiennes resteront à leur position initiale comme il se doit, en accord avec la non évolution du paquet d'ondes.

Notons également que l'Equation (4.1.7) n'est pas sans rappeler la relation $R^2 S' = -W$ énoncée à l'occasion du Chapitre 3. Cette dernière n'est bien entendu plus applicable dans le contexte dépendant du temps actuel.

Sans perdre de temps en généralités, la suite de ce chapitre est destinée à mettre en jeu les concepts énoncés plus tôt à travers trois exemples principaux : le premier est le cas analytique de la propagation d'un paquet d'ondes dans un oscillateur harmonique dissipatif; le deuxième est le cas du potentiel de l'ammoniac, une molécule connue pour son double puits de potentiel; le troisième consiste à modéliser le mouvement d'un rotor moléculaire tripale lorsque celui-ci est plongé dans son environnement.

4.2 - Propagation d'un paquet d'ondes dans un oscillateur harmonique $\frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$ dissipatif

Décrire la propagation d'un paquet d'ondes analytiquement est une tâche qui ne peut pas être réalisée intuitivement. Comme nous le voyons par le biais des équations couplées de Hamilton-Jacobi et de continuité, la difficulté principale réside dans le couplage intrinsèque aux deux équations. Une telle étude requiert de s'appuyer sur des raisonnements et approches existants [36, 37]. Dans notre cas, les articles de Lemos [35], bien que relevant plus du domaine de la cosmologie, ont été très éclairants et nous ont permis d'orienter les recherches dans la bonne direction. L'introduction par la suite d'effets dissipatifs, pour modéliser des effets thermiques par exemple, peut être réalisée. Cela se traduira généralement simplement par l'ajout d'un terme au sein de l'équation de Schrödinger. Cependant, à cause du couplage entre l'amplitude et la phase, la solution générale ne pourra se traduire par une simple multiplication de deux fonctions, la première étant une fonction sans dissipation, la seconde portant à lui seul les termes dissipatifs. La difficulté de la tâche nécessite de reprendre le problème à la base.

Choisir comment introduire les effets dissipatifs au sein de l'équation de Schrödinger n'est pas une chose aisée. Plusieurs options sont envisageables mais aucune n'est réellement reconnue comme plus légitime qu'une autre. Sans entrer dans les détails, nous

pouvons citer pour l'exemple les modèles de Caldirola-Kanai, l'équation de Schrödinger-Langevin ou encore l'équation de Schrödinger non linéaire logarithmique. Le modèle de Caldirola-Kanai à déjà été traité par Mousavi et Miret-Artès [99]. Aussi, notre choix pour cette présentation s'est portée sur l'équation de Schrödinger non linéaire logarithmique. Sans perdre de temps en généralité, nous proposons de résoudre le problème en exposant clairement les grandes étapes de calculs afin de faciliter la lecture. Il ne faut pas perdre de vue que la finalité ne réside pas dans l'obtention des solutions mais plutôt dans la détermination des trajectoires quantiques.

Commençons par établir la forme du potentiel. Mathématiquement, notre choix de dissipation se traduit par un potentiel de la forme :

$$U(x) = V(x) + W(x), \quad (4.2.1)$$

avec $V = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$ et $W = -i\hbar\gamma(\ln \psi - \langle \ln \psi \rangle)$ où γ correspond au coefficient de friction présentant les unités d'une pulsation, soit $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le potentiel dissipatif W se décompose ainsi en deux termes tel :

$$W = \gamma(S - \langle S \rangle) - i\hbar\gamma(\ln R - \langle \ln R \rangle). \quad (4.2.2)$$

4.2.1 – Une densité de probabilité Gaussienne

L'équation de continuité s'écrira désormais :

$$\dot{R} + \frac{R'S'}{\mu} + \frac{RS''}{2\mu} + \gamma[\ln R - \langle \ln R \rangle] R = 0. \quad (4.2.3)$$

Le choix de la forme du paquet d'ondes est essentiel à ce stade. En effet, il est rare de trouver des cas suffisamment simples pour être résolus analytiquement. Le choix d'un paquet d'ondes Gaussien est l'un d'entre eux et a ainsi fait l'objet de nombreuses études, notamment dans le vide et dans un oscillateur harmonique. En adoptant ce choix, la densité de probabilité $\rho(x, t)$ devrait a priori rester Gaussienne pour tous temps t . C'est pourquoi nous choisirons d'exprimer l'amplitude $R(x, t) = \sqrt{\rho(x, t)}$ telle

$$R(x, t) = \sqrt[4]{\frac{1}{4\pi\sigma_t^2}} \exp\left[-\frac{1}{8\sigma_t^2}(x - x_t)^2\right]. \quad (4.2.4)$$

La normalisation de la fonction d'onde est assurée par le coefficient $\sqrt[4]{\frac{1}{4\pi\sigma_t^2}}$. A noter que la Gaussienne est définie sous sa forme la plus générale, avec σ_t^2 et x_t deux fonctions

dépendantes du temps pour le moment inconnue. σ_t^2 joue le rôle de variance de la Gaussienne tandis que x_t correspond à la position du centre de la Gaussienne.

L'objectif à présent est de partir de cette expression très générale de l'amplitude pour aboutir à l'expression complète et explicite de la fonction d'onde. Pour cela, la première étape consiste à injecter l'expression (4.2.4) dans l'Equation (4.2.3). Les dérivées par rapport au temps et par rapport à la coordonnée spatiale x sont explicitées dans l'Annexe B. L'Equation (4.2.3) s'écrit alors :

$$(x - x_t)^2 \left[\frac{1}{8\sigma_t^4} \frac{d\sigma_t^2}{dt} - \frac{\gamma}{8\sigma_t^2} \right] + (x - x_t) \left[\frac{\dot{x}_t}{4\sigma_t^2} - \frac{S'}{4\mu\sigma_t^2} \right] + \frac{S''}{2\mu} - \frac{1}{4\sigma_t^2} \frac{d\sigma_t^2}{dt} + \frac{\gamma}{4} = 0. \quad (4.2.5)$$

4.2.2 – La forme supposée de la phase

La phase de la fonction d'onde Gaussienne est une fonction dépendante de x et de t . Celle-ci est notée $S(x, t)$. Etant donné que le paquet d'ondes est Gaussien, une hypothèse judicieuse serait de considérer $S(x, t)$ comme une fonction présentant une dépendance polynomiale avec la coordonnée x . Ainsi, nous supposons

$$S(x, t) = A(x - x_t)^2 + B(x - x_t) + C, \quad (4.2.6)$$

A , B et C étant des constantes vis-à-vis de x , mais pas nécessairement vis-à-vis de t . Cette hypothèse est justifiée par le fait que l'exposant de l'exponentielle de la Gaussienne ne dépasse pas x^2 par définition. Nous verrons par la suite comment vérifier que cette hypothèse est effectivement valable dans le cadre présent de l'oscillateur harmonique.

Nous sommes alors libre de remplacer S' et S'' de l'Equation (4.2.5) par $2A(x - x_t) + B$ et $2A$ respectivement. En observant l'Equation (4.2.5), il apparaît évident que chaque terme devant $(x - x_t)^2$, $(x - x_t)$ et 1 doivent s'annuler séparément quel que soit x . Nous obtenons alors trois équations :

$$\frac{1}{8\sigma_t^4} \frac{d\sigma_t^2}{dt} - \frac{\gamma}{8\sigma_t^2} - \frac{A}{2\mu\sigma_t^2} = 0, \quad (4.2.7)$$

$$\frac{\dot{x}_t}{4\sigma_t^2} - \frac{B}{4\mu\sigma_t^2} = 0, \quad (4.2.8)$$

et

$$\frac{A}{\mu} - \frac{1}{4\sigma_t^2} \frac{d\sigma_t^2}{dt} + \frac{\gamma}{4} = 0. \quad (4.2.9)$$

En observant attentivement ces dernières, il apparaît que les Equations (4.2.7) et (4.2.9) sont en fait identiques et mènent à $A = \frac{\mu}{4\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma\sigma_t^2 \right)$. L'Equation (4.2.8), quant à elle, donne $B = p_t = \mu\dot{x}_t$, p_t étant associée à la quantité de mouvement du centre de la Gaussienne.

En définitive, sous l'hypothèse imposée par l'Equation (4.2.6), la phase s'écrit :

$$S(x, t) = \frac{\mu}{4\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma\sigma_t^2 \right) (x - x_t)^2 + p_t (x - x_t) + C(t). \quad (4.2.10)$$

A noter que la fonction C se comporte comme une constante vis-à-vis de x mais pas vis-à-vis de t . C'est pour cette raison que nous avons explicité $C = C(t)$.

D'après ce que nous avons présenté précédemment, la dérivée de la phase par rapport à la variable x est suffisante pour déterminer les trajectoires Bohmiennes. La connaissance de la fonction $C(t)$ ne serait donc apparemment pas nécessaire ici étant donné que $\frac{dC(t)}{dx} = 0$. Cependant, nous nous intéressons ici à l'ensemble du paquet d'ondes, ce qui signifie que l'ensemble de la phase se doit d'être explicitée. De plus, la détermination des trajectoires quantiques serait rapidement limitée du fait que nous ne connaissons pas à ce stade la forme des fonctions σ_t^2 et x_t . Enfin, il serait surtout prématuré d'entreprendre le calcul des trajectoires tant que l'on ne s'est pas assuré de la validité de l'hypothèse (Equation (4.2.6)) au préalable. L'ensemble de ces raisons nous poussent donc naturellement, suite à l'utilisation de l'équation de continuité, à poursuivre notre travail en exploitant la seconde équation inhérente au développement sous forme polaire de la fonction d'onde, à savoir, l'équation de Hamilton-Jacobi.

4.2.3 – Une densité de probabilité “suivant” la trajectoire classique

La validité de l'hypothèse (4.2.6) est avérée dès lors que l'expression de $S(x, t)$ vérifie simultanément les équations de continuité et de Hamilton-Jacobi, et donc, par extension, l'équation de Schrödinger. La forme de S obtenue au terme du paragraphe précédent vérifie d'ores et déjà l'équation de continuité par hypothèse. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons donc naturellement à l'équation HJ dont l'expression est rappelée ci-dessous :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{R''}{R} + \frac{S'^2}{2\mu} + V + \gamma[S - \langle S \rangle] = -\dot{S}. \quad (4.2.11)$$

Par souci de simplicité, nous noterons dorénavant $S(x, t) = s(x, t) + C(t)$, où $s(x, t)$ est explicite au vu de l'Equation (4.2.10). En injectant $S(x, t)$ dans l'équation HJ, il vient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{R''}{R} + \frac{s'^2}{2\mu} + V + \gamma[s - \langle s \rangle] + \dot{s} = -\dot{C}. \quad (4.2.12)$$

En effet, il est aisé de vérifier que $C' = 0$ et $\gamma[C - \langle C \rangle] = 0$.

Injectant les expressions pour $R(x, t)$ et $s(x, t)$ et en prenant soin de remplacer $V(x)$ par $\frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$, nous obtenons une équation de la forme $c_1 x^2 + c_2 x + c_3 = -\dot{C}(t)$ avec

$$c_1 = \beta + \frac{\mu\omega^2}{2}, \quad (4.2.13)$$

$$c_2 = \gamma p_t + \dot{p}_t - 2x_t \beta, \quad (4.2.14)$$

et

$$c_3 = \frac{p_t^2}{2\mu} - \frac{\mu\gamma}{2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma\sigma_t^2 \right) + \frac{\hbar^2}{8\mu\sigma_t^2} - \dot{x}_t p_t - x_t (\gamma p_t + \dot{p}_t) + \beta x_t^2, \quad (4.2.15)$$

$$\text{où } \beta = \frac{\mu}{4} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\frac{d\sigma_t^2}{dt}}{\sigma_t^2} - \gamma \right)^2 + \gamma \left(\frac{\frac{d\sigma_t^2}{dt}}{\sigma_t^2} - \gamma \right) - \frac{\hbar^2}{8\mu^2\sigma_t^4} + \frac{\frac{d^2\sigma_t^2}{dt^2}}{\sigma_t^2} - \frac{\left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} \right)^2}{\sigma_t^4} \right].$$

Or, pour que l'hypothèse initiale soit validée, il faut s'assurer de l'annulation des termes en x^2 et x dans l'expression de $\dot{C} = \dot{C}(t)$. En termes mathématiques, cela se traduit par $c_1 = c_2 = 0$. Ainsi, les Equations (4.2.13) et (4.2.14) impliquent respectivement $\beta = -\frac{\mu\omega^2}{2}$ et $\gamma p_t + \dot{p}_t + \mu\omega^2 x_t = 0$.

Intéressons nous dans un premier temps à cette dernière équation, sachant que $p_t = \mu\dot{x}_t$ et $\dot{p}_t = \frac{dp_t}{dt}$, il vient :

$$\ddot{x}_t + \gamma\dot{x}_t + \omega^2 x_t = 0. \quad (4.2.16)$$

Cette équation est remarquable de part la facilité avec laquelle elle ressort de notre démarche mais ne présente rien d'original en soit : en effet, cette équation est bien connue comme l'équation différentielle du second degré régissant l'évolution des trajectoires classiques x_t dans un oscillateur harmonique amorti. En revanche, il est pertinent de souligner que le paquet d'ondes ainsi formé va évoluer au cours du temps en "suivant" la trajectoire classique. En effet, rappelons que la densité de probabilité est définie comme centrée sur la position x_t .

Nous obtenons ainsi $x_t(x_0, p_0; t) = [x_0 (\cos(\Omega t) + \frac{\gamma}{2\Omega} \sin(\Omega t)) + \frac{p_0}{m\Omega} \sin(\Omega t)] e^{-\frac{\gamma t}{2}}$ avec Ω la pulsation amortie du système définie telle que $\Omega = \sqrt{\omega^2 - \frac{\gamma^2}{4}}$. x_0 et p_0 sont donc respectivement la position centrale et l'impulsion initiale du paquet d'ondes Gaussien.

4.2.4 – Validité de l'hypothèse et expression de σ_t^2

Une unique étape reste à effectuer avant de valider définitivement l'hypothèse (4.2.6) et présenter l'expression de la fonction d'onde. Il s'agit en effet de déterminer la forme de la fonction σ_t^2 . Pour ce faire, reprenons la condition $\beta = -\frac{\mu\omega^2}{2}$ obtenue dans le paragraphe précédent. L'expression de β laisse apparaître la fonction σ_t^2 ainsi que ses dérivées première et seconde à de multiples reprises. Regroupant les termes entre eux, nous aboutissons à l'équation différentielle non linéaire :

$$\sigma_t^2 \frac{d^2 \sigma_t^2}{dt^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} \right)^2 + 2\Omega^2 \sigma_t^4 - \frac{\hbar^2}{8\mu^2} = 0. \quad (4.2.17)$$

Cette équation est visiblement difficile à résoudre au premier abord et ne fera pas l'objet d'une démonstration ici. Nous nous contenterons donc de donner la solution. Nous noterons toutefois une remarque intéressante à mettre en perspective : σ_t^2 ne peut en aucun cas faire figurer le terme $e^{-\frac{\gamma t}{2}}$ de la même manière que dans l'expression de σ_t^2 donnée dans la référence [99] dans le cadre d'une dissipation de type Caldirola-Kanai. En effet, l'absence de terme en σ_t^2 dans le dernier terme de l'Equation (4.2.17) rend effectivement cette formulation impossible. Ainsi, la solution est finalement

$$\frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} = \cos^2(\Omega t) + a^2 \sin^2(\Omega t), \quad (4.2.18)$$

avec $a = \frac{\hbar}{4\mu\Omega\sigma_0^2}$, un paramètre physique sans unité. σ_0^2 joue le rôle de variance de la distribution Gaussienne à l'instant initial. Pour s'en convaincre, une dérivation successive de la fonction σ_t^2 et le développement qui s'en suit sont donnés en Annexe C.

Cette expression clôt la démarche suivie jusqu'à présent en validant définitivement l'hypothèse (4.2.6). En effet, à partir du moment où les fonctions σ_t^2 et x_t existent et sont parfaitement définies pour tous t , les équations de continuité et de Hamilton-Jacobi se vérifient simultanément, attestant ainsi de la véracité incontestable de nos hypothèses.

4.2.5 – La phase de la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique amorti

Dans le but de déterminer la fonction $C(t)$, rappelons tout d'abord que $\dot{C}(t) = -c_3$, où c_3 est défini par l'Equation (4.2.15). Ainsi, il faut et il suffit d'intégrer l'Equation (4.2.15) par rapport au temps. Réécrivant c_3 sous une forme plus adéquate, il vient

$$c_3 = \frac{\mu}{2} (\dot{x}_t^2 - \omega^2 x_t^2) - \mu (\dot{x}_t^2 + \gamma x_t \dot{x}_t + x_t \ddot{x}_t) + \frac{\mu \gamma^2}{2} \sigma_t^2 + \frac{\hbar^2}{8\mu\sigma_t^2} - \frac{\mu \gamma}{2} \frac{d\sigma_t^2}{dt}. \quad (4.2.19)$$

Il est ici nécessaire d'utiliser une astuce mathématique qui va nous permettre d'intégrer convenablement l'Equation (4.2.19). Soit la fonction $f(t) = x_t (\dot{x}_t + \frac{\gamma}{2} x_t)$. Dérivons alors $f(t)$ par rapport à t :

$$\begin{aligned} \dot{f}(t) &= \dot{x}_t \left(\dot{x}_t + \frac{\gamma}{2} x_t \right) + x_t \left(\ddot{x}_t + \frac{\gamma}{2} \dot{x}_t \right) \\ &= \dot{x}_t^2 + \gamma x_t \dot{x}_t + x_t \ddot{x}_t. \end{aligned} \quad (4.2.20)$$

Remplaçons à présent \ddot{x}_t par son expression issue de l'Equation (4.2.16). Nous obtenons ainsi

$$\dot{f}(t) = \dot{x}_t^2 - \omega^2 x_t^2. \quad (4.2.21)$$

Nous pouvons remarquer que l'égalité $\dot{x}_t^2 - \omega^2 x_t^2 = \dot{x}_t^2 + \gamma x_t \dot{x}_t + x_t \ddot{x}_t$ se dessine naturellement. Cela aura pour intérêt de combiner les termes de l'Equation (4.2.19) et faciliter leur intégration. Au final, c_3 s'écrit tel

$$c_3 = -\frac{\mu}{2} \frac{dx_t (\dot{x}_t + \frac{\gamma}{2} x_t)}{dt} - \frac{\mu \gamma}{2} \frac{d\sigma_t^2}{dt} + \frac{\mu \gamma^2}{2} \sigma_t^2 + \frac{\hbar^2}{8\mu\sigma_t^2}. \quad (4.2.22)$$

Intégrant $\dot{C}(t)$ et ajustant convenablement les derniers termes, il vient

$$C(t) = \frac{\mu}{2} x_t \left(\dot{x}_t + \frac{\gamma}{2} x_t \right) + \frac{\mu \gamma}{2} \sigma_t^2 - 2\mu\sigma_0^2 \int \left(\frac{\gamma^2}{4} \frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} + \Omega^2 a^2 \frac{\sigma_0^2}{\sigma_t^2} \right) dt. \quad (4.2.23)$$

Les termes $\int \frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} dt$ et $\int \frac{\sigma_0^2}{\sigma_t^2} dt$ ne sont pas des termes dont la primitive apparaît de manière évidente; nous devons donc les intégrer séparément. Pour ce faire, nous injectons l'Equation (4.2.18) de σ_t^2 dans ces équations. Ainsi, la première intégrale s'écrit

$$\int \frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} dt = \int [\cos^2(\Omega t) + a^2 \sin^2(\Omega t)] dt. \quad (4.2.24)$$

Linéarisant $\cos^2(\Omega t)$ et $\sin^2(\Omega t)$,

$$\int \frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} dt = \frac{1}{2} \int [(1+a^2) + (1-a^2)\cos(2\Omega t)] dt. \quad (4.2.25)$$

Après intégration, il vient simplement

$$\int \frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} dt = \frac{1}{2} \left[(1+a^2)t + \frac{(1-a^2)}{\Omega} \cos(\Omega t) \sin(\Omega t) \right]. \quad (4.2.26)$$

En ce qui concerne la seconde intégrale, celle-ci s'écrit

$$\int \frac{\sigma_0^2}{\sigma_t^2} dt = \int \frac{dt}{\cos^2(\Omega t) + a^2 \sin^2(\Omega t)}. \quad (4.2.27)$$

Factorisant le dénominateur par $\cos^2(\Omega t)$ afin de faire apparaître la dérivée d'une fonction arctangente, nous obtenons aisément

$$\int \frac{\sigma_0^2}{\sigma_t^2} dt = \frac{\arctan(a \tan(\Omega t))}{a\Omega}. \quad (4.2.28)$$

Ces étapes mathématiques étant terminées, nous pouvons conclure sur la forme finale de la fonction $C(t)$. En définitive, celle-ci s'écrit donc

$$C(t) = \frac{\mu}{2} x_t \left(\dot{x}_t + \frac{\gamma}{2} x_t \right) + \frac{\mu\gamma}{2} \sigma_t^2 + \frac{\mu\gamma^2}{8\Omega^2} \frac{d\sigma_t^2}{dt} - \frac{\mu\gamma^2\sigma_0^2}{4} (1+a^2)t - \frac{\hbar}{2} \arctan(a \tan(\Omega t)). \quad (4.2.29)$$

Etant donné que $S(x, t) = s(x, t) + C(t)$, nous sommes à présent en mesure de présenter l'expression de la phase globale de la fonction d'onde, soit

$$\begin{aligned} S(x, t) = & \frac{\mu}{4\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma\sigma_t^2 \right) (x - x_t)^2 + p_t (x - x_t) + \frac{\mu}{2} x_t \left(\dot{x}_t + \frac{\gamma}{2} x_t \right) \\ & + \frac{\mu\gamma}{2} \sigma_t^2 + \frac{\mu\gamma^2}{8\Omega^2} \frac{d\sigma_t^2}{dt} - \frac{\mu\gamma^2\sigma_0^2}{4} (1+a^2)t - \frac{\hbar}{2} \arctan(a \tan(\Omega t)). \end{aligned} \quad (4.2.30)$$

Les Equations (4.2.4) et (4.2.30) décrivant respectivement l'amplitude et la phase de la fonction d'onde sont maintenant suffisantes pour décrire l'ensemble des grandeurs physiques mises en jeu dans la propagation du paquet d'ondes, à savoir, la densité de probabilité $\rho(x, t) = R^2(x, t)$, l'énergie de HJ $-\dot{S}(x, t)$, l'énergie moyenne du paquet d'ondes $\langle E \rangle$ ou encore les trajectoires quantiques.

4.2.6 – Note sur la propagation d'un paquet d'ondes Gaussien dans un potentiel de type $V_0 (x^2 - L^2)^2$

Cette note a pour but d'éclaircir certains points du raisonnement suivi tout au long de la section précédente. La procédure que nous avons suivie semble parfaitement fiable à chaque étape du raisonnement. Aussi, il serait légitime de se poser la question si la démarche resterait applicable dans des cas où le potentiel présente une forme plus atypique, comme par exemple le cas d'un double puits dont l'expression mathématique pourrait être $V = V_0 (x^2 - L^2)^2$, L ayant les unités d'une longueur caractérisant la position des centres des puits.

Si nous reprenons le raisonnement à partir de la Section 4.2.1, nous pouvons à nouveau formuler l'hypothèse d'un paquet d'ondes dont la densité de probabilité demeurera Gaussienne pour tous temps t . Si cela n'était plus le cas, les fonctions x_t et σ_t^2 ne suffiraient plus à caractériser le paquet d'ondes. Ainsi, de nouvelles fonctions devraient être introduites, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter considérablement la difficulté du problème, sous réserve d'ailleurs que la solution demeure analytique.

La question qui se pose à présent est : quelle forme supposer pour la phase pour satisfaire à l'Equation de continuité (4.2.3)? Pour que celle-ci soit vérifiée, nous n'avons d'autres choix que de considérer à nouveau $S(x, t) = A(x - x_t)^2 + B(x - x_t) + C$. En effet, le terme de degré le plus élevé apporté par les dérivées de l'amplitude n'est qu'en $(x - x_t)^2$; la phase sera donc dans l'incapacité de supporter des termes d'ordre supérieur.

L'équation de continuité étant ainsi validée par hypothèse et injectant la solution supposée dans l'Equation HJ (4.2.11), nous voyons apparaître un conflit flagrant : le potentiel présente des termes en x^4 qui ne seront jamais compensés par quelque terme qui soit. En d'autres termes, le seul moyen de poursuivre la démarche serait d'apporter de nouveaux termes en $(x - x_t)^4$ et $(x - x_t)^3$ dans l'exponentielle de l'amplitude. En conclusion, dans un potentiel de forme $V = V_0 (x^2 - L^2)^2$ présentant une barrière de potentiel en $x = 0$, un paquet d'ondes initialement Gaussien ne pourra en aucun cas demeurer Gaussien.

4.2.7 – Trajectoires quantiques

Par définition, la dérivée de la phase est égale à la quantité de mouvement $p(x, t)$. De plus, $p = mv = \mu \dot{x}$, d'où

$$S'(x, t) = \frac{\mu}{2\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma\sigma_t^2 \right) (x - x_t) + p_t, \quad (4.2.31)$$

et

$$\dot{x} = \frac{(x - x_t)}{2\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma\sigma_t^2 \right) + \dot{x}_t. \quad (4.2.32)$$

Effectuant le changement de variable $X = x - x_t$ puis intégrant par rapport à la variable temporelle, nous obtenons finalement

$$x(t) = (x_p^0 - x_0) \sqrt{\frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2}} e^{-\frac{\gamma}{2}t} + x_t, \quad (4.2.33)$$

où x_p^0 correspond à la position initiale de la particule, à dissocier de la position initiale x_0 du centre du paquet d'ondes Gaussien.

Aussi surprenant que cela puisse être, il s'avère en fait que les expressions de $S'(x, t)$ et de $x(t)$ demeurent inchangées même si nous nous intéressons à un autre cas, du moment que celui-ci est suffisamment simple. Ainsi, seules les fonctions x_t , p_t et σ_t^2 devront être modifiées de manière à rendre compte correctement du problème visé.

Dans le cas étudié jusqu'ici, celui d'un oscillateur harmonique dissipatif, nous pourrions donc écrire les trajectoires sous la forme :

$$x(t) = \left[(x_p^0 - x_0) \sqrt{\cos^2(\Omega t) + \frac{\hbar^2}{16\mu^2\Omega^2\sigma_0^4} \sin^2(\Omega t)} + x_0 \left(\cos(\Omega t) + \frac{\gamma}{2\Omega} \sin(\Omega t) \right) + \frac{p_0}{\mu\Omega} \sin(\Omega t) \right] e^{-\frac{\gamma t}{2}}. \quad (4.2.34)$$

Sans démonstration, nous pourrions donner quelques résultats complémentaires, comme par l'exemple :

$$x(t) = x_0 - \frac{\Gamma t}{\gamma} + \left[(x_p^0 - x_0) \sqrt{\cosh^2\left(\frac{\gamma t}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{4\mu^2\gamma^2\sigma_0^4} \sinh^2\left(\frac{\gamma t}{2}\right)} + 2\left(\frac{p_0}{\mu\gamma} + \frac{\Gamma}{\gamma^2}\right) \sinh\left(\frac{\gamma t}{2}\right) \right] e^{-\frac{\gamma t}{2}}, \quad (4.2.35)$$

l'équation des trajectoires dans le cas d'un potentiel linéaire dissipatif.

De nombreuses expressions peuvent être déterminées analytiquement, que ce soit des relations sur l'énergie du paquet d'ondes ou encore son énergie moyenne. Cette Section a ici permis de mettre en lumière certains aspects de la théorie de Bohm à travers l'utilisation de la phase de la fonction d'onde. Nous allons poursuivre avec deux cas supplémentaires de manière à illustrer d'autres situations particulièrement intéressantes.

4.3 - L'ammoniac

4.3.1 – Problème

L'ammoniac est une molécule constituée d'un atome d'azote et de trois atomes d'hydrogène, l'ensemble formant un tétraèdre. Dès lors, les trois hydrogènes peuvent passer d'un côté et de l'autre de l'atome d'azote, mettant en lumière deux positions stables. Le passage rapide d'une configuration à une autre, familièrement appelé "flip-flop", s'effectue avec une fréquence de résonance de l'ordre de 23 GHz. Dans notre étude, nous ne nous intéressons pas au problème de l'interaction rotationnelle et vibrationnelle. L'équation de Schrödinger ne fait donc pas apparaître de potentiel centrifuge et s'écrit comme l'Equation (4.1.1). Afin de décrire le potentiel d'interaction, il est usuel de considérer une grandeur x sans dimension (ou unité arbitraire) en abscisse [100]. Nous admettrons que le potentiel est défini tel

$$U(x) = h \tan^2 x - b \sin^2 x, \quad (4.3.1)$$

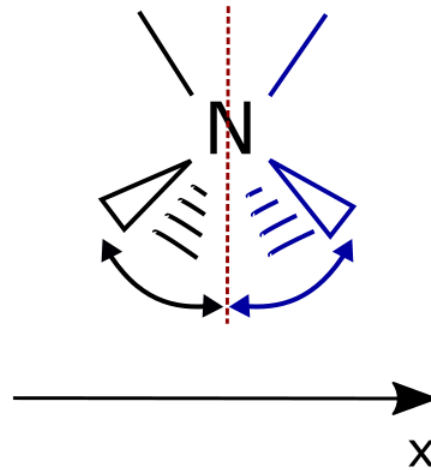
h et b étant deux constantes paramétrant le potentiel. Ce potentiel est bien symétrique en $x = 0$, l'énergie étant également donnée en unité arbitraire.

La Figure 4.1 permet de schématiser la situation de l'ammoniac et de ses configurations stables à gauche (noir) et à droite (bleu) de l'atome d'azote. Le plan de symétrie (pointillés en rouge) constitue une barrière de potentiel pouvant être franchie par effet Tunnel. Les paramètres du potentiel sont choisis de manière à décrire le potentiel et les niveaux d'énergie de NH_3 ; $h = 103041$, $b = 120017.49$ [100]. Ces paramètres sont sans dimension pour définir la forme mathématique du potentiel. Dans la Section suivante, nous montrerons qu'une unité pourra malgré tout être définie dans le but de reproduire fidèlement le spectre énergétique de la molécule d'ammoniac.

4.3.2 – Paquet d'ondes et trajectoires Bohmiennes

Nous avons choisi de générer un paquet d'ondes Gaussien initialement centré dans l'un des puits de NH_3 , ici celui de droite. La Gaussienne est de la forme :

$$\psi(x, 0) = \sqrt[4]{\frac{1}{4\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{8\sigma^2}\right). \quad (4.3.2)$$

FIGURE 4.1 – Schéma du problème de NH_3

La molécule d'ammoniac est représentée dans la représentation de Cram. Sur le schéma, deux configurations stables apparaissent, à gauche (noir) et à droite (bleu) de l'atome d'azote. Ces deux positions constituent des puits de potentiel tandis que le plan de symétrie (pointillés en rouge) s'assimile à une barrière de potentiel (voir potentiel représenté selon l'axe x dans la Figure 4.2). Le passage rapide d'une configuration à une autre s'effectue par effet Tunnel.

La fonction d'onde dépendante du temps est alors obtenue en laissant le paquet d'ondes se propager dans le temps tel :

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right), \quad (4.3.3)$$

les coefficients c_n étant définis par la relation

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \psi(x, 0) dx. \quad (4.3.4)$$

Les fonctions $\psi_n(x)$ sont les fonctions propres de l'Hamiltonien et sont associées aux énergies propres E_n . La méthode DVR [68] exprimée en coordonnées cartésiennes ($x \in]-\infty, +\infty[$) a été utilisée pour générer les couples (ψ_n, E_n) pour un grand nombre de valeurs n .

La Figure 4.2 permet d'illustrer le potentiel modèle de NH_3 ainsi que la densité de probabilité du paquet d'ondes initial $\psi(x, 0)$. Les paramètres sont identiques à ceux donnés par Sitnitsky [100] et nous permettent d'accéder à des énergies E_n similaires : $E_1 = -466.82$; $E_2 = -466.56$; $E_3 = -153.26$; $E_4 = -138.03$. Il est possible de donner une unité physique aux énergies en considérant que la différence d'énergie entre les deux premiers

niveaux est de l'ordre de 0.8 cm^{-1} . Les trajectoires quantiques sont représentées juste au-dessus du potentiel de manière à visualiser en abscisse le passage des particules d'un puits à l'autre par effet Tunnel. L'ordonnée des trajectoires est ainsi réservée au temps t (en picosecondes). Les paramètres de la Gaussienne sont $x_0 = \frac{\pi}{12}$ et $\sigma^2 = 0.002$. L'énergie moyenne du paquet d'ondes est de -450.66 .

Une autre représentation est donnée dans la Figure 4.3. Cette figure est marquante sur le plan pédagogique puisqu'elle permet de relier la position des trajectoires Bohmiennes à une configuration particulière, c'est-à-dire une présence plus ou moins significative dans chaque puits.

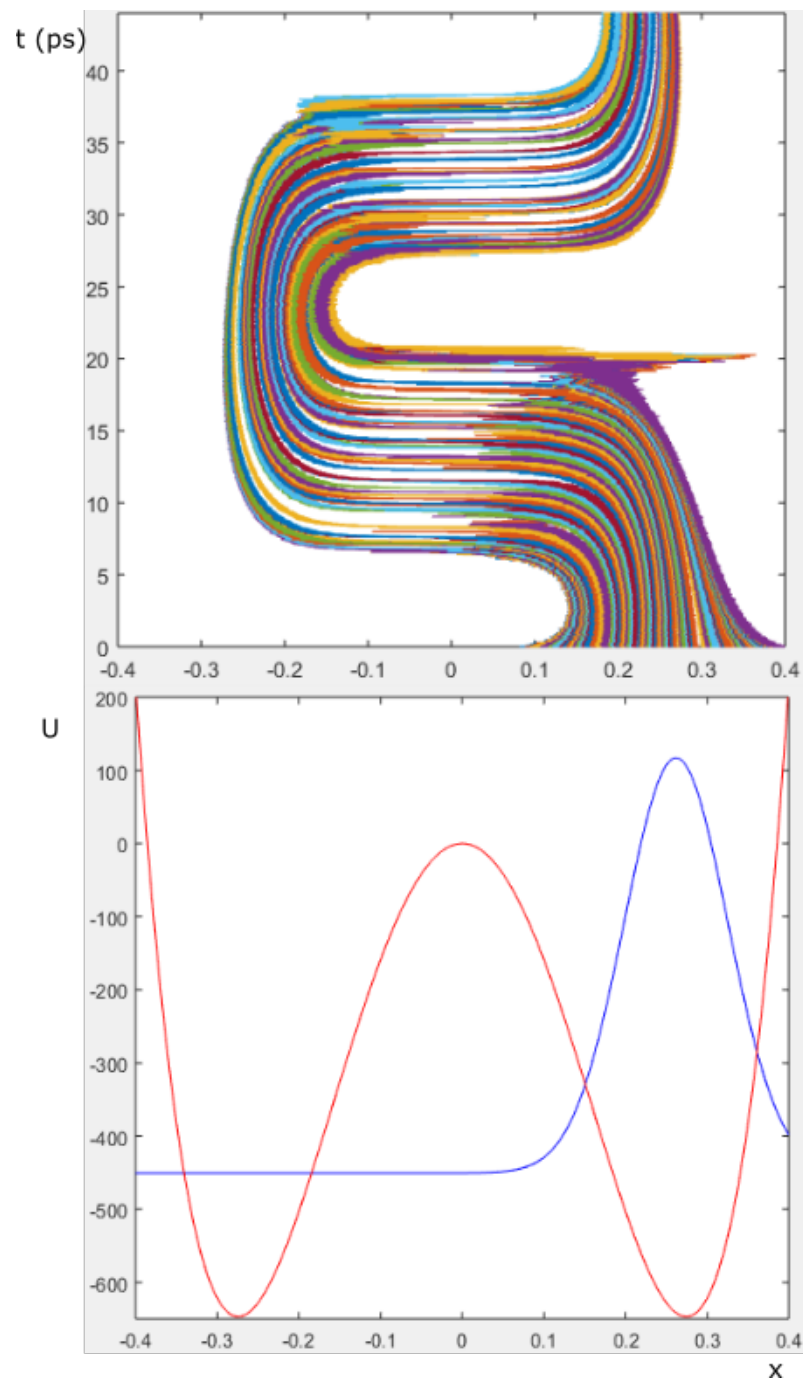


FIGURE 4.2 – Trajectoires Bohmiennes et potentiel de l'ammoniac

En abscisse sont distribuées les différentes positions initiales des particules Bohmiennes. Ces particules évoluent en fonction du temps le long de leur trajectoire.

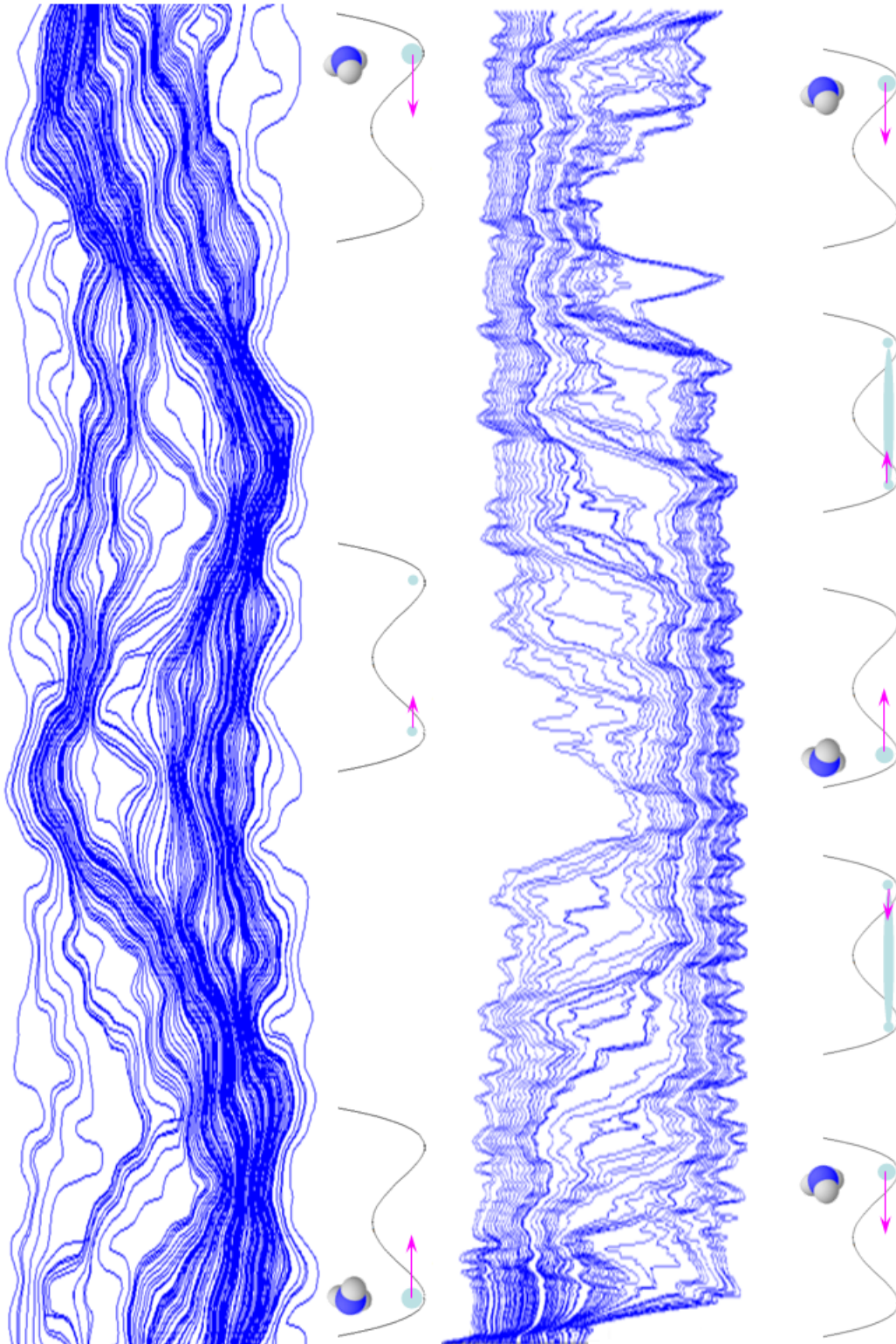


FIGURE 4.3 – Trajectoires Bohmiennes de l’ammoniac et schématisation de la configuration associée

Deux représentations des trajectoires Bohmiennes (bleu) sont tracées dans deux modélisations différentes. En-dessous des trajectoires, un schéma permet d’appréhender de manière simple le passage du paquet d’ondes d’un puits à l’autre par effet tunnel.

4.4 - **Mouvement d'un rotor moléculaire plongé dans son environnement**

4.4.1 – **Contexte de la démarche**

Pour situer le contexte, ces dernières années, le laboratoire MOLTECH-Anjou s'est largement impliqué dans la synthèse et l'analyse de rotors moléculaires [101]. En particulier, le bicyclo-octane (BCO) et le bicyclo-pentane (BCP) sont deux cristaux amphidynamiques dont la molécule peut être vue comme un rotor à trois pales. L'étude de ces rotors s'est révélée particulièrement attractive, notamment lorsque une étude de la réponse optique a montré que le BCO était générateur de SHG (génération de seconde harmonique), malgré le caractère centro-symétrique de ce cristal; d'ordinaire, la théorie stipule que la SHG ne peut survenir que dans les milieux non centro-symétriques. Il en résulte que la SHG persiste dans ce cas du fait d'une brisure spontanée de symétrie, un effet remarquable laissant presque entrevoir une nouvelle physique. En parallèle, des expériences de diffractions RX ont été effectuées sur ces cristaux. Ces expériences nous ont largement renseignés sur la physique des rotors, notamment en terme d'étude de leur stabilité. Les deux cristaux étudiés ont laissé apparaître deux positions de stabilité, l'une majoritaire (M), l'autre minoritaire (m). Ces positions constituent des sites d'occupation correspondant à des configurations stables des rotors. Pour les rotors tripales rigides étudiés où les pales sont séparées d'un angle de 120°, les deux configurations stables sont séparées de 60°.

En toute rigueur, la physique des rotors dans le cadre de la diffraction RX doit être décrite par la matrice densité. Il en va naturellement de même pour tous les phénomènes microscopiques se confrontant à des variations thermiques de l'environnement. Ces variations apportent un désordre dans l'environnement des rotors découlant directement du couplage entre le système étudié et le bain thermique. Il est donc indispensable d'adopter la vue statistique de la matrice densité. Dans notre cadre, l'opérateur densité est décrit tel un "mixed state", c'est-à-dire une superposition de densités de probabilités d'états possibles, chacune pondérée par une probabilité classique. De manière générale, l'opérateur densité décrivant ce mixed state est défini tel :

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad (4.4.1)$$

où les p_i désignent les probabilités classiques et $|\psi_i\rangle$ un état quantique possible. Rapp-

lons malgré tout que p_i ne doit pas être confondu avec la probabilité de trouver le système dans l'état $|\psi_i\rangle$, notamment si les états $|\psi_i\rangle$ ne sont pas orthogonaux entre eux. Toutefois, nous vérifions la propriété $\sum_i p_i = 1$.

Il est extrêmement important de noter qu'il s'agit donc de sommer les amplitudes de probabilités $|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ et non les fonctions d'ondes ψ_i elles-mêmes. La conséquence évidente est qu'une fois le mixed state formé, il est mathématiquement impossible de remonter aux paquets d'ondes initiaux. Un traitement quantique pur, c'est-à-dire via une fonction d'onde seule, ne peut donc qu'échouer à rendre compte parfaitement du couplage thermique croissant avec la température T . Afin de rendre compte de l'expérience de diffraction RX, nous nous intéresserons à la matrice densité dans le cadre d'un ensemble microcanonique. Cette approche est justifiée [102] puisque nous devons respecter le principe de minimum de connaissance du système, compte tenu du fait que seule l'énergie thermodynamique nous est accessible. Dans cette optique, l'entropie S du système doit être maximisée. En effet, il faut comprendre que la moindre diminution de l'entropie supposerait une connaissance plus poussée du système thermodynamique. L'opérateur densité est donc décrit tel :

$$\hat{\rho} = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \quad (4.4.2)$$

avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$, Z la fonction de partition vérifiant la propriété $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ et E_n est l'énergie propre du système considéré. $|\psi_n\rangle$ correspond à l'état propre d'ordre n .

Dans la base propre de l'Hamiltonien mn , la matrice densité est diagonale. Cette propriété est typique d'un système tel qu'un ensemble microcanonique [102] où chaque état composant le mixed state est un état stationnaire. D'ailleurs, en considérant la fameuse équation de Liouville-von Neumann décrivant la variation temporelle de la matrice densité, $i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$, si la matrice densité est diagonale dans la base propre de l'Hamiltonien, alors les éléments ρ_{mn} sont indépendants du temps. Par extension, la probabilité thermique sera également une constante du temps. L'usage des trajectoires Bohmiennes est alors interdit dans ce contexte pour deux raisons : (i) la matrice densité nous donne accès à la densité de probabilité et non à la fonction d'onde ; (ii) les variations temporelles ont totalement disparues. Nous allons donc mettre de côté la dépendance thermique en nous focalisant sur l'évolution d'un paquet d'onde dans le potentiel agissant sur un rotor.

4.4.2 – La théorie de Bohm appliquée aux rotors moléculaires

En ce qui concerne notre problème, il faut souligner que la coordonnée est désormais angulaire. Par conséquent, il est indispensable de vérifier systématiquement l'homogénéité de chaque équation ou grandeur à mettre en jeu. Ainsi, il faudra altérer les Equations (4.1.5) et (4.1.6) tel que :

$$\partial_t R + \frac{\partial_\phi R}{\mu r_0^2} \partial_\phi S + \frac{R}{2\mu r_0^2} \partial_\phi^2 S = 0, \quad (4.4.3)$$

et

$$\partial_t S + \frac{(\partial_\phi S)^2}{2\mu r_0^2} + U - \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \frac{\partial_\phi^2 R}{R} = 0, \quad (4.4.4)$$

r_0 étant une constante, ici une longueur caractéristique, μ la masse réduite et ∂_ϕ désignant la dérivée partielle par rapport à ϕ .

Etant donné que l'on considère l'angle ϕ pour caractériser la rotation des pales du rotor, il apparait évident de considérer r_0 comme le rayon d'une pale. Par conséquent, le champ des vitesses sera également affecté :

$$v(\phi, t) = \frac{\partial_\phi S(\phi, t)}{\mu r_0^2}. \quad (4.4.5)$$

4.4.3 – Trajectoires d'un rotor dans son environnement

Le potentiel $U(\phi)$ considéré est modélisé en considérant les interactions électrostatiques entre chaque atome de la molécule composant le rotor et les atomes des rotors voisins. Il s'agit donc de modéliser non pas un rotor isolé mais un rotor plongé dans son environnement. Sans perdre de temps en généralités, le potentiel sera décrit mathématiquement par :

$$U(\tilde{\phi}) = \frac{4895\hbar^2}{32mr_0^2} [1 + 1.3 \cos(3\tilde{\phi}) - 8 \cos(6\tilde{\phi})], \quad (4.4.6)$$

$\tilde{\phi} = \phi - \Delta\phi$. $\Delta\phi$ est déterminé numériquement de manière à décaler le potentiel : ainsi, des barrières de potentiel sont centrées aux extrémités ($\phi = \pm\pi$).

Cette fonction mathématique est adaptée pour modéliser le potentiel du BCO, $U(\phi)$ étant exprimé en cm^{-1} . La Figure 4.4 illustre ce potentiel en fonction de la coordonnées ϕ exprimée en radians. Le potentiel est périodique de période $\frac{2\pi}{3}$ afin de modéliser les trois

pales du rotor. Dans chaque période, nous retrouvons deux puits de potentiel, constituant chacun une position de stabilité.

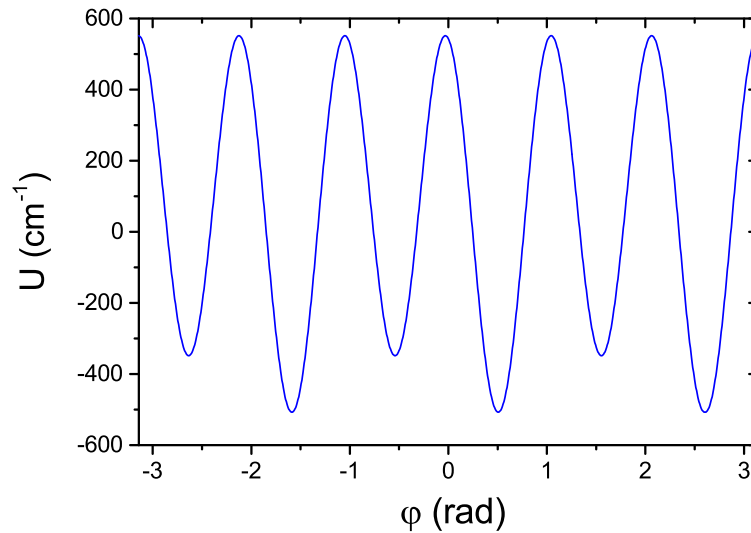


FIGURE 4.4 – Modélisation du potentiel appliqué à un rotor

Le potentiel présente trois motifs périodiques en référence aux 3 pales du rotor. Une barrière de potentiel sépare deux positions d'équilibre.

En ce qui concerne le paquet d'ondes, sa propagation dans le temps sera réalisée à l'aide des Equations (4.3.3) et (4.3.4), les fonctions propres et énergies propres étant déterminées numériquement par l'utilisation de la méthode DVR en coordonnées cylindriques, $\phi \in [-\pi, \pi]$. Les conditions de périodicité aux extrémités sont injectées en diagonalisant l'Hamiltonien dans la base $e^{im\phi}$.

La Figure 4.5 représente les trajectoires Bohmiennes. A chaque particule Bohmienne est associée l'extrémité d'une pale du rotor.

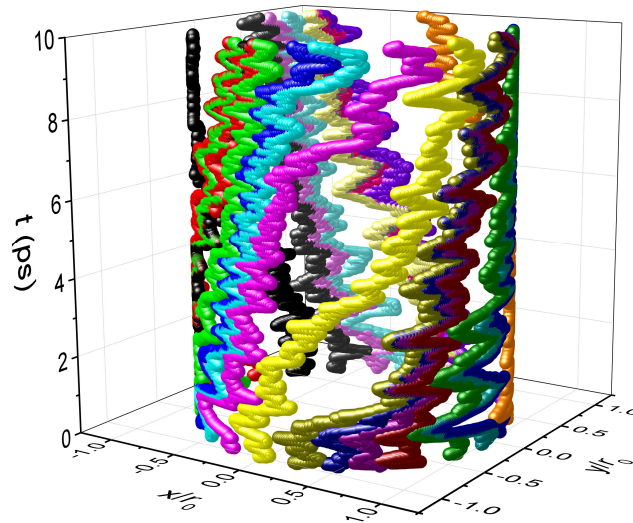


FIGURE 4.5 – Trajectoires Bohmiennes associées à l'extrémité des pales des rotors

Un grand nombre de positions initiales est considéré. Les trajectoires sont tracées en fonction du temps (en picosecondes). Bien que le potentiel ne soit pas superposé aux trajectoires pour ne pas surcharger la figure, nous pouvons entrevoir les passages brefs des particules d'une position stable à une autre à travers les barrières de potentiel.

4.5 - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons entrevu certains aspects de la théorie de Bohm. La théorie de Bohm est une alternative à la vue ondulatoire probabiliste de la fonction d'onde et de la densité de probabilité. Les deux vues ne sont néanmoins pas éloignées, la phase faisant intrinsèquement partie de la fonction d'onde. Cette théorie est surtout une autre forme de méthode phase-amplitude venant faire écho à celle présentée au cours des Chapitres 1, 2 et 3. Bien que non abordé au cours de manuscrit, notons que le concept de trajectoires quantiques s'inscrit dans un contexte très large où peuvent intervenir d'autres outils, comme par exemple les trajectoires quantiques complexes pour ne citer qu'elles.

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, la vision très générale de la méthode phase-amplitude est ici mise au service de deux grands domaines de la physique théorique, la théorie des collisions principalement et la théorie des trajectoires Bohmiennes. Dans chaque cas, la phase (et intrinsèquement l'amplitude) de la fonction d'onde joue un rôle prépondérant. L'ensemble des travaux réalisés peut se résumer en 4 points :

1. Mise en œuvre d'une formulation intégrale de la phase asymptotique (phase shift) pour des potentiels d'interaction de courte portée. Cette élégante et compacte formule s'est avérée relativement simple à implémenter puisque ne nécessitant qu'une intégration le long de la coordonnée radiale et constitue une alternative aux méthodes de référence pour le calcul de δ .
2. Modélisation du potentiel de van der Waals de l'espèce He-He. Cette approche nous a permis de déterminer un ensemble de propriétés thermophysiques et de transport (viscosité, conductivité thermique, coefficient de Viriel, section efficace). Au final, notre modèle dénommé EDbp s'avère redoutablement efficace pour reproduire le comportement physique des espèces $^4\text{He}-^4\text{He}$ et $^3\text{He}-^3\text{He}$.
3. Généralisation de la formule pour la phase en excès δ à des potentiels de portée infinie et aux potentiels persistants. Le potentiel de Coulomb, des potentiels croissants linéairement ou quadratiquement ainsi que leur combinaison avec des potentiels courte portée ou longue portée ont été traités. Dans ces cas, la phase ne converge pas asymptotiquement vers un phase constante mais continue au contraire de s'accumuler en tous points r . La généralisation de l'approche présentée au cours du Chapitre 1 ne peut se faire qu'au prix de traiter de concepts de fonction phase, d'équation de Lippmann-Schwinger complexe et de Volterra. L'introduction de la notion de phase irrégulière permet désormais une comparaison directe avec la phase de Milne.

4. Modélisation de l'évolution temporelle de paquets d'ondes par le biais de trajectoires quantiques. A nouveau, la phase de la fonction d'onde joue un rôle crucial dans cette vue corpusculaire du paquet d'ondes, la phase guidant les particules le long de leur trajectoire.

Au final, ces travaux ont donné lieu à trois publications [42, 82, 97] et une quatrième a été soumise [98].

Références

- [1] J. Joachain, *Quantum Collision Theory* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975). [2](#), [10](#), [14](#), [29](#), [30](#), [32](#), [79](#), [117](#)
- [2] W. Cencek, M. Przybytek, J. Komasa, J. B. Mehl, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **136**, 224303 (2012). [3](#), [4](#), [15](#), [30](#), [63](#)
- [3] E. Bich, R. Hellmann, and E. Vogel, *Mol. Phys.* **105**, 3035 (2007). [3](#), [4](#), [17](#), [26](#), [38](#), [46](#), [54](#), [55](#), [56](#), [57](#), [58](#), [62](#), [63](#), [64](#), [66](#)
- [4] R. Hellmann, E. Bich, and E. Vogel, *Mol. Phys.* **105**, 3013 (2007). [4](#), [26](#), [27](#), [38](#), [46](#), [55](#)
- [5] R. A. Aziz, M. J. Slaman, A. Koide, A. R. Allnatt, and W. J. Meath, *Mol. Phys.* **77**, 321 (1992). [4](#), [12](#), [26](#), [38](#), [46](#), [55](#), [56](#), [57](#), [87](#), [88](#), [90](#), [91](#), [93](#), [95](#), [96](#), [111](#), [112](#)
- [6] R. A. Aziz, F. R. W. McCourt, and C. C. K. Wong, *Mol. Phys.* **61**, 1487 (1987). [4](#), [23](#), [25](#), [31](#), [38](#), [98](#), [99](#)
- [7] B. Jäger and E. Bich, *J. Chem. Phys.* **146**, 214302 (2017). [4](#), [15](#)
- [8] R. A. Aziz and A. van Dalen, *J. Chem. Phys.* **78**, 2402 (1983). [4](#), [33](#)
- [9] B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich, and E. Vogel, *Mol. Phys.* **107**, 2181 (2009). [4](#), [33](#)
- [10] R. Hellmann, E. Bich, and E. Vogel, *Mol. Phys.* **106**, 133 (2008). [4](#), [33](#)
- [11] L. A. Viehland, A. R. Janzen, and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **102**, 5444 (1995). [4](#), [53](#), [58](#)
- [12] R. A. Aziz, A. R. Janzen, and M. R. Moldover, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1586 (1995). [4](#)
- [13] A. R. Janzen and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **107**, 914 (1997). [4](#)
- [14] F. Luo, C. F. Giese, and W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.* **104**, 1151 (1996). [4](#)
- [15] J. Léonard, M. Walhout, A. P. Mosk, T. Müller, M. Leduc, and C. Cohen-Tannoudji, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 073203 (2003). [4](#)
- [16] J. Voigtsberger, S. Zeller, J. Brecht, N. Neumann, F. Sturm, H.-K. Kim, M. Waitz, F. Trinter, M. Kunitski, A. Kalinin, J. Wu, W. Schöllkopf, D. Bressanini, A. Czasch, J.

- B. Williams, K. Ullmann-Pfleger, L. P. H. Schmidt, M. S. Schöffler, R. E. Grisenti, T. Jahnke, and R. Dörner, *Nat. Commun.* **5**, 5765 (2014). [4](#)
- [17] M. Kunitski, S. Zeller, J. Voigtsberger, A. Kalinin, L. P. H. Schmidt, M. S. Schöffler, A. Czasch, W. Schöllkopf, R. E. Grisenti, T. Jahnke, D. Blume, and R. Dörner, *Science* **348**, 551 (2015). [4](#)
- [18] S. Zeller *et al*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, 14651 (2016). [4](#)
- [19] F. Ratchet, M. Chrysos, C. Guillot-Noël, and Y. Le Duff, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2120 (2000). [4](#)
- [20] F. Ratchet, Y. Le Duff, C. Guillot-Noël, and M. Chrysos, *Phys. Rev. A* **61**, 062501 (2000). [4](#)
- [21] C. Guillot-Noël, M. Chrysos, Y. Le Duff, and F. Ratchet, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 569 (2000). [4](#)
- [22] C. Guillot-Noël, Y. Le Duff, F. Ratchet, and M. Chrysos, *Phys. Rev. A* **66**, 012505 (2002). [4](#)
- [23] P. Stipanović, L. Vranješ Markić, and J. Boronat, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 185101 (2016). [4](#)
- [24] M. S. A. El-Kader, *Mol. Phys.* **111**, 3019 (2013). [4](#)
- [25] V. M. Efimov, *Phys. Lett. B* **338**, 563 (1970). [4](#), [38](#)
- [26] V. M. Efimov, *Nucl. Phys. A* **210**, 157 (1973). [4](#), [38](#)
- [27] R. Moszyński, T. G. A. Heijmen, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **104**, 6997 (1996). [4](#)
- [28] C. Hättig, H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen, H. Koch, B. Fernández, and A. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **111**, 10099 (1999). [4](#)
- [29] G. Maroulis, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4772 (2000). [4](#)
- [30] S. Zeller, M. Kunitski, J. Voigtsberger, M. Waitz, F. Trinter, S. Eckart, A. Kalinin, A. Czasch, L. P. H. Schmidt, T. Weber, M. Schäffler, T. Jahnke, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 083002 (2018). [4](#)
- [31] D. Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 166 (1952). [5](#)
- [32] C. Philippidis, C. Dewdley, and B. J. Hiley, *Il Nuovo Cimento B* **52**, 16 (1979). [6](#)
- [33] O. Nairz, M. Arndt, and A. Zeilinger, *Am. J. Phys.* **71**, 319 (2002). [6](#)

- [34] M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw, and A. Zeilinger, *Nature* **401**, 680 (1999). [6](#)
- [35] N. A. Lemos, G. A. Monerat, *Gen. Relativ. Gravit.*, **35**, 423 (2003). [6](#), [122](#)
- [36] R. W. Robinett and L. C. Basset, *Found. Phys.* **17**, 607 (2004). [6](#), [122](#)
- [37] E. R. Bittner, *J. Chem. Phys.* **112**, 9703 (2000). [6](#), [122](#)
- [38] M. V. John and K. Mathew, *Found. Phys.* **43**, 859 (2013). [6](#)
- [39] Y. Goldfarb, I. Degani, and D. J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **125**, 231103 (2006). [6](#)
- [40] Y. Goldfarb and D. J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **127**, 161101 (2007); N. Zamstein and D. J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **140**, 041105 (2014); W. Koch and D. J. Tannor, *Chem. Phys. Lett.* **683**, 306 (2017). [6](#)
- [41] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1972). [11](#), [12](#), [17](#), [22](#), [42](#), [80](#), [91](#), [95](#), [97](#), [113](#), [114](#)
- [42] H. Piel and M. Chrysos, *Mol. Phys.* **116**, 2364 (2018). [13](#), [34](#), [117](#), [144](#)
- [43] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics : Nonrelativistic Theory* (Pergamon Press, Oxford, 1958). [14](#)
- [44] F. Sharipov and V. J. Benites, *J. Chem. Phys.* **147**, 224302 (2017). [14](#)
- [45] J. J. Hurly and J. B. Mehl, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **112**, 75 (2007). [15](#), [26](#), [30](#), [55](#), [56](#), [63](#), [64](#), [68](#), [90](#)
- [46] J. J. Hurly, G. T. McConville, and W. L. Taylor, *Algorithms and Fortran Programs to Calculate Quantum Collision Integrals for Realistic Intermolecular Potentials*, MLM-3635 (Miamisburg, EG&GMAT 1990). [10](#), [15](#), [21](#), [23](#), [25](#), [91](#)
- [47] G. T. McConville and J. J. Hurly, *Metrologia* **28**, 375 (1991). [15](#), [21](#), [23](#), [87](#)
- [48] J. E. Kilpatrick, W. E. Keller, E. F. Hammel, and N. Metropolis, *Phys. Rev.* **94**, 1103 (1954). [15](#), [63](#), [64](#), [66](#), [85](#)
- [49] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, second ed. (Springer, New York, 1982). [10](#), [15](#), [29](#), [79](#)
- [50] L. F. Canto and M. S. Hussein, *Scattering Theory of Molecules, Atoms and Nuclei* (World Scientific, Singapore, 2013). [15](#)
- [51] H. Wei and R. J. Le Roy, *Mol. Phys.* **104**, 147 (2006). [17](#), [21](#)
- [52] B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **69**, 4678 (1978). [17](#)

- [53] F. Calogero, *Variable Phase Approach to Potential Scattering* (Academic, New York, 1967). [17](#), [34](#), [117](#)
- [54] K. Chadan, R. Kobayashi, and T. Kobayashi, *J. Math. Phys.* **42**, 4031 (2001). [17](#), [34](#), [117](#)
- [55] D. J. Kouri, A. Vijay, and D. K. Hoffman, *J. Phys. Chem. A* **107**, 7230 (2003). [18](#), [79](#), [82](#), [117](#)
- [56] R. J. Le Roy, *Computer Program for Calculating Phase Shifts and Time delays for Scattering on a Spherical Potential*, Chemical Physics Research Report CP-107R (University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 1979). [21](#), [22](#)
- [57] M. Chrysos and R. Lefebvre, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 2627 (1993). [22](#)
- [58] M. Chrysos, O. Atabek, and R. Lefebvre, *Phys. Rev. A* **48**, 3858 (1993). [22](#)
- [59] N. Moiseyev, M. Chrysos, O. Atabek, and R. Lefebvre, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 2007 (1995). [22](#)
- [60] J. B. Mehl, *C. R. Physique* **10**, 859 (2009). [26](#)
- [61] B. E. Gammon, *J. Chem. Phys.* **64**, 2556 (1976). [26](#), [27](#), [63](#), [64](#)
- [62] K. H. Berry, *Metrologia* **15**, 89 (1979). [26](#), [27](#), [63](#), [64](#)
- [63] R. C. Kemp, W. R. G. Kemp, and L. M. Besley, *Metrologia* **23**, 61 (1986). [26](#), [27](#), [63](#), [64](#)
- [64] F. C. Maticotta, G. T. McConville, P. P. M. Steur, and M. Durieux, *Metrologia* **24**, 61 (1987). [26](#), [27](#), [63](#), [66](#)
- [65] J. R. Taylor, *Scattering Theory : The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions* (Dover, New York, 2006). [29](#), [32](#), [79](#)
- [66] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics, Revised Edition* (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1994). [29](#)
- [67] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *Theory of Atomic Collisions* (Clarendon Press, Oxford, 1949). [29](#), [32](#)
- [68] D. T. Colbert and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **96**, 1982 (1992). [33](#), [133](#)
- [69] V. V. Meshkov, A. V. Stolyarov, and R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **135**, 154108 (2011). [34](#)
- [70] L. L. Lohr and S. M. Blinder, *Int. J. Quantum Chem.* **53**, 413 (1995). [38](#)
- [71] S. M. Blinder and L. L. Lohr, *Mol. Phys.* **99**, 53 (2001) ; L. L. Lohr and S. M. Blinder, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 419 (2002). [38](#)
- [72] L. L. Lohr and S. M. Blinder, *Phys. Rev. A* **69**, 064102 (2004). [38](#)

- [73] N. Kurita and H. Sekino, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 139 (2001); N. Kurita and H. Sekino, *Int. J. Quant. Chem.* **91**, 355 (2003). [39](#)
- [74] M. Chrysos, *J. Chem. Phys.* **146**, 024106 (2017). [39](#)
- [75] R. Feltgen, H. Kirst, K. A. Kohler, H. Pauly, and F. Torello, *J. Chem. Phys.* **76**, 2360 (1982). [44](#), [69](#), [70](#), [71](#), [72](#)
- [76] M. Himbert, V. Lefevre-Seguin, P. J. Dupont-Roc, M. Leduc, and F. Laloë, *J. Phys. Lett.* **44**, 523 (1983). [53](#)
- [77] E. W. Becker, R. Misenta, and F. Schmeissner, *Z. Phys.* **137**, 126 (1954). [55](#), [56](#), [58](#), [59](#)
- [78] E. W. Becker and R. Misenta, *Z. Phys.* **140**, 535 (1955). [55](#), [56](#), [58](#), [59](#)
- [79] A. G. Clarke and E. B. Smith, *J. Chem. Phys.* **51**, 4156 (1969). [55](#), [56](#)
- [80] A. G. Shashkov, N. A. Nesterov, V. M. Sudnik, and V. I. Aleinikova, *J. Eng. Phys.* **30**, 439 (1976). [58](#), [61](#)
- [81] J. C. Mester, E. S. Meyer, M. W. Reynolds, T. E. Huber, Z. Zhao, B. Freedman, J. Kim, and I. F. Silvera, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1343 (1993). [62](#), [69](#), [70](#), [71](#), [72](#)
- [82] M. Chrysos and H. Piel, *J. Chem. Phys.* **147**, 034105 (2017). [74](#), [144](#)
- [83] W. E. Milne, *Phys. Rev.* **35**, 863 (1930). [78](#)
- [84] B. Yoo and C. H. Greene, *Phys. Rev. A* **34**, 1635 (1986). [78](#)
- [85] J. P. Burke, C. H. Greene, and J. L. Bohn, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3355 (1998). [78](#)
- [86] B. P. Ruzic, C. H. Greene, and J. L. Bohn, *Phys. Rev. A* **87**, 032706 (2013). [78](#)
- [87] J. Hazra, B. P. Ruzic, N. Balakrishnan, and J. L. Bohn, *Phys. Rev. A* **90**, 032711 (2014). [78](#)
- [88] J. Hazra, B. P. Ruzic, J. L. Bohn, and N. Balakrishnan, *Phys. Rev. A* **90**, 062703 (2014). [78](#)
- [89] J. M. Lecomte and M. Raoult, *Mol. Phys.* **105**, 1575 (2007). [78](#)
- [90] D. Shu, I. Simbotin, and R. Côté, *Phys. Rev. A* **97**, 022701 (2018). [78](#)
- [91] R. A. Gonzales, J. Eisert, I. Koltracht, M. Neumann, and G. Rawitscher, *J. Comput. Phys.* **134**, 134 (1997). [81](#), [89](#), [117](#)
- [92] L. Greengard and V. Rokhlin, *Commun. Pure Appl. Math.* **44**, 419 (1991). [81](#)
- [93] E. Buendia, R. Guardiola, and M. Montoya, *J. Comput. Phys.* **68**, 188 (1987). [81](#)

-
- [94] K. Chadan and P. C. Sabatier, *Inverse Problems in Quantum Scattering Theory*, Second Edition, Texts and Monographs in Physics (Springer-Verlag, New York, 1989). 85
- [95] S. Flügge, *Practical Quantum Mechanics* (Springer-Verlag, Berlin, 1999). 87, 114
- [96] G. Rawitscher, *Comput. Phys. Commun.* **191**, 33 (2015). 100, 101, 103, 104
- [97] H. Piel and M. Chrysos, *Mol. Phys.* **xxx**, xxxx (2019). 118, 144
- [98] H. Piel and M. Chrysos (submitted). 118, 144
- [99] S. V. Mousavi and S. Miret-Artés, *J. Phys. Commun.* **2**, 035029 (2018). 123, 127
- [100] A. E. Sitnitsky, *Vib. Spectrosc.* **93**, 36 (2017). 132, 133
- [101] C. Lemouchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6371 (2011); C. Lemouchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7880 (2012); C. Lemouchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9366 (2013); G. Bastien *et al.*, *CrystEngComm* **16**, 1241 (2014). 137
- [102] U. Fano, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 1 (1957). 138

Annexes

Sommaire

A - L'algorithme de Numerov	II
B - Dérivées de l'amplitude et de la phase relatives au Chapitre 4	IV
C - Justification que σ_i^2 soit solution de l'Equation différentielle non linéaire (4.2.17)	VI

A - L'algorithme de Numerov

L'algorithme de Numerov est reconnu comme l'une des méthodes les plus performantes dans la résolution numérique d'équations différentielles du second ordre de part sa stabilité et son extrême précision ($O(h^6)$). Nous présenterons brièvement dans cette annexe les bases du raisonnement sur lesquelles s'établit cette méthode. Nous considérerons une équation quelconque, de la forme $y'' = fy$ où f est une fonction dépendante de la variable sur laquelle l'intégration est effectuée (la variable r sera choisie par commodité). En physique quantique, la méthode de Numerov pourra être utilisée afin de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger radiale lorsque $y = \psi$ et $f(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} + V - k^2$.

Dans un premier temps, considérons la définition de la dérivée seconde d'une fonction y quelconque. Celle-ci s'écrit :

$$y''(r) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{y(r+h) - 2y(r) + y(r-h)}{h^2}, \quad (\text{A.1.})$$

Considérant la limite quand h tend vers zéro, nous pouvons écrire le développement limité de Taylor de $y(r+h)$ et $y(r-h)$. Il vient alors

$$y(r+h) \simeq y(r) + \frac{h}{1!} y'(r) + \frac{h^2}{2!} y''(r) + \frac{h^3}{3!} y^{(3)}(r) + \frac{h^4}{4!} y^{(4)}(r) + \frac{h^5}{5!} y^{(5)}(r) + O(h^6), \quad (\text{A.2.})$$

et

$$y(r-h) \simeq y(r) - \frac{h}{1!} y'(r) + \frac{h^2}{2!} y''(r) - \frac{h^3}{3!} y^{(3)}(r) + \frac{h^4}{4!} y^{(4)}(r) - \frac{h^5}{5!} y^{(5)}(r) + O(h^6). \quad (\text{A.3.})$$

Injectant ces deux équations dans l'expression de $y''(r)$,

$$y''(r) = \lim_{h \rightarrow 0} \left(y''(r) + \frac{h^2}{12} y^{(4)}(r) + O(h^6) \right). \quad (\text{A.4.})$$

La notation $y^{(n)}$ correspond à la dérivée $n^{\text{ième}}$ de la fonction $y(r)$. Les termes $y''(r)$ et $y^{(4)}(r)$ de droite peuvent ainsi être identifiés à $f(r)y(r)$ et $f''(r)y''(r)$ respectivement.

Pour terminer, adoptons la démarche numérique nécessaire pour implémenter correctement la formule précédente. Ainsi, nous obtenons $y''_i = f_i y_i + \frac{h^2}{12} f''_i y''_i$, l'indice i référant la position r_i sur la grille numérique. Exprimant les dérivées secondes comme des différences finies, il vient finalement :

$$\frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} = \frac{1}{12} (f_{i+1} y_{i+1} - 10f_i y_i + f_{i-1} y_{i-1}), \quad (\text{A.5.})$$

que l'on écrira sous la forme plus fonctionnelle

$$y_{i+1} = \frac{G_i}{F_{i+1}} y_i - \frac{F_{i-1}}{F_{i+1}} y_{i-1}, \quad (\text{A.6.})$$

avec $F_i = 1 - \frac{h^2}{12} f_{i-1}$ et $G_i = 2 + \frac{10}{12} h^2 f_i$.

Le pas numérique h sera choisi suffisamment petit afin d'assurer une convergence convenable vers la solution. L'Equation (A.4.) suffit cependant à souligner les performances remarquables de la méthode de Numerov, son erreur numérique étant de l'ordre de $O(h^6)$.

B - Dérivées de l'amplitude et de la phase relatives au Chapitre 4

L'intérêt de cette annexe est de présenter un certain nombre de résultats analytiques abordés au cours du Chapitre 4. Ces expressions peuvent être retrouvées par dérivations successives de l'amplitude et de la phase. Elles sont répertoriées ici de manière à servir de guide pour le bon développement mathématique.

Expression de l'amplitude de la fonction d'onde

$$R(x, t) = \sqrt[4]{\frac{1}{4\pi\sigma_t^2}} \exp\left[-\frac{1}{8\sigma_t^2}(x-x_t)^2\right]. \quad (4.2.1)$$

Dérivée de l'amplitude par rapport à x

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial x} = -\frac{(x-x_t)}{4\sigma_t^2} R(x, t). \quad (4.2.2)$$

Dérivée seconde de l'amplitude par rapport à x

$$\frac{\partial^2 R(x, t)}{\partial x^2} = \left[\frac{(x-x_t)^2}{4\sigma_t^2} - 1\right] \frac{R(x, t)}{4\sigma_t^2}. \quad (4.2.3)$$

Dérivée de l'amplitude par rapport au temps t

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} = \left[\frac{(x-x_t)^2}{2\sigma_t^2} \frac{d\sigma_t^2}{dt} + \dot{x}_t(x-x_t) - \frac{d\sigma_t^2}{dt}\right] \frac{R(x, t)}{4\sigma_t^2}. \quad (4.2.4)$$

Moyenne ln R

$$\langle \ln R(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} R^2(x, t) \ln R(x, t) dx = \ln \sqrt[4]{\frac{1}{4\pi\sigma_t^2}} - \frac{1}{4}. \quad (4.2.5)$$

Expression de la phase de la fonction d'onde

$$S(x, t) = \frac{\mu}{4\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma\sigma_t^2\right)(x-x_t)^2 + p_t(x-x_t) + C(t). \quad (4.2.6)$$

Dérivée de la phase par rapport à x

$$\frac{\partial S(x, t)}{\partial x} = \frac{\mu}{2\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma\sigma_t^2\right)(x-x_t) + p_t. \quad (4.2.7)$$

Dérivée seconde de la phase par rapport à x

$$\frac{\partial^2 S(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\mu}{2\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma\sigma_t^2\right). \quad (4.2.8)$$

Dérivée de la phase par rapport au temps t

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = & \frac{\mu}{4\sigma_t^4} \left(\sigma_t^2 \frac{d^2 \sigma_t^2}{dt^2} - \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} \right)^2 \right) (x - x_t)^2 \\ & - \frac{p_t}{2\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma \sigma_t^2 \right) (x - x_t) + \dot{p}_t (x - x_t) - \dot{x}_t p_t + \dot{C}. \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

Moyenne $\gamma[s - \langle s \rangle]$

$$\gamma[s - \langle s \rangle] = \frac{\mu\gamma}{4\sigma_t^2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma \sigma_t^2 \right) (x - x_t)^2 + \gamma p_t (x - x_t) - \frac{\mu\gamma}{2} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} - \gamma \sigma_t^2 \right). \quad (4.2.10)$$

C - Justification que σ_t^2 soit solution de l'Equation différentielle non linéaire (4.2.17)

Dans cette annexe, la fonction σ_t^2 donnée au cours du Chapitre 4 est dérivée successivement afin de justifier que σ_t^2 soit solution de l'Equation différentielle non linéaire (4.2.17). σ_t^2 est donnée comme la variance de la densité de probabilité dans le cadre de l'oscillateur harmonique.

La fonction $\frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2}$ est définie telle

$$\frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} = \cos^2(\Omega t) + a^2 \sin^2(\Omega t). \quad (4.3.1)$$

Il s'en suit que les dérivées première et seconde s'écrivent respectivement

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} \right) = 2\Omega (a^2 - 1) \cos(\Omega t) \sin(\Omega t), \quad (4.3.2)$$

et

$$\frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} \right) = 2\Omega^2 (a^2 - 1) [\cos^2(\Omega t) - \sin^2(\Omega t)]. \quad (4.3.3)$$

Les termes impliqués dans l'Equation (4.2.17) sont brièvement exprimés ci-dessous :

$$\left(\frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^2} \right)^2 = \cos^4(\Omega t) + a^4 \sin^4(\Omega t) + 2a^2 \cos^2(\Omega t) \sin^2(\Omega t), \quad (4.3.4)$$

$$\frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^4} \frac{d^2 \sigma_t^2}{dt^2} = 2\Omega^2 (a^2 - 1) [\cos^4(\Omega t) - a^2 \sin^4(\Omega t)] + 2\Omega^2 (a^2 - 1)^2 \cos^2(\Omega t) \sin^2(\Omega t). \quad (4.3.5)$$

Soit F la somme des termes de l'Equation (4.2.17). Ainsi, il vient

$$F = \frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^4} \frac{d^2 \sigma_t^2}{dt^2} - \frac{1}{2\sigma_0^4} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} \right)^2 + 2\Omega^2 \frac{\sigma_t^4}{\sigma_0^4} - \frac{\hbar^2}{8m^2 \sigma_0^4} \quad (4.3.6)$$

$$\Leftrightarrow F = \frac{\sigma_t^2}{\sigma_0^4} \frac{d^2 \sigma_t^2}{dt^2} - \frac{1}{2\sigma_0^4} \left(\frac{d\sigma_t^2}{dt} \right)^2 + 2\Omega^2 \frac{\sigma_t^4}{\sigma_0^4} - 2a^2 \Omega^2 \quad (4.3.7)$$

$$\Leftrightarrow F = 2\Omega^2 (a^2 - 1) [\cos^4(\Omega t) - a^2 \sin^4(\Omega t)] \quad (4.3.8)$$

$$+ 2\Omega^2 (a^2 - 1)^2 \cos^2(\Omega t) \sin^2(\Omega t) - 2\Omega^2 (a^2 - 1)^2 \cos^2(\Omega t) \sin^2(\Omega t)$$

$$+ 2\Omega^2 (\cos^4(\Omega t) + 2a^2 \cos^2(\Omega t) \sin^2(\Omega t) + a^4 \sin^4(\Omega t)) - 2a^2 \Omega^2$$

$$\Leftrightarrow F = 2\Omega^2 (a^2 - 1) [\cos^4(\Omega t) - a^2 \sin^4(\Omega t)] \quad (4.3.9)$$

$$+ 2\Omega^2 (\cos^4(\Omega t) + 2a^2 \cos^2(\Omega t) \sin^2(\Omega t) + a^4 \sin^4(\Omega t)) - 2a^2 \Omega^2$$

C - Justification que σ_t^2 soit solution de l'Equation différentielle non linéaire (4.2.17)

Profitant de la propriété $\cos^2(\Omega t) + \sin^2(\Omega t) = 1$ et annulant ainsi les termes deux à deux, il vient finalement $F = 0$. La fonction σ_t^2 donnée est bien solution de l'Equation différentielle non linéaire (4.2.17).

Titre : Etude et modélisation quantiques de propriétés thermophysiques et de transport par des méthodes phase-amplitude : collisions, interactions, trajectoires

Mots clés : collisions atomiques et moléculaires ; hélium ; interactions van der Waals ; interactions Coulombiennes ; potentiels persistants ; propriétés thermophysiques et de transport ; trajectoires Bohmiennes

Résumé : Apparaissant sous diverses formes, les méthodes phase-amplitude sont de précieux outils pour l'infiniment petit. Dans le domaine des collisions atomiques et moléculaires, la phase de la fonction d'onde est l'ingrédient principal pour le calcul des propriétés thermophysiques et de transport en milieux dilués ou denses. Dans cette thèse, une formulation nouvelle essentiellement basée sur l'équation de Lippmann-Schwinger est développée permettant d'accéder à la définition de la phase absolue, notion cruciale pour la détermination de telles propriétés. Outre son exactitude mathématique, sa performance numérique à la fois pour des interactions de courte, longue ou infinie portée rapporte la preuve de son utilité en physique moléculaire, nucléaire ou en physicochimie. Des liens insoupçonnés avec la phase de Milne sont établis, ouvrant la voie vers une généralisation à une encore plus vaste classe

d'interactions : celles pour lesquelles la notion de portée n'a pas de sens. Une mise au point, par ailleurs, d'un modèle très simple, jadis avéré étonnamment précis pour la description d'états liés (un seul état très faiblement lié dans He₂, états Efimov dans des agrégats He₃, ...) mais totalement inadéquat pour le continuum de He—He, est faite permettant d'en déterminer également diverses propriétés thermophysiques et de transport. Enfin, la présentation de la théorie de Bohm portant sur une notion de trajectoire réelle ou complexe permet de donner un aperçu de l'utilité des méthodes phase-amplitude à l'interface entre deux descriptions, quantique et classique, à travers trois cas distincts : l'oscillateur harmonique dissipatif, la molécule d'ammoniac, et la rotation d'un rotor moléculaire bicyclo-octane tripale synthétisé sur place.

Title: Quantum study and modeling of thermophysical and transport properties by means of phase-amplitude methods: collisions, interactions, trajectories

Keywords: atomic and molecular collisions; helium; van der Waals interactions; Coulomb interactions; persistent potentials; thermophysical and transport properties; Bohmian trajectories

Abstract: Being encountered in various forms, phase-amplitude methods are powerful devices for a plethora of quantum-mechanical problems. In atomic and molecular collisions, the phase in the wavefunction of the Schrödinger equation is the principal ingredient for the computation of thermophysical and transport properties in a gas or in the condensed matter. In the current report, an original Lippmann-Schwinger-based formulation, addressing the absolute definition and calculation of phase functions and shifts, i.e., concepts instrumental in the calculation of such properties, is developed. This formulation, aside from being mathematically exact, is particularly well-suited for computations relevant to short, long and infinite range interactions, thereby offering evidence of its utility to a variety of molecular, physicochemical, or nuclear-engineering problems. Unsuspected linkages with the Milne phase are uncovered, encompassing not only all short and

infinite-range interactions in a unified framework but also the persistent ones, i.e., those in which the range is no longer a meaningful concept. Furthermore, a thoroughly improved, surprisingly simple and insightful model, which had formerly been developed for bound clusters (a single, loosely bound vibrational state in He₂, Efimov-state calculations in He₃, ...), but which at the time had failed to reproduce properties relevant to the He—He continuum, is proposed and applied to thermophysical and transport properties of helium. Finally, the concept of Bohm's real and complex trajectory is introduced and applied to three distinct case-problems at the interface between a quantum and classical description: the dissipative harmonic oscillator, the bistability of NH₃, and the rotation of a three-bladed bicyclooctane molecular rotator synthesized on the spot.