



HAL
open science

Dynamique quantique par une méthode de paquets d'ondes. Etude des collisions électron-hydrogène et atome-dihydrogène

Liza Mouret

► **To cite this version:**

Liza Mouret. Dynamique quantique par une méthode de paquets d'ondes. Etude des collisions électron-hydrogène et atome-dihydrogène. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Rennes 1, 2002. Français. NNT: . tel-00002842

HAL Id: tel-00002842

<https://theses.hal.science/tel-00002842>

Submitted on 19 May 2003

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.

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

pour obtenir

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

Mention : Physique

par

Liza MOURET

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

École doctorale : Sciences de la Matière

Composante universitaire : UFR Structure et Propriétés de la Matière

TITRE DE LA THÈSE

**Dynamique quantique par une méthode de paquets d'ondes.
Étude des collisions électron-hydrogène et atome-dihydrogène**

soutenue le 18 Novembre 2002 devant la commission d'examen

COMPOSITION DU JURY :

M.	Ronald McCARROLL	Président
M.	Stuart ALTHORPE	Rapporteur
M.	Maurice MONNERVILLE	Rapporteur
M.	Jean-Michel LAUNAY	Examineur
Mme	Mariko DUNSEATH-TERAO	Directrice de thèse

Avant-propos

Ce travail n'aurait pu voir le jour sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes auxquelles je souhaite adresser mes plus chaleureux remerciements.

Je remercie tout d'abord Mariko Dunseath-Terao qui a dirigé cette thèse. Ses précieux conseils et son enthousiasme constant ont permis la réalisation de ce travail, je lui en suis très reconnaissante. Je remercie Jean-Michel Launay, dont l'attention et les idées originales ont également contribué au bon déroulement de cette thèse. Je remercie Ronald McCarroll, professeur à l'Université de Pierre et Marie Curie Paris 6, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance et je lui exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes travaux, depuis le DEA. Stuart Althorpe, chercheur à l'Université d'Exeter, et Maurice Monnerville, maître de conférences à l'Université de Lille 1, ont accepté d'être rapporteurs, je leur en suis vivement reconnaissante et les remercie de l'attention qu'ils ont su porter à ce travail.

J'ai travaillé dans le même bureau que Kevin Dunseath durant ces trois années et je le remercie d'avoir toujours répondu avec patience et gentillesse à toutes mes questions, tant sur la partie physique que sur la partie numérique de cette thèse. Je garde en mémoire les discussions scientifiques de fin d'après-midi partagées avec Mariko, Kevin et Jean-Michel et qui ont souvent fait évoluer mon travail. Merci aussi à Mariko et Kevin d'être restés au laboratoire, parfois jusqu'à des heures bien tardives, lorsque j'avais besoin d'aide. Je remercie Béatrice Bussery-Honvault de m'avoir donné et commenté son code pour le calcul de la surface de potentiel électronique de CH_2 et Pascal Honvault et Jean-Michel Launay pour leurs résultats concernant les collisions (F , H_2) et (C , H_2). J'exprime également toute ma sympathie aux autres membres de l'équipe SIMPA : Gilles Bourhis, Sylvie Magnier, Frank Thibault et Viviane Smith ainsi qu'à Robert Georges de l'équipe de spectroscopie infrarouge.

Mes parents et mon frère m'ont toujours fait entière confiance et soutenue dans mon travail en particulier et dans la vie en général, je profite donc de cette page pour leur exprimer tout mon amour. J'ai beaucoup de peine en pensant à mon père qui n'aura pas vu cette thèse s'achever. Je sais qu'il aurait été satisfait et content de feuilleter ce manuscrit.

Je souhaite aussi remercier mes amis pour leur soutien moral et les diverses aides qu'il ont pu m'apporter au cours de ces trois ans. Les passions et angoisses du doctorant furent ainsi évoquées avec mes copains thésards en physique : Fabrice Tudoret et en chimie : Emmanuelle Orhan et Laurent Le Polles. Mention spéciale à Alban et Anne, pour beaucoup de choses, en particulier, pour ne citer que celles liées de plus près à cette thèse, à Alban pour la réalisation des vidéos présentées à la soutenance et à tous les deux pour s'être toujours intéressés à mes histoires de physique atomique et moléculaire. Merci à Katell et aux copines Anne-Claire, Morgane, Béa et Mathilde pour les déjeuners gourmands du vendredi midi. Merci à Jakez, Gaëlle, Kyrian et Fanch pour les week-end Rennais. Je remercie aussi tous les amis de Lorient, Rennes, Paris et Bruxelles, d'être là.

Le dernier mot revient à Bastien qui m'a encouragée tout au long de ce travail et qui m'a supportée, ou plus exactement a supporté mes absences, pendant les derniers mois de rédaction (merci aux copains précités de s'être occupés de lui pendant ce temps). Son humour et sa tendresse sont le meilleur des soutiens, je le remercie de tout mon cœur pour cela et pour tout le reste.

Table des matières

Introduction	1
1 Méthodes dépendantes du temps	3
1.1 Représentation spatiale	5
1.1.1 Méthode de Galerkin	5
1.1.2 Méthode des différences finies	6
1.1.3 Méthode de collocation	6
1.2 Description temporelle	9
1.2.1 Méthode <i>Second-Order Differencing</i>	9
1.2.2 Méthode <i>Split-Operator</i>	9
1.2.3 Développement en polynômes de Tchebychev	10
1.2.4 Algorithme de Lanczos	11
1.2.5 Discussion	12
1.3 Analyse du paquet d'ondes	13
1.4 Réflexions du paquet d'ondes en bordure de grille	14
1.5 Applications	16
2 Grilles pour le potentiel coulombien	19
2.1 Interpolation de Schwartz	20
2.1.1 Théorie	20
2.1.2 Application au problème coulombien	23
2.2 Spectre de l'atome d'hydrogène	26
2.3 Quadratures	31
2.3.1 Grille de Coulomb d'énergie positive	32
2.3.2 Grille de Bessel d'énergie nulle	34
2.3.3 Grille de Laguerre d'énergie négative	35
2.4 Éléments de matrices pour l'hydrogène	36
2.4.1 Valeurs moyennes de r^k	37
2.4.2 Intégrales dipolaires	38
2.5 Conclusion	41

3	Collisions électron-hydrogène	43
3.1	Théorie	45
3.1.1	Formalisme indépendant du temps	45
3.1.2	Formalisme dépendant du temps	48
3.1.3	Analyse du paquet d'ondes	51
3.2	Méthode	52
3.2.1	Représentation spatiale	52
3.2.2	Fonction d'onde initiale	54
3.2.3	Propagation temporelle	58
3.2.4	Analyse du paquet d'ondes	68
3.3	Résultats	75
3.3.1	Programmation, paramètres et temps de calculs	75
3.3.2	Ionisation et excitation de l'hydrogène par impact électronique	84
3.4	Conclusion	97
4	Collisions réactives atome-dihydrogène	99
4.1	Théorie	102
4.1.1	Hamiltonien pour le système triatomique	102
4.1.2	Fonctions angulaires	104
4.1.3	Formalisme dépendant du temps	107
4.2	Méthode	114
4.2.1	Représentation spatiale	114
4.2.2	Propagation temporelle	119
4.2.3	Absorption du paquet d'ondes en bordure de grille	121
4.2.4	Analyse du paquet d'ondes	125
4.3	Résultats	126
4.3.1	Collision réactive $\mathbf{F} + \mathbf{H}_2 \rightarrow \mathbf{FH} + \mathbf{H}$	127
4.3.2	Collision réactive $\mathbf{C}(^1\mathbf{D}) + \mathbf{H}_2 \rightarrow \mathbf{CH} + \mathbf{H}$	140
4.4	Conclusion	149
	Conclusion	155

Table des figures

2.1	Convergence de l'énergie de l'état 1s avec \mathcal{Z}	27
2.2	Grille de Laguerre : convergence des énergies des états $n = 2, 3$ avec \mathcal{Z}	29
2.3	Grille de Bessel : convergence des énergies des états $n = 2, 3$ avec \mathcal{Z}	29
2.4	Grille de Coulomb : convergence des énergies des états $n = 2, 3$ avec \mathcal{Z}	31
3.1	Comparaison de la grille coulombienne et de grilles régulières	55
3.2	Fonction d'onde radiale réduite initiale, $L = 0, S = 0, (\ell_1 \ell_2) = (00)$	57
3.3	Fonction d'onde radiale réduite initiale, $L > 0, S = 0, (\ell_1 \ell_2) = (0L)$ et $(L0)$	57
3.4	Propagation de la fonction d'onde par la méthode de <i>Split-Operator</i>	59
3.5	Fonction d'onde radiale réduite en fonction de t , $L = 0, S = 0, (\ell_1 \ell_2) = (00)$	63
3.6	Fonction d'onde radiale réduite en fonction de t , $L = 0, S = 0, (\ell_1 \ell_2) = (11), (22)$	64
3.7	Fonction d'onde radiale réduite, $t = 100$ u.a., $L = 0, S = 0, (\ell_1 \ell_2) = (00), (11), (22), (33)$	65
3.8	Fonction d'onde radiale réduite en fonction de t , $L = 0, S = 1, (\ell_1 \ell_2) = (00)$	66
3.9	Fonction d'onde radiale réduite, $t = 100$ u.a., $L = 0, S = 0, (\ell_1 \ell_2) = (11)$	67
3.10	Fonction d'onde radiale réduite, $t = 100$ u.a., $L = 0, S = 1, (\ell_1 \ell_2) = (11)$	67
3.11	Fonction d'onde radiale réduite en fonction de t , $L = 1, S = 0, (\ell_1 \ell_2) = (01)$	69
3.12	Fonction d'onde radiale réduite, $t = 100$ u.a., $L = 1, S = 0, (\ell_1 \ell_2) = (01), (10), (12), (21), (23), (32), (34), (43)$	70
3.13	Réflexions en bords de grille	71
3.14	Oscillations de la section efficace d'ionisation	74
3.15	Probabilités d'excitation des états 1s, 2s, 2p et probabilité d'ionisation au cours du temps	77
3.16	Section efficace d'ionisation en fonction de \mathcal{Z} , dans le modèle de l'onde s	78
3.17	Section efficace d'ionisation en fonction de Δ_r	82
3.18	Sections efficaces totales d'excitation 1s-2s et 1s-2p	86
3.19	Sections efficaces totales d'excitation 1s-3s, 1s-3p et 1s-3d	88
3.20	Sections efficaces totales d'excitation 1s-4s, 1s-4p, 1s-4d et 1s-4f	89
3.21	Taux $\sigma_{4\ell}/\sigma_{3\ell}$	90

3.22	Section efficace totale d'ionisation	94
3.23	Paramètre d'asymétrie de spin	96
4.1	Fonction masque	122
4.2	Absorption du paquet d'ondes libre par une fonction masque	123
4.3	Potentiel absorbant et fonction masque associée	123
4.4	Potentiel électronique pour les configuration (F, H ₂) et (FH, H)	128
4.5	Surface d'énergie potentielle de FH ₂ en coordonnées des réactifs	129
4.6	Surface d'énergie potentielle de FH ₂ en coordonnées des produits	130
4.7	$ \Psi(r, R, \gamma, t = 0) ^2$ pour la collision F+H ₂	132
4.8	$ \Psi(r, R, \gamma = 0, t) ^2$ pour la collision F+H ₂	134
4.9	$ \Psi(r, R, \gamma = \pi/4, t) ^2$ pour la collision F+H ₂	135
4.10	$ \Psi(r, R, \gamma = \pi, t) ^2$ pour la collision F+H ₂	136
4.11	Coefficients $ C_{FI}(t) $ pour la réaction F + H ₂ → FH + H	137
4.12	Probabilités de réaction vers les états $j_F = 0$	138
4.13	Probabilité totale de réaction et probabilités sommées sur j_F	139
4.14	Potentiel électronique pour les configuration (C, H ₂) et (CH, H)	141
4.15	Surface d'énergie potentielle de CH ₂ en coordonnées des réactifs	142
4.16	Puits de la surface d'énergie potentielle de CH ₂	142
4.17	Surface d'énergie potentielle de CH ₂ en coordonnées des produits	143
4.18	$ \Psi(r, R, \gamma = 0, t) ^2$ pour la collision C+H ₂	144
4.19	$ \Psi(r, R, \gamma, t = 1 \text{ ps}) ^2$ pour la collision C+H ₂	145
4.20	$ \Psi(r, R, \gamma, t = 2 \text{ ps}) ^2$ pour la collision C+H ₂	146
4.21	Coefficients $ C_{FI}(t) $ pour la réaction C(¹ D) + H ₂ → CH + H	147
4.22	Probabilités de réaction vers les états $j_F = 0$	147
4.23	Probabilités de réaction sommées sur j_F	148
4.24	Probabilité de réaction sommée sur j_F pour $v_F = 0$	150
4.25	Probabilité de réaction sommée sur j_F pour $v_F = 1$	151
4.26	Probabilité de réaction sommée sur j_F pour $v_F = 2$	151
4.27	Probabilités de réaction $v_F = 0$, en fonction de j_F et de l'énergie collisionnelle	152
4.28	Probabilités de réaction $v_F = 1$, en fonction de j_F et de l'énergie collisionnelle	152
4.29	Probabilités de réaction $v_F = 2$, en fonction de j_F et de l'énergie collisionnelle	153
4.30	Probabilités de réaction $v_F = 0$, pour $j_F = 0, 1, 2, 3, 4$	154

Liste des tableaux

2.1	Nombre de points des grilles de Laguerre, Bessel et Coulomb pour différentes valeurs de \mathcal{Z}	25
2.2	Énergies et valeurs moyennes des puissances de r	30
2.3	Carrés des intégrales dipolaires radiales	39
2.4	Règle de somme (2.82) pour les carrés des moments dipolaires	40
2.5	Règle de somme (2.83) pour les carrés des moments dipolaires	40
3.1	Paramètres des grilles coulombiennes en fonction de l'énergie collisionnelle	80
3.2	Convergence de la section efficace d'ionisation avec le nombre de canaux angulaires $(\ell_1 \ell_2)$	81
3.3	Valeurs de ℓ_{\max} et du nombre de canaux angulaires $(\ell_1 \ell_2)$ en fonction de L	81
3.4	Paramètres des calculs en fonction de l'énergie collisionnelle	83
3.5	Temps de calcul	84
3.6	Sections efficaces partielles d'excitation à 20 eV	91
3.7	Sections efficaces partielles d'excitation à 30 eV	92
3.8	Sections efficaces partielles d'excitation à 40 eV	93
3.9	Sections efficaces partielles d'ionisation	95
4.1	Paramètres des calculs pour la réaction $F + H_2 \rightarrow FH + H$	131
4.2	Paramètres des calculs pour la réaction $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$	141

Introduction

La dynamique des systèmes quantiques atomiques et moléculaires est décrite par l'équation de Schrödinger qui peut se présenter sous deux formes : indépendante ou dépendante du temps. La résolution de cette équation n'est généralement pas réalisable analytiquement, pour la plupart des processus physiques elle requiert l'introduction d'approximations et est effectuée à l'aide de méthodes numériques. Selon l'approche utilisée, indépendante ou dépendante du temps, la détermination des solutions se ramène respectivement à un problème aux conditions aux limites ou aux conditions initiales. Les méthodes indépendantes du temps reposent généralement sur la résolution d'un système d'équations différentielles couplées pour une énergie donnée. Les méthodes dépendantes du temps consistent à propager la fonction d'onde du système, les coordonnées dynamiques sont décrites par un paquet d'ondes possédant une certaine largeur énergétique.

L'élaboration de nouveaux algorithmes efficaces pour la propagation spatiale et temporelle de la fonction d'onde, ainsi que l'augmentation des performances des ordinateurs ont permis l'important développement des méthodes dépendantes du temps, ou méthodes de paquets d'ondes, ces dix dernières années. En particulier, elles sont aujourd'hui appliquées à l'étude de systèmes non plus modèles mais physiques.

Ces méthodes présentent divers intérêts, elles sont relativement simples à mettre en œuvre et permettent la visualisation des processus étudiés au cours du temps, offrant ainsi une compréhension plus intuitive des phénomènes. D'autre part, les ressources informatiques nécessaires à leur implémentation augmentent généralement moins vite avec le nombre de degrés de liberté du système que pour les méthodes indépendantes du temps. La simplicité des méthodes de paquets d'ondes a permis l'étude de processus variés tels que les collisions atome-molécule, molécule-molécule, atome-surface ou molécule-surface mais également les processus d'interaction matière-rayonnement tels que la photodissociation, la diffusion Raman ou la désorption photo-induite ainsi que différents processus faisant intervenir des phénomènes non-linéaires.

Ce travail de thèse repose sur le développement de méthodes dépendantes du temps pour l'étude de processus collisionnels. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au système collisionnel atomique le plus élémentaire, électron-hydrogène, pour lequel de nombreuses données expérimentales et théoriques sont disponibles, permettant l'évaluation de l'efficacité de la méthode développée. L'étude de la dynamique réactionnelle de ce système coulombien à trois corps est utile pour diverses applications en fusion, en physique des lasers et en astrophysique. Bien que les méthodes dépendantes du temps soient aujourd'hui fréquemment utilisées pour l'étude de systèmes moléculaires, leur application à l'étude des systèmes atomiques reste relativement limitée et concerne essentiellement les processus d'interaction atome-rayonnement. Ces méthodes sont cependant intéressantes pour la description des processus collisionnels puisqu'elles permettent d'éviter la détermination des états asymptotiques requis dans les approches indépendantes du temps et,

combinées à l'utilisation de descriptions spatiales sur des grilles, elles permettent la prise en compte directe des états dissociatifs d'un système. L'étude des collisions électron-hydrogène constitue l'étape préliminaire indispensable au développement de méthodes pour la description de systèmes atomiques complexes.

Pour cette étude, nous avons développé une méthode de paquets d'ondes reposant sur l'utilisation d'une grille spatiale non-uniforme particulièrement bien adaptée à la description du potentiel coulombien. Nous avons ainsi pu déterminer les sections efficaces d'excitation et d'ionisation de l'hydrogène par impact électronique dans le domaine des énergies intermédiaires.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à la collision réactive $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$, récemment étudiée au laboratoire dans une approche indépendante du temps. Cette réaction est d'intérêt fondamental en chimie et en astrophysique, elle joue en effet un rôle important dans la formation du radical CH ainsi que de molécules carbonées plus complexes, elle intervient dans la séquence de photodissociation du méthane des comètes. La caractéristique principale de cette réaction est la formation du complexe intermédiaire excité CH_2 , de longue durée de vie, au cours de la collision. Les probabilités de réaction présentent une structure extrêmement riche en résonances. L'approche indépendante du temps devient numériquement coûteuse pour une étude complète de cette réaction et les méthodes dépendantes du temps peuvent alors devenir intéressantes. L'analyse de la fonction d'onde propagée permet la détermination des grandeurs physiques désirées sur une large gamme énergétique en un seul calcul, ceci étant particulièrement avantageux pour de tels systèmes réactionnels présentant une forte densité de résonances.

La méthode développée pour l'étude des collisions électron-hydrogène a été adaptée à la description de cette réaction. Elle a dans un premier temps été testée sur la réaction de référence $F + H_2 \rightarrow FH + H$ ne présentant pas de complexe intermédiaire et nécessitant par conséquent des temps de propagation beaucoup plus faibles. Les probabilités de réaction d'état à état ont ensuite été déterminées pour la collision $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ dans l'onde partielle $J = 0$.

La thèse se décompose en quatre chapitres. Le premier donne une présentation générale des différentes approches possibles pour la mise en œuvre des méthodes de paquets d'ondes. Le second chapitre présente les méthodes de grilles adaptées au potentiel coulombien, utilisées ensuite dans l'étude des collisions électron-hydrogène qui fait l'objet du troisième chapitre. Les collisions réactives atome-dihydrogène précédemment citées sont présentées dans le quatrième chapitre.

Chapitre 1

Méthodes dépendantes du temps

L'évolution d'un système quantique est gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{R}, t) = H\Psi(\vec{R}, t), \quad (1.1)$$

où $\Psi(\vec{R}, t)$ est la fonction d'onde du système et \vec{R} désigne l'ensemble des coordonnées des particules qui le constituent. L'hamiltonien H est composé de termes cinétiques notés T , faisant intervenir des dérivations du second ordre, et de termes potentiels notés V dépendant uniquement des coordonnées \vec{R} et dont l'action sur la fonction d'onde est une simple multiplication. Nous travaillons en unités atomiques ($m_e = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$, $a_0 = 1$).

Pour un hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps, l'approche indépendante du temps consiste à chercher des solutions de la forme

$$\Psi(\vec{R}, t) = \varphi(\vec{R})\chi(t). \quad (1.2)$$

Reportée dans l'équation (1.1), cette forme devient

$$\Psi(\vec{R}, t) = \varphi(\vec{R})e^{-iE(t-t_0)}, \quad (1.3)$$

son module au carré est indépendant du temps et la solution est stationnaire. La fonction spatiale $\varphi(\vec{R})$ est déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\varphi(\vec{R}) = E\varphi(\vec{R}) \quad (1.4)$$

et la valeur propre E est l'énergie du système.

Les méthodes dépendantes du temps ou méthodes de paquets d'ondes, reposent au contraire sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (1.1). Cette équation peut s'écrire formellement

$$\Psi(\vec{R}, t) = U(t, t_0)\Psi(\vec{R}, t_0), \quad (1.5)$$

où l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ est donné par la relation générale

$$U(t, t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t HU(t', t_0)dt'. \quad (1.6)$$

La résolution est effectuée en deux étapes : construction de la fonction d'onde au temps initial t_0 , généralement choisi comme origine des temps ($t_0 = 0$), puis propagation temporelle de cette fonction initiale jusqu'au temps t . La fonction d'onde finale est ensuite analysée pour la détermination des grandeurs physiques souhaitées.

Nous nous intéressons à l'étude de systèmes collisionnels pour lesquels l'hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps. Dans ce cas, l'opérateur d'évolution s'écrit simplement

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t - t_0)}. \quad (1.7)$$

La fonction d'onde initiale est composée du produit d'une fonction décrivant les états initiaux individuels des partenaires de la collision, par un paquet d'ondes décrivant les coordonnées dynamiques. Elle est propagée en espace et en temps selon l'équation (1.5) puis analysée.

Dans ce chapitre introductif, nous présentons les méthodes les plus courantes pour la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. La mise en œuvre numérique de ces méthodes nécessite dans un premier temps le choix d'une représentation spatiale. La fonction d'onde initiale est construite dans cette représentation puis propagée selon l'équation (1.5). Au sens strict, l'opérateur d'évolution, fonction exponentielle de l'opérateur H , ne peut être utilisé que dans la représentation diagonale de l'hamiltonien. En pratique, la diagonalisation de cet opérateur n'est pas directement envisageable, le nombre de fonctions de base nécessaires pour la description des systèmes étudiés en physique atomique et moléculaire étant bien trop important. La résolution de l'équation de Schrödinger nécessite alors une approximation de l'opérateur d'évolution du système. Cette approximation implique généralement l'évaluation de l'action de l'opérateur H sur la fonction d'onde.

Les différentes représentations spatiales possibles et l'action de l'hamiltonien sur la fonction d'onde dans ces représentations sont décrites en première partie de ce chapitre. Les équations sont données pour un système à une dimension spatiale x afin de simplifier les notations. Dans une seconde partie, nous présentons les principales approximations utilisées pour l'opérateur d'évolution du système permettant la propagation temporelle.

Les principes généraux des méthodes d'analyse de la fonction d'onde sont donnés en troisième partie. Ces méthodes seront présentées plus en détails dans les chapitres 3 et 4 concernant les systèmes collisionnels auxquels nous nous sommes intéressés.

En pratique, les représentations spatiales sont généralement tronquées à des distances finies et la fonction d'onde est limitée à la région de l'espace ainsi définie. En particulier, lorsqu'elle atteint les bords de cette région, elle subit des réflexions artificielles qui peuvent perturber l'analyse. Les techniques permettant d'éviter ces réflexions sont présentées en quatrième partie.

Nous donnons en dernière partie quelques applications et remarques sur les différentes méthodes précédemment citées ainsi que les développements effectués pour leur généralisation à l'étude de systèmes de plus grande dimensionnalité.

Notre propos ici est simplement de donner un aperçu général des méthodes existantes pour l'utilisation de l'approche dépendante du temps. Des descriptions plus détaillées sont données par exemple par Kosloff (1988), Monnerville (1991) et Balakrishnan *et al.* (1997) ainsi que dans les différentes références citées par ces auteurs.

1.1 Représentation spatiale

1.1.1 Méthode de Galerkin

La méthode de Galerkin consiste à développer la fonction d'onde sur une base de fonctions continues $g_j(x)$, deux fois dérivables

$$\Psi(x) \approx \sum_{j=0}^{N-1} a_j g_j(x). \quad (1.8)$$

L'action de l'hamiltonien sur la fonction d'onde correspond alors à l'action de l'hamiltonien sur les fonctions de base $g_j(r)$ et est évaluée analytiquement.

Ce type de méthode est très souvent utilisé en physique atomique et moléculaire, en particulier pour la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (1.9)$$

L'application du principe variationnel à l'équation stationnaire (1.9) permet de déterminer les meilleures valeurs possibles des coefficients a_j du développement (1.8). On démontre qu'ils sont solutions de l'équation aux valeurs propres matricielle

$$\mathbf{H}\mathbf{a} = E\mathbf{S}\mathbf{a} \quad (1.10)$$

où \mathbf{a} est le vecteur composé des coefficients a_j et E est la valeur propre correspondante. Les éléments des matrices \mathbf{H} et \mathbf{S} sont donnés par

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{ij} &= \langle g_i | g_j \rangle = \int g_i^*(x) g_j(x) dx \\ \mathcal{H}_{ij} &= \langle g_i | H | g_j \rangle = \int g_i^*(x) H g_j(x) dx, \end{aligned} \quad (1.11)$$

et sont évalués analytiquement. Généralement les fonctions $g_j(r)$ choisies sont orthogonales et la matrice \mathcal{S} de recouvrement est l'opérateur d'identité.

Le théorème de Hylleraas-Undheim-McDonald garantit que les valeurs propres obtenues tendent par valeurs supérieures vers les valeurs propres exactes lorsque le nombre N de fonctions de base $g_j(r)$ du développement augmente.

Cette méthode permet d'obtenir de très bons résultats pour un nombre raisonnable de fonctions de base. Elle nécessite cependant l'évaluation, généralement fastidieuse, des intégrales (1.11).

Divisant l'espace en différents domaines \mathcal{D} , la méthode de Galerkin peut être utilisée indépendamment sur chaque domaine. Ceci constitue la méthode des éléments finis. Les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée permettent de raccorder les solutions aux frontières des domaines et de reconstruire ainsi la fonction d'onde dans tout l'espace.

1.1.2 Méthode des différences finies

La méthode des différences finies est une méthode locale, la fonction d'onde est représentée sur une grille de points x_i , régulièrement espacés de Δx

$$\Psi = (\Psi(x_1), \dots, \Psi(x_N)). \quad (1.12)$$

L'action de l'opérateur potentiel V est alors le simple produit de la fonction d'onde par le potentiel, évalué aux points x_i de la grille. L'opérateur de seconde dérivation intervenant dans la partie cinétique de l'hamiltonien est calculé par la relation

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}(x_i) \approx \frac{\Psi(x_{i+1}) - 2\Psi(x_i) + \Psi(x_{i-1}))}{\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (1.13)$$

obtenue à l'aide des développements de Taylor en $\mathcal{O}(\Delta x^4)$ de $\Psi(x_{i+1})$ et $\Psi(x_{i-1})$. La relation (1.13) est dite relation des différences finies à trois points. La précision peut être améliorée en utilisant les développements de Taylor d'ordres supérieurs, conduisant à des relations des différences finies à n points.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps se ramène à la résolution d'un problème aux valeurs propres standard, dans lequel la matrice représentant l'hamiltonien H est d'éléments nuls à l'extérieur d'une bande diagonale dont la largeur dépend du nombre de points inclus dans l'évaluation de la dérivée seconde.

Les premiers calculs dépendants du temps réalisés par McCullough et Wyatt (1969, 1971a, 1971b) pour l'étude de la collision réactive du système (H, H_2) dans un modèle colinéaire, utilisent une méthode de différences finies.

Les méthodes de différences finies présentent l'avantage d'éviter les calculs analytiques des éléments de matrice H et sont simples à mettre en œuvre. Elles requièrent néanmoins un nombre de points largement supérieur au nombre de fonctions de base nécessaires dans la méthode de Galerkin. L'approximation par une relation locale des opérateurs non locaux de dérivation peut conduire à des erreurs cumulées relativement importantes si le pas de la grille Δx n'est pas choisi suffisamment petit.

1.1.3 Méthode de collocation

Dans la méthode de collocation ou méthode pseudo-spectrale, la fonction d'onde est évaluée par une relation du type

$$\Psi(x) \approx \sum_{j=0}^{N-1} a_j g_j(x), \quad (1.14)$$

à laquelle on impose d'être exacte sur une grille de points x_i

$$\Psi(x_i) = \sum_{j=0}^{N-1} a_j g_j(x_i) \quad i = 1 \dots N. \quad (1.15)$$

La relation (1.14) donne donc une interpolation de la fonction d'onde si celle-ci est connue aux points de la grille.

Si les fonctions $g_j(x)$ sont des polynômes orthogonaux, et si les points de grille sont choisis comme les zéros du polynôme $g_N(x)$, les relations d'orthogonalité permettent d'écrire les coefficients a_j sous la forme

$$a_j = \sum_{i=1}^N \Psi(x_i) g_j(x_i) \omega_i, \quad (1.16)$$

où les ω_i sont les poids de la quadrature associée aux polynômes. La relation (1.14) devient

$$\Psi(x) \approx \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{N-1} \Psi(x_i) g_j(x_i) \omega_i g_j(x). \quad (1.17)$$

Les intégrales faisant intervenir la fonction d'onde peuvent être évaluées à l'aide de la quadrature de Gauss associée aux polynômes $g_j(x)$. Utilisant les relations de Christoffel-Darboux (Hochstrasser 1972, Szegő 1974), le développement (1.14) s'écrit

$$\Psi(x) \approx \sum_{i=1}^N \frac{\Psi(x_i) g_N(x)}{(x - x_i) g'_N(x_i)}. \quad (1.18)$$

Les relations (1.17) et (1.18) peuvent être vues comme un développement sur une base de fonctions appelées fonctions cardinales $\mathcal{C}_i(x)$

$$\mathcal{C}_i(x) = \sum_{j=0}^{N-1} g_j(x_i) \omega_j g_j(x) \quad (1.19)$$

$$= \frac{g_N(x)}{(x - x_i) g'_N(x_i)}, \quad (1.20)$$

satisfaisant les relations $\mathcal{C}_i(x_j) = \delta_{ij}$. La méthode de collocation combine donc les aspects développement sur une base et méthode de grille des deux sections précédentes.

Différentes approches, dans lesquelles les fonctions $g_j(x)$ ne sont pas nécessairement limitées à des polynômes, ont été développées pour la résolution de problèmes de physique atomique et moléculaire. Dans toutes ces approches, l'action de l'opérateur potentiel V de l'hamiltonien correspond au simple produit par la fonction d'onde, calculé aux points de la grille. L'action de l'opérateur cinétique est évaluée différemment selon l'approche choisie.

En physique moléculaire, suivant le travail de Harris *et al.* (1965) et Dickinson et Certain (1968), Light et ses collaborateurs (Lill *et al.* 1982, Light *et al.* 1985) ont développé une méthode de ce type qu'ils nomment DVR (*Discrete Variable Representation*). Dans sa formulation usuelle, la méthode DVR utilise une base de fonctions $g_j(x)$ analytiques connues, généralement des polynômes orthogonaux comme présenté ci-dessus ou des fonctions trigonométriques. Ces fonctions sont associées à une quadrature dont les points définissent la grille DVR. La matrice d'énergie potentielle est diagonale dans la représentation DVR, c'est à dire dans la base des $\mathcal{C}_i(x)$, ses éléments sont donnés par les valeurs du potentiel aux points de la grille. Les éléments de matrice d'énergie cinétique sont construits dans la base des fonctions analytiques $g_j(x)$ puis transformés dans la représentation DVR à l'aide des relations

$$g_j(x) = \sum_{i=1}^N g_j(x_i) \mathcal{C}_i(x). \quad (1.21)$$

Les fonctions cardinales ou fonctions DVR sont généralement renormalisées de façon à être orthonormées au sens de la quadrature. Light *et al.* (1985) développent également une DVR plus générale dans laquelle les points de grille peuvent être choisis indépendamment des fonctions $g_j(x)$. Cette approche est ensuite utilisée par Leforestier (1991) pour l'étude des systèmes triatomiques en rotation ($J \neq 0$). Selon Light *et al.*, les résultats obtenus par cette méthode sont cependant dégradés par l'imprécision de la quadrature correspondante.

En physique atomique, Baye et Heenen (1986) utilisent les relations précédentes pour des fonctions orthogonales quelconques $g_j(x)$, dans une méthode qu'ils nomment *Generalized Lagrange Mesh*. Les éléments de matrice de l'opérateur cinétique sont évalués directement dans la représentation des $\mathcal{C}_i(x)$, de façon exacte, à l'aide de quadratures et des relations (1.19).

Schwartz (1985) généralise la relation d'interpolation (1.18) pour une fonction $v(x)$ quelconque

$$\Psi(x) \approx \sum_i \frac{\Psi(x_i)v(x)}{(x - x_j)v'(x_j)}, \quad (1.22)$$

les points de la grille étant définis comme les zéros de cette fonction de référence. Les intégrales peuvent être évaluées par une quadrature dont les poids ω_i sont définis à l'aide de la fonction de référence. Cette approche sera présentée plus en détail dans le chapitre suivant, nous verrons que l'équation de Schrödinger indépendante du temps peut alors être résolue directement aux points de la grille. Le problème matriciel ainsi obtenu est équivalent à celui déduit de l'approche de type Galerkin pour le développement (1.18) sur la base des $\mathcal{C}_i(x)$ avec les éléments de matrice évalués à l'aide de la quadrature associée à la grille.

Kosloff et Kosloff (1983a, 1983b) ainsi que Feit et ses collaborateurs (Feit *et al.* 1982, Feit et Fleck 1983, 1984) proposent une autre approche collocation utilisant la transformée de Fourier pour évaluer l'action de la partie cinétique de l'hamiltonien. La fonction d'onde est développée selon (1.14) sur une base d'ondes planes

$$\Psi(x) = \sum_j a_j e^{\frac{i2\pi j x}{L}} \quad j = -\frac{N}{2} + 1, \dots, 0, \dots, \frac{N}{2} \quad (1.23)$$

où L est la longueur de la région de l'espace sur laquelle est décrit le système. Les coefficients a_j sont alors les composantes de Fourier de $\Psi(x)$ et sont donnés par la transformation de Fourier discrète

$$a_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Psi(x_i) e^{-\frac{i2\pi j x_i}{L}}, \quad (1.24)$$

l'espace des moments étant uniformément discrétisé selon $k_j = 2\pi j/L$. Comme dans toutes les méthodes de collocation, l'action de la partie potentielle de l'hamiltonien se traduit par une simple multiplication du potentiel par la fonction d'onde aux points x_i de la grille spatiale. L'opérateur cinétique est diagonal dans la représentation des moments et son action sur la transformée de Fourier de la fonction d'onde en k_j se traduit par le simple produit par $-k_j^2$. Les transformées de Fourier peuvent être efficacement calculées par un algorithme *Fast Fourier Transform* (FFT) (Press *et al.* 1990, chapitre 12). Cette représentation a été très souvent utilisée pour la résolution de problèmes dépendants du temps, Kosloff et ses collaborateurs l'ont utilisée pour divers processus tels que les

collisions réactives (Kosloff et Kosloff 1983b), les processus d'interaction atome-surface (Kosloff et Cerjan 1984) ou la désexcitation d'états résonants (Bisseling *et al.* 1985).

L'utilisation des approches de type collocation a largement contribué au développement des méthodes dépendantes du temps. Elles offrent l'avantage d'éviter l'évaluation des intégrales intervenant dans les éléments de matrice de l'hamiltonien, tout en offrant une meilleure précision que les méthodes de différences finies à nombre égal de points de grille. Elles permettent en fait une meilleure représentation des opérateurs non locaux de dérivation.

1.2 Description temporelle

1.2.1 Méthode *Second-Order Differencing*

Les premiers calculs dépendants du temps réalisés par McCullough et Wyatt (1969, 1971a, 1971b) pour l'étude du système collisionnel (H, H₂), dans un modèle colinéaire, furent effectués à l'aide d'un algorithme de propagation temporelle de type Crank-Nicholson (Press *et al.* 1990, chapitre 15). Cette méthode implicite nécessite des inversions de matrices relativement compliquées et coûteuses en temps de calculs. Askar et Cakmak (1978) améliorent la méthode en utilisant un algorithme explicite de propagation temporelle, formellement équivalent à la méthode de type *Second-Order Differencing* (SOD) utilisée plus tard par Kosloff et ses collaborateurs (Kosloff et Kosloff 1983a, 1983b, Kosloff et Cerjan 1984, Bisseling *et al.* 1985). La relation de propagation (1.5) permet d'écrire

$$\begin{aligned}\Psi(t + \Delta t) &= U(t + \Delta t, t)\Psi(t) = e^{-iH\Delta t}\Psi(t) \\ \Psi(t - \Delta t) &= U(t - \Delta t, t)\Psi(t) = e^{iH\Delta t}\Psi(t).\end{aligned}\tag{1.25}$$

Effectuant la soustraction de ces deux relations et utilisant les développements de Taylor au second ordre des opérateurs d'évolution, la fonction d'onde au temps $t + \Delta t$ s'écrit

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t - \Delta t) - (2i\Delta t H)\Psi(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3).\tag{1.26}$$

Cette relation est équivalente à celle obtenue par la méthode SOD, correspondant à l'évaluation de la dérivée temporelle par la méthode des différences finies à trois points dans l'équation de Schrödinger (1.1)

$$i\frac{\Psi(t + \Delta t) - \Psi(t - \Delta t)}{2\Delta t} = H\Psi(t).\tag{1.27}$$

Connaissant $\Psi(t = 0)$, l'utilisation de la relation (1.26) requiert la détermination préalable de $\Psi(\Delta t)$, généralement effectuée par l'algorithme de Runge-Kutta (Press *et al.* 1990, chapitre 15).

Cette méthode nécessite un pas de propagation temporelle relativement faible mais présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre.

1.2.2 Méthode *Split-Operator*

Feit et ses collaborateurs (Feit *et al.* 1982, Feit et Fleck 1983, 1984) développent la méthode de propagation *Split-Operator* dans laquelle l'opérateur d'évolution est écrit sous la forme symétrique

$$e^{-iH\Delta t} = e^{-i(T+V)\Delta t} = e^{-iT\frac{\Delta t}{2}} e^{-iV\Delta t} e^{-iT\frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}(\Delta t^3),\tag{1.28}$$

l'erreur provenant de la non-commutativité des opérateurs cinétique et potentiel T et V . Dans leurs premiers travaux, Feit et ses collaborateurs utilisent la représentation de Fourier de la fonction d'onde. L'opérateur potentiel V est diagonal dans la représentation spatiale et l'opérateur d'évolution associé peut être appliqué par simple multiplication par la fonction d'onde aux points de grille x_i . L'opérateur cinétique est diagonal en représentation des moments et est donc appliqué sur la transformée de Fourier de la fonction d'onde. La fonction d'onde est ensuite réexprimée en représentation spatiale par transformation de Fourier inverse pour l'application de la seconde partie potentielle de l'opérateur d'évolution. Ces transformations sont efficacement réalisées par un algorithme FFT (*Fast Fourier Transform*). La méthode, initialement développée en coordonnées cartésiennes, est ensuite modifiée par Hermann et Fleck (1988) pour l'utilisation en coordonnées sphériques. La partie radiale est alors décrite à l'aide d'une représentation de Fourier et la partie angulaire à l'aide d'une base de polynômes de Legendre, l'application de l'opérateur potentiel étant réalisée par des transformations de type DVR entre les polynômes et la représentation diagonale de V .

L'erreur est du même ordre que dans l'approche SOD mais cette méthode présente l'avantage d'évaluer directement l'action des différents opérateurs constituant l'hamiltonien dans leur représentation diagonale. En pratique, elle est plus précise que la méthode SOD pour un même pas en temps Δt .

Notons que Bandrauk et Shen (1991, 1993) proposent une version *Split-Operator* permettant d'améliorer la précision en Δt . Ceci est particulièrement utile pour les processus d'interaction matière-rayonnement et les processus moléculaires couplant différents états adiabatiques électroniques, la forme (1.28) ne garantissant pas une précision suffisante sur la phase de la fonction d'onde.

1.2.3 Développement en polynômes de Tchebychev

Les deux méthodes de propagation précédentes nécessitent l'utilisation de pas en temps Δt suffisamment petits. Tal-Ezer et Kosloff (1984) proposent une méthode de propagation globale en temps reposant sur le développement de l'opérateur d'évolution en polynômes de Tchebychev. Ces polynômes étant définis sur l'intervalle $[-1, 1]$, l'hamiltonien du système doit être renormalisé selon

$$H_{\text{norm}} = \frac{H - \bar{E}}{\Delta_E} \quad (1.29)$$

$$\text{avec } \bar{E} = \frac{1}{2}(E_{\text{max}} + E_{\text{min}}) \quad \text{et} \quad \Delta_E = \frac{1}{2}(E_{\text{max}} - E_{\text{min}})$$

où E_{max} et E_{min} sont les estimations des valeurs propres minimum et maximum de H dans la représentation choisie. Le spectre des valeurs propres de H_{norm} est alors compris dans l'intervalle $[-1, 1]$. Choisisant t_0 pour origine des temps ($t_0 = 0$), l'opérateur d'évolution

$$U(t, 0) = e^{-iHt} = e^{-i\bar{E}t} e^{-iH_{\text{norm}}\Delta_E t}, \quad (1.30)$$

est développé selon

$$U(t, 0) = e^{-i\bar{E}t} \sum_{n=0}^{\infty} C_n J_n(\Delta_E t) T_n(-iH_{\text{norm}}) \quad (1.31)$$

avec $C_0 = 1$ et $C_{n>0} = 2$. Les $J_n(x)$ sont les fonction de Bessel (Arfken et Weber 2001, chapitre 11), elles sont exponentiellement décroissantes pour $n > x$ et le développement converge relativement rapidement avec n . Les $T_n(x)$ sont les polynômes de Tchebychev. Notant

$$\phi_n = T_n(-iH_{\text{norm}})\Psi(0), \quad (1.32)$$

leur action sur la fonction d'onde initiale est donnée par les relations de récurrence

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \Psi(0) \\ \phi_1 &= -iH_{\text{norm}}\Psi(0) \\ \phi_{n+1} &= -2iH_{\text{norm}}\phi_n + \phi_{n-1}. \end{aligned} \quad (1.33)$$

L'erreur intervient ici dans le nombre de polynômes choisi dans le développement de l'opérateur d'évolution. Cette méthode permet d'obtenir une très grande précision et a été très utilisée pour l'étude des processus collisionnels. Elle nécessite une estimation préalable de la gamme énergétique décrite par l'hamiltonien afin d'effectuer la renormalisation. En pratique, une sous-estimation de la largeur de cette gamme énergétique rend l'algorithme instable. Notons qu'étant globale en temps, cette approche ne peut pas être utilisée pour les processus dans lesquels l'hamiltonien dépend explicitement du temps.

1.2.4 Algorithme de Lanczos

L'algorithme de Lanczos (Jennings et McKeown, chapitre 9) est une méthode itérative permettant de transformer une matrice donnée en une matrice tridiagonale symétrique. La matrice tridiagonale est de taille inférieure à la matrice initiale et ne décrit qu'un sous-espace de celle-ci, elle est par conséquent plus facile à diagonaliser numériquement. Park et Light (1986) adaptent cette méthode à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

Pour une fonction normée donnée ϕ_0 , la forme tridiagonale de l'hamiltonien est obtenue à l'aide des relations de récurrence

$$\begin{aligned} b_0\phi_1 &= H\phi_0 - a_0\phi_0 \\ b_k\phi_{k+1} &= H\phi_k - a_k\phi_k - b_{k-1}\phi_{k-1} \quad k = 1, \dots, N-1 \end{aligned} \quad (1.34)$$

où les coefficients a_k sont définis par

$$a_k = \langle \phi_k | H | \phi_k \rangle \quad k = 0, \dots, N-1. \quad (1.35)$$

Les fonctions ϕ_k sont orthogonales par construction et les coefficients b_k sont choisis de façon à normaliser ces fonctions

$$b_k = \langle \phi_{k+1} | H | \phi_k \rangle \quad k = 0, \dots, N-2. \quad (1.36)$$

Dans la base des ϕ_k , l'hamiltonien prend la forme matricielle

$$\mathbf{H}_N = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & & & & & \\ b_0 & a_1 & b_1 & & & & \\ & b_1 & a_2 & b_2 & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & b_{N-3} & a_{N-2} & b_{N-2} & \\ & & & & b_{N-2} & a_{N-1} & \end{pmatrix}. \quad (1.37)$$

Choisisant $\phi_0 = \Psi(0)$ pour initialiser la récurrence et diagonalisant l'hamiltonien (1.37), l'action de l'opérateur d'évolution peut être évaluée selon

$$\Psi(\Delta t) = \mathbf{P}\mathbf{\epsilon}\mathbf{P}^{-1}\Psi(0), \quad (1.38)$$

où \mathbf{P} est la matrice de transformation de la base diagonale de \mathbf{H}_N vers la base des ϕ_k , $\mathbf{\epsilon}$ est la matrice diagonale d'éléments $\exp(-i\epsilon_k \Delta t)$, où les ϵ_k sont les valeurs propres de \mathbf{H}_N et $\Psi(t)$ est le vecteur constitué des coefficients de la fonction d'onde dans la base des ϕ_k au temps t . La récurrence peut également être initialisée par un vecteur ϕ_0 quelconque, la fonction d'onde initiale $\Psi(0)$ doit alors être transformée dans la base des ϕ_k avant application de la relation (1.38).

L'erreur est de l'ordre de $(\Delta t)^{N-1}$ et la méthode n'est donc pas globale en temps comme celle du développement en polynômes de Tchebychev. En contrepartie, comme les méthodes SOD et *Split-Operator*, elle ne nécessite pas l'évaluation préalable de la gamme énergétique de l'hamiltonien. Elle peut également être utilisée dans les processus pour lesquels l'hamiltonien dépend du temps.

1.2.5 Discussion

Les quatre méthodes précédentes sont les plus utilisées dans les approches dépendantes du temps. Leforestier *et al.* (1991) donnent une comparaison détaillée de leurs performances dans le cas où la fonction d'onde est décrite sur une base de Fourier. Monnerville *et al.* (1990) comparent également l'efficacité de la méthode de Crank-Nicholson combinée à un algorithme différences finies, ainsi que des méthodes SOD, *Split-Operator* et développement en polynômes de Tchebychev, l'action de l'hamiltonien sur la fonction d'onde étant calculée par la méthode de Fourier pour ces trois approches. Truong *et al.* (1992) comparent les méthodes *Split-Operator* et développement en polynômes de Tchebychev à une troisième approche (Hoffman *et al.* 1990, Sharafeddin *et al.* 1990) reposant sur une forme intégrale de l'équation de Schrödinger et conduisant au développement de l'opérateur d'évolution

$$U(t + \Delta t, t) = (1 + iV\Delta t/2)^{-1} e^{-iT\Delta t} (1 - iV\Delta t/2). \quad (1.39)$$

Le choix de la méthode de propagation dépend du système étudié et de la précision souhaitée. Le développement en polynômes de Tchebychev est l'algorithme le plus précis, il nécessite cependant l'évaluation préalable de la gamme énergétique de l'hamiltonien. L'approche SOD est la plus simple à mettre en œuvre mais la moins précise. Les méthodes *Split-Operator* et de Lanczos constituent un bon compromis entre les deux approches précédentes, une précision satisfaisante est obtenue pour une mise en œuvre relativement aisée. L'approche intégrale (1.39) semble particulièrement intéressante pour l'étude de processus dans lesquels l'hamiltonien du système dépend explicitement du temps. Notons que pour de tels processus, Pfeifer et Levine (1983) proposent la méthode (t, t') dans laquelle le temps t est traité comme une coordonnée supplémentaire de l'espace de Hilbert. Le problème se ramène alors simplement à la propagation en t' de la fonction d'onde selon (1.5), pour un hamiltonien indépendant de t' et les méthodes de propagations précédentes, y compris celle de Tchebychev, peuvent être employées (Peskin et Moiseyev 1993, Yao et Wyatt 1994).

1.3 Analyse du paquet d'ondes

Après propagation, la fonction d'onde est analysée pour la détermination des grandeurs physiques souhaitées. Les premières méthodes développées (McCullough et Wyatt 1971a, Neuhauser et Baer 1989a, Neuhauser *et al.* 1990) pour l'étude des collisions réactives permettent une analyse en termes de valeurs moyennes : les résultats obtenus sont moyennés sur la distribution énergétique initiale du paquet d'ondes. Deux approches sont possibles : la première permet de déterminer la portion de fonction d'onde dans un état stationnaire final donné par projection sur cet état, la seconde consiste à calculer le flux de la fonction d'onde à travers une surface donnée délimitant la région de non-retour. Ce type d'approche nécessite l'utilisation de paquets d'ondes de faible extension énergétique, soit de large extension spatiale, les résultats obtenus pour une énergie moyenne initiale donnée peuvent alors être comparés à ceux obtenus expérimentalement ou par des méthodes indépendantes du temps. Ces méthodes d'analyse sont celles actuellement utilisées pour l'étude des systèmes atomiques (Ihra *et al.* 1995, Pindzola et Schultz 1996, Colgan *et al.* 2002) et nous verrons dans le chapitre 3 comment extraire les informations désirées par une approche de ce type.

En physique moléculaire, pour l'étude des collisions réactives, différentes méthodes permettant la détermination des grandeurs physiques souhaitées sur une large gamme énergétique en un seul calcul ont ensuite été développées. Ces méthodes utilisent cette fois la largeur énergétique initiale du paquet d'ondes comme un atout, la fonction d'onde propagée contient en effet les informations physiques sur toute la gamme d'énergie correspondante.

Leforestier (1984) développe une méthode d'analyse par transformation de Fourier spatiale de la fonction d'onde pour l'étude colinéaire des collisions réactives à trois atomes. Cette méthode repose sur la projection de la fonction d'onde sur un état asymptotique final de diffusion. Les applications possibles sont cependant relativement limitées car la méthode requiert l'utilisation de grilles spatiales très étendues. S'appuyant sur les travaux de Sun *et al.* (1987, 1989) concernant les collisions inélastiques, Judson et ses collaborateurs (1990) proposent une méthode du même type permettant de calculer la matrice S de réaction en fonction de l'énergie du système. La méthode est combinée à un algorithme de décomposition de la fonction d'onde permettant de réduire la taille des grilles spatiales (Heather et Metiu 1987).

Des méthodes utilisant la transformation de Fourier temps-énergie ont ensuite été développées. Poursuivant ses premiers travaux sur l'analyse par calcul du flux de la fonction d'onde, Neuhauser (1990, 1992) propose une nouvelle méthode permettant le calcul de la matrice S de réaction à l'aide de sa forme intégrale (Newton 1966, chapitre 7), en utilisant la transformée de Fourier temporelle de la fonction d'onde. Les résultats sont ainsi obtenus sur une large gamme énergétique en un seul calcul. Cette méthode a permis la détermination des sections efficaces totales de réaction du système (H, D₂) (Neuhauser *et al.* 1992, 1997). Parallèlement, Balint-Kurti et ses collaborateurs (Balint-Kurti *et al.* 1990, 1991, Marston *et al.* 1991) développent une méthode de projection de la fonction d'onde sur un état final des produits, le long d'une ligne d'analyse correspondant à une valeur fixée de la coordonnée translationnelle. La transformée de Fourier de la fonction de corrélation ainsi obtenue permet la détermination de la matrice S sur la gamme d'énergie couverte par le paquet d'ondes initial. Cette méthode a été utilisée pour l'étude de nombreux systèmes collisionnels tels que (D, H₂) (Gray et Balint-Kurti 1998), (Li, HF) (Gögtas *et al.* 1996), (C, NO) (Monnerville *et al.* 2000), pour la détermination des proba-

bilités de transition d'état à état, ainsi que pour l'étude de processus de photodissociation (Brown et Balint-Kurti 2000a, 2000b, Péoux *et al.* 1997). Cette méthode d'analyse sera présentée plus en détail dans le chapitre 4 concernant l'étude des collisions réactives.

Si les grandeurs physiques souhaitées sont simplement les probabilités de réaction, liées au module au carré de la matrice S , l'analyse peut être réalisée en termes de flux à travers une surface donnée délimitant la région de non-retour. Le flux de la transformée de Fourier temporelle du paquet d'ondes permet de nouveau de calculer les probabilités sur une large gamme énergétique en une seule propagation. Cette méthode est couramment utilisée dans l'étude des collisions réactives, divers systèmes ont récemment été ainsi étudiés tels (H, O₂) (Zhang et Zhang 1994c, Meijer et Goldfield 1998, 1999), (F, HD) (Zhang *et al.* 2000b), (H⁻, H₂) (Jaquet et Heinen 2001), (D, H₂) (Sukiasyan et Meyer 2001), ou (C, CH) (Tang *et al.* 2001).

La plupart des études actuelles sur les collisions réactives reposent sur ces méthodes de transformation de Fourier temps-énergie. Une analyse détaillée des correspondances entre les différentes approches est donnée par Meijer *et al.* (1998). Dans ces méthodes, la fonction d'onde ayant traversée la ligne ou la surface d'analyse n'est plus utile pour les calculs et peut être éliminée par l'une des techniques d'atténuation présentée dans la section suivante. Ces approches permettent de réduire considérablement la taille des grilles spatiales.

1.4 Réflexions du paquet d'ondes en bordure de grille

Les descriptions spatiales présentées en première section sont généralement tronquées à des distances finies. La fonction d'onde est alors limitée à une région finie de l'espace, lorsqu'elle atteint la limite de cette région, elle est artificiellement réfléchi. Ces problèmes de réflexions sont bien connus pour les méthodes de type Fourier qui imposent des conditions aux limites périodiques à la fonction d'onde. Lorsque celle-ci atteint un bord de la grille, elle est artificiellement recomposée sur le bord opposé. Dans les autres méthodes de collocation et dans les méthodes de différences finies, la fonction d'onde est réfléchi en bordure de grille et se propage ensuite dans le sens opposé. Ce phénomène peut également se produire pour les représentations de type Galerkin dans la mesure où les fonctions de base décrivent le plus souvent une région limitée de l'espace.

Ces réflexions non physiques doivent être évitées pour une analyse correcte de la fonction d'onde. Ceci implique d'utiliser des grilles suffisamment étendues pour pouvoir effectuer l'analyse avant que la fonction d'onde atteigne les frontières. Lors de l'étude du système collisionnel électron-hydrogène, nous verrons que l'efficacité de la grille radiale choisie permet ce type d'approche. Cependant pour la plupart des processus physiques, l'étendue des grilles requises pour éviter les réflexions implique des temps de calcul prohibitifs et une telle approche n'est pas envisageable.

Différentes techniques ont été mises en œuvre pour éviter les problèmes de réflexions tout en gardant des tailles de grille raisonnables. La plupart d'entre elles consiste à atténuer la fonction d'onde lorsqu'elle se rapproche des bords de la grille. Notons que ces méthodes sont très souvent développées et optimisées pour des systèmes modèles à une dimension, la généralisation à des systèmes physiques implique souvent une perte d'efficacité.

L'atténuation peut être réalisée par l'application au cours de la propagation d'une fonction masque $\mathcal{M}(x)$, diminuant progressivement de 1 à 0 dans la région où l'on souhaite atténuer la fonction d'onde. Cette atténuation doit bien entendu être effectuée hors de la région de forte interaction pour ne pas perturber la dynamique du système. La fonction masque est simplement intégrée à la propagation selon

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \mathcal{M}(x)U(t + \Delta t, t)\Psi(x, t). \quad (1.40)$$

Une seconde approche consiste à introduire, dans l'hamiltonien du système, un potentiel absorbant ou potentiel optique, complexe

$$V_{\text{abs}}(x) = \begin{cases} 0 & x < x_{\text{abs}} \\ -i\Gamma(x) & x > x_{\text{abs}}, \end{cases} \quad (1.41)$$

où $\Gamma(x)$ est une fonction croissante, de valeur nulle au point x_{abs} définissant la limite de la région d'action du potentiel absorbant. En première approximation, l'introduction de ce type de potentiel dans l'hamiltonien du système est équivalente à l'application d'une fonction masque de la forme

$$\mathcal{M}(x) = \exp(-iV_{\text{abs}}(x)\Delta t). \quad (1.42)$$

Ce type de procédé permet d'absorber le flux de la fonction d'onde qui atteint la frontière. Il peut cependant lui-même générer des réflexions du paquet d'ondes. Le potentiel absorbant (la fonction masque) doit donc augmenter (diminuer) suffisamment rapidement pour absorber la fonction d'onde avant qu'elle n'atteigne les bords de la grille, mais suffisamment doucement pour ne pas causer de réflexions vers la région d'interaction.

Différentes formes de fonction masque (Krause *et al.* 1992, Schultz *et al.* 1994) et de potentiel absorbant (Neuhauser et Baer 1989b, Child 1991, Vibók et Balint-Kurti 1992a) ont été proposées et utilisées. De façon générale, l'absorbant doit présenter le minimum de discontinuité pour éviter la création de réflexions parasites du paquet d'ondes. Les paramètres optimums des fonctions dépendent de l'énergie du système. Typiquement la longueur d'absorption doit être grande devant la longueur d'onde de De Bröglie. Pour des paquets d'ondes libres et de faible extension énergétique, l'optimisation des paramètres peut être efficacement réalisée. Cependant, comme nous le verrons lors de l'étude des collisions réactives, elle devient plus difficile pour des systèmes dynamiques réels.

Comme nous l'avons évoqué dans la section précédente, la taille des calculs peut être considérablement réduite par l'utilisation de ces procédés puisqu'ils permettent de diminuer les dimensions de la grille spatiale. Notons cependant que les méthodes d'analyse nécessitant la connaissance à un temps donné de la totalité de la fonction d'onde ne sont plus utilisables dans ce type d'approche. L'analyse doit être effectuée en terme de transformée de Fourier temporelle de la fonction d'onde.

Les potentiels absorbants sont utilisés dans de nombreuses méthodes pour l'étude des collisions réactives où ils peuvent présenter des intérêts supplémentaires. Neuhauser et ses collaborateurs (Neuhauser et Baer 1989a, Neuhauser *et al.* 1990, Neuhauser *et al.* 1997) les utilisent pour limiter l'espace des configurations à l'arrangement des réactifs et une région de forte interaction, évitant ainsi la description du canal asymptotique des produits. Ce type de potentiel est également utilisé dans la méthode *Reactant-Product Decoupling* (RPD) (Peng et Zhang 1996, Kouri *et al.* 1996, Zhu *et al.* 1997) permettant de décomposer la fonction d'onde en différentes parties, chacune restreinte à une région donnée de l'espace

et propagée dans le système de coordonnées adéquat. Dans cette méthode, les potentiels complexes sont utilisés comme absorbeurs mais également comme termes sources pour réémettre la partie absorbée de la fonction d'onde dans la région de l'espace étudiée.

D'autres méthodes d'atténuation en bordure de grille peuvent être envisagées. La méthode de dilatation complexe (*Complex Scaling*) (Reinhardt 1982) permet elle aussi d'éviter les réflexions de la fonction d'onde, elle repose sur la transformation ($x \rightarrow x \exp(i\theta)$, $k \rightarrow k \exp(-i\theta)$). Son utilisation est cependant difficile pour l'étude des systèmes moléculaires puisqu'elle nécessite la connaissance d'une forme analytique du potentiel électronique du système. Yoshida *et al.* (1999) étudient la propagation d'un paquet d'ondes libre par une approche très efficace utilisant un développement sur des fonctions de Siegert (Tolstikhin *et al.* 1998). Dans le cas où la représentation spatiale choisie est de type Galerkin, ces auteurs proposent également une méthode de projection sur des états localisés spatialement permettant d'éviter les réflexions. Heather et Metiu développent un algorithme de décomposition (*Splitting*) de la fonction d'onde en une partie asymptotique se propageant librement et une partie localisée dans la région de forte interaction (Heather et Metiu 1987, Heather 1991). La décomposition est effectuée à l'aide d'une fonction de type fonction masque, à chaque fois que le paquet d'ondes initialement localisé dans la région de forte interaction atteint les bords de la grille. Dans cette approche, la fonction d'onde à un temps donné peut être entièrement reconstruite en sommant les parties obtenues au cours des décompositions successives.

Une approche différente permettant d'éviter les problèmes de réflexions du paquet d'ondes est utilisée par Zhang (1989, 1991), elle consiste à travailler en représentation d'interaction plutôt qu'en représentation de Schrödinger. Ces deux représentations sont liées par la relation

$$\Psi_I(t) = e^{-iH_0 t} \Psi_S(t) \quad (1.43)$$

où $H_0 = H - V_I$ est l'hamiltonien libre du système, V_I dénotant le potentiel d'interaction. L'évolution de la fonction d'onde en représentation d'interaction est gouvernée par l'équation

$$i \frac{\partial \Psi_I(t)}{\partial t} = H_I \Psi_I(t) \quad \text{avec} \quad H_I = e^{iH_0 t} V_I e^{-iH_0 t}, \quad (1.44)$$

qui peut être résolue par les méthodes décrites dans les sections précédentes. Notons que l'hamiltonien H_I dépend explicitement du temps même si le potentiel d'interaction est stationnaire. La représentation d'interaction contient uniquement l'information dynamique du processus, le paquet d'ondes correspondant n'a pas de mouvement translationnel et peut être propagé sur des grilles de très faible extension spatiale.

1.5 Applications

Les méthodes de propagation temporelle et d'analyse de la fonction d'onde présentées dans ce chapitre sont bien entendu dédiées au formalisme dépendant du temps. Les méthodes de représentation spatiale sont par contre tout à fait générales. En particulier, l'approche collocation initialement développée dans le formalisme temporel est devenue très courante dans les méthodes indépendantes du temps pour l'étude des systèmes moléculaires.

De même les techniques d'atténuation de la fonction d'onde en bordure de grille sont fréquemment utilisées dans les approches indépendantes du temps. Les modifications des

propriétés spectrales des hamiltoniens contenant un potentiel absorbant ont été étudiées par Riss et Meyer (1993). La diagonalisation de ces hamiltoniens non-hermitiques peut être utilisée pour la détermination d'états résonants (Monnerville et Robbe 1996). Seideman et Miller (1992) montrent que les potentiels absorbants peuvent être vus comme une modification du facteur ϵ de convergence définissant la fonction de Green $G(E^+) = (E - H + i\epsilon)^{-1}$. L'utilisation d'un ϵ dépendant des coordonnées du système est en effet équivalente à l'introduction d'un potentiel complexe dans l'hamiltonien, ceci permet de limiter l'espace des configurations à la région de forte interaction. Cette approche est utilisée pour l'étude du système collisionnel (H, H₂), puis pour la détermination de sections efficaces de photodissociation (Seideman 1993). Mandelshtam et Taylor (1995) utilisent également des conditions aux limites absorbantes, celles-ci sont directement incluses dans un développement en polynômes de Tchebychev de la fonction de Green, par l'intermédiaire d'une fonction d'atténuation. Cette approche est ensuite utilisée pour la détermination de résonances et pour l'étude de processus radiatifs (Grozdanov *et al.* 1995, Grozdanov et McCarroll 1996). Effectuant la transformation de Fourier inverse du développement de l'opérateur de Green, Mandelstam et Taylor donnent également la forme de l'opérateur d'évolution temporelle associé. Cette forme est utilisée par Kroes *et al.* (1997) dans une approche hybride dépendante-indépendante du temps, combinant la propagation d'un paquet d'ondes puis une technique de diagonalisation filtrante pour l'étude de collisions molécule-surface.

Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre ont été développées par divers auteurs pour l'application à des problèmes de plus grande dimensionnalité. Mowrey et Kouri (1986) proposent une approche *Close-Coupling Wave Packet* (CCWP) pour l'étude de la diffusion inélastique d'un rotateur rigide par une surface. Les coordonnées angulaires sont décrites par des harmoniques sphériques et l'équation de Schrödinger est développée en un système d'équations différentielles couplées selon les coordonnées radiales. Ces équations peuvent alors être résolues par les méthodes des sections 1 et 2. L'approche CCWP est ensuite utilisée par de nombreux auteurs pour l'étude de différents processus moléculaires (Kouri et Mowrey 1987, Sun *et al.* 1989, Neuhauser et Baer 1989a). Les collisions réactives à trois et quatre atomes sont généralement étudiées à l'aide de ce formalisme, les coordonnées rotationnelles sont décrites par des harmoniques sphériques et les coordonnées translationnelle et vibrationnelle sont représentées sur des grilles. Pindzola et Schultz (1996) développent également une méthode de ce type qu'ils nomment *Time Dependent Close-Coupling* pour l'étude de processus atomiques.

Gerber *et al.* (1982) développent l'approche *Time Dependent Self Consistent Field* (TDSCF) ou *Time dependent Hartree* (TDH) reposant sur un formalisme de type Hartree-Fock. La fonction d'onde à n degrés de liberté est factorisée en un produit de n fonctions à un degré de liberté, ceci conduit à la résolution de n équations de Schrödinger à une dimension. Cette approche est ensuite modifiée pour traiter correctement les corrélations spatiales par interaction de configurations. Meyer et ses collaborateurs (Meyer *et al.* 1990, Manthe *et al.* 1992) proposent ainsi le formalisme général MCTDSCF ou MCTDH (*Multiconfiguration-TDSCF* ou TDH). Cette approche a été utilisée pour l'étude de divers processus, elle permet la description de systèmes de très grande dimensionnalité. Huarte-Larrañaga et Manthe (2000) ont ainsi pu réaliser l'étude quantique de la collision à six atomes $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ par une approche de ce type.

De nouvelles méthodes de propagation ont également été récemment développées. Gray et Manolopoulos (1996) adaptent au formalisme des paquets d'ondes une méthode de propagation par intégrateur symplectique permettant la résolution des équations canoniques hamiltoniennes classiques du mouvement. Cet algorithme est ensuite utilisé par Meijer et

Goldfield (1998, 1999) pour l'étude du système réactif (H, O₂).

Gray et Balint-Kurti (1998) proposent une méthode de propagation de la partie réelle du paquet d'ondes (*Real Wave Packet*) dans laquelle l'utilisation d'une version modifiée de l'équation de Schrödinger conduit à des équations très semblables à celles développées par Mandelshtam et Taylor (1995) dans l'approche indépendante du temps. Gray *et al.* (2000) utilisent cette méthode pour l'étude de la collision (O(¹D), H₂), en prenant en compte le couplage de différentes surfaces de potentiel électronique. Goldfield et Meijer (2000) l'utilisent pour le système (H, O₂) pour les grandes valeurs du moment angulaire total J .

Utilisant le formalisme des paquets d'ondes indépendants du temps (*Time Independent Wavepacket TIW*) (Huang *et al.* 1993, Kouri et Hoffman 1995), Althorpe et ses collaborateurs (Althorpe *et al.* 1997, Althorpe et Kouri 1997) développent une méthode de type Tchebychev combinée à un découplage RPD (*Reactant-Product Decoupling*) de la fonction d'onde. Les sections efficaces différentielles de réaction du système collisionnel (H, H₂) ont été récemment obtenues à l'aide de cette méthode (Althorpe 2001). Elle a également été utilisée pour la propagation temporelle d'un paquet d'ondes plan dans l'espace physique (Althorpe *et al.* 2002, Althorpe 2002). Dans cette approche, appliquée à l'étude du système (H, D₂), le paquet d'ondes total est recomposé à partir des composantes propagées dans les différentes ondes partielles, l'analyse est effectuée par une méthode de type transformée de Fourier temps-énergie qui permet de déterminer directement les amplitudes de diffusion et par suite les sections efficaces différentielles de réaction.

Des revues détaillées des développements récents des méthodes dépendantes du temps et des différents systèmes étudiés en physique moléculaire sont données par exemple par Balakrishnan *et al.* (1997), Nyman et Yu (2000) et Althorpe *et al.* (2001).

Chapitre 2

Grilles pour le potentiel coulombien

Les méthodes de collocation présentées dans le chapitre précédent ont été largement utilisées en physique moléculaire. Elles restent cependant moins courantes en physique atomique à cause de la difficulté de traiter correctement le potentiel coulombien. Comme nous l'avons évoqué précédemment, Baye et Heenen (1986) proposent la méthode de grille de Lagrange généralisée (*Generalized Lagrange Mesh*), semblable à la méthode DVR de Light *et al.* (1985), mais où les éléments de matrice cinétique sont évalués directement dans la représentation associée à la grille plutôt que par transformation. Baye et Heenen appliquent cette approche à l'étude de différents potentiels modèles ainsi qu'au potentiel coulombien et déterminent les niveaux d'énergies de l'hydrogène à l'aide d'une grille formée des zéros de polynômes de Laguerre. Une grille différente est utilisée pour chaque valeur du moment angulaire orbital ℓ . Les énergies obtenues pour les valeurs $\ell > 0$ sont bonnes mais la précision est mauvaise pour les états $\ell = 0$. Godefroid *et al.* (1989) obtiennent de meilleurs résultats pour ces états, en utilisant deux quadratures différentes pour l'évaluation des éléments des matrices cinétique et potentielle. Le concept de régularisation est ensuite introduit par Vincke *et al.* (1993) pour supprimer la singularité du potentiel coulombien et améliorer les résultats. La méthode ne permet cependant pas d'optimiser les paramètres de grille sur une large gamme énergétique. Récemment Baye *et al.* (2002) ont proposé des variantes de grilles de Laguerre permettant d'éviter ces problèmes et d'obtenir de bons résultats pour les états liés $\ell = 0, 1, 2$.

Les méthodes de grille de Lagrange généralisées ont également été utilisées pour l'étude des systèmes à deux électrons (Godefroid *et al.* 1989, Malegat et Vincke 1994, Hesse et Baye 1999, 2001). Récemment, Citrini et Malegat (2002) ont calculé les énergies du Ca par une méthode de ce type basée sur des polynômes de Laguerre, l'atome est représenté par un système à deux électrons, le coeur étant décrit à l'aide d'un potentiel modèle. L'atome d'hydrogène en champ magnétique a également été étudié par des méthodes de type grille de Lagrange généralisée (Baye et Vincke 1991, Vincke *et al.* 1993) ainsi que de type DVR (Grozdanov *et al.* 1997). Malegat (1994) utilise la méthode de grille de Lagrange généralisée avec des polynômes de Legendre pour étudier des problèmes modèles de diffusion. Plummer et Noble (1999) ont également testé différentes grilles pour la résolution des équations radiales couplées intervenant dans l'étude des collisions électron-atome ainsi que dans la photoionisation atomique. Malgré les résultats peu satisfaisants obtenus pour les énergies de l'hydrogène, Sakimoto utilise la grille de Laguerre de Baye et Heenen (1986) pour l'étude de l'excitation et de l'ionisation de l'hydrogène par impact d'anti-proton (Sakimoto 2000) et pour la formation de protonium (Sakimoto 2002). Notons également les travaux de Rescigno *et al.* (1999), Rescigno et McCurdy (2000) et McCurdy

et al. (2001), qui ont appliqué une méthode DVR basée sur une quadrature de Gauss-Lobatto, combinée à une méthode d'éléments finis et de dilatation complexe (*Complex Scaling*), à l'étude de différents modèles de dissociation, en particulier le modèle de l'onde s pour l'ionisation de l'hydrogène par impact électronique.

Dans ce chapitre, nous présentons des grilles particulièrement bien adaptées au potentiel coulombien (Dunseath *et al.* 2002). Ce type de grille sera utilisé dans le chapitre suivant pour la description spatiale de la fonction d'onde du système collisionnel électron-hydrogène. La méthode, présentée en première partie, repose sur la généralisation de l'interpolation de Lagrange proposée par Schwartz (1985) remplaçant le polynôme d'interpolation par une fonction de référence plus générale. L'utilisation de fonctions de référence solutions de l'équation de Coulomb permet de définir des grilles radiales à pas variable bien adaptées au potentiel coulombien. En seconde partie, nous montrons que l'utilisation de ces grilles permet de déterminer simultanément les énergies liées de l'hydrogène avec une précision égale à la précision machine, pour un grand nombre de valeurs de ℓ . Les quadratures associées aux grilles sont présentées en troisième partie, leur utilisation pour la détermination des valeurs moyennes des puissances de r ainsi que les moments dipolaires de l'hydrogène fait l'objet de la dernière partie.

2.1 Interpolation de Schwartz

2.1.1 Théorie

Soit $v(r)$ une fonction analytique que nous appellerons fonction de référence, dont les zéros, notés r_j , sont simples et réels. Les points r_j définissent une grille sur laquelle une fonction $f(r)$ quelconque peut être interpolée par la relation (Schwartz 1985)

$$f(r) \approx \sum_j f(r_j) \frac{1}{v'(r_j)} \frac{v(r)}{r - r_j}. \quad (2.1)$$

Lorsque $r \rightarrow r_j$, le membre de droite de (2.1) tend vers $f(r_j)$. La relation (2.1) est donc exacte pour les points r_j . La fonction de référence $v(r)$ doit avoir des propriétés analytiques semblables à la fonction que l'on souhaite évaluer afin de minimiser l'erreur de cette approximation. Si $v(r)$ est un polynôme, (2.1) est la relation d'interpolation de Lagrange.

Ici nous nous intéressons non pas à l'interpolation d'une fonction donnée mais plutôt à la résolution de l'équation aux valeurs propres

$$Hf(r) = Ef(r), \quad (2.2)$$

où H est un opérateur contenant typiquement des opérateurs de dérivations et des opérateurs multiplicatifs de type potentiel. Utilisant les fonctions cardinales

$$\mathcal{C}_j(r) = \frac{1}{v'(r_j)} \frac{v(r)}{r - r_j} \quad (2.3)$$

qui satisfont les propriétés

$$\mathcal{C}_j(r_i) = \delta_{ij}, \quad (2.4)$$

et substituant l'interpolation (2.1) de $f(r)$ dans l'équation différentielle (2.2), nous obtenons les équations

$$\sum_j f_j HC_j(r) = E \sum_j f_j C_j(r) \quad (2.5)$$

où nous avons noté $f_j \equiv f(r_j)$. Pour résoudre ces équations nous nous plaçons dans l'approche collocation et imposons que les relations (2.5) soient satisfaites exactement à chaque point r_i de la grille. Les équations (2.5) se ramènent alors au problème aux valeurs propres

$$\sum_j H_{ij} f_j = E f_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

où nous avons notés H_{ij} les éléments de matrice

$$H_{ij} \equiv HC_j(r)|_{r=r_i}. \quad (2.7)$$

Pour une grille composée de N points, la résolution de (2.6) donnera N valeurs propres et les N amplitudes aux points de la grille des N vecteurs propres associés. D'après (2.4), les opérateurs $V(r)$ de type potentiel sont diagonaux et sont simplement donnés par leurs valeurs aux points de la grille

$$V_{ij} \equiv V(r)C_j(r)|_{r=r_i} = V(r_i)\delta_{ij}. \quad (2.8)$$

Les dérivées d'ordre un et deux des fonctions cardinales sont données par les relations

$$C'_j(r_i) = \begin{cases} \frac{b_i}{2a_i} & i = j \\ \frac{1}{(r_i - r_j)} \frac{a_i}{a_j} & i \neq j \end{cases} \quad (2.9)$$

et

$$C''_j(r_i) = \begin{cases} \frac{c_i}{3a_i} & i = j \\ \frac{1}{(r_i - r_j)} \frac{b_i}{a_j} - \frac{2}{(r_i - r_j)^2} \frac{a_i}{a_j} & i \neq j \end{cases} \quad (2.10)$$

où nous avons introduit les notations

$$a_i = v'(r_i), \quad b_i = v''(r_i), \quad c_i = v'''(r_i), \quad (2.11)$$

les primes indiquant la dérivation par rapport à la variable r . Si la fonction de référence $v(r)$ satisfait une équation différentielle du type

$$v''(r) = W(r) v(r)$$

et si r_i n'est pas un point singulier de $W(r)$, les dérivées d'ordre deux et trois de $v(r)$ deviennent $b_i = 0$ et $c_i = W(r_i) a_i$. Les expressions (2.9, 2.10) prennent les formes simples

$$C'_j(r_i) = \begin{cases} 0 & i = j \\ \frac{1}{(r_i - r_j)} \frac{a_i}{a_j} & i \neq j \end{cases} \quad (2.12)$$

et

$$\mathcal{C}_j''(r_i) = \begin{cases} \frac{W(r_i)}{3} & i = j \\ -\frac{2}{(r_i - r_j)^2} \frac{a_i}{a_j} & i \neq j. \end{cases} \quad (2.13)$$

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, il est intéressant de noter que le problème aux valeurs propres (2.6) peut également être obtenu en considérant (2.1) comme le développement de $f(r)$ sur la base des fonctions cardinales. Projetant (2.5) sur une fonction $\mathcal{C}_i(r)$, nous obtenons

$$\sum_j f_j \langle \mathcal{C}_i | H | \mathcal{C}_j \rangle = E \sum_j f_j \langle \mathcal{C}_i | \mathcal{C}_j \rangle. \quad (2.14)$$

Pour évaluer les intégrales, nous définissons une relation de quadrature sur la grille

$$\int_a^b f(r) w(r) dr \approx \sum_j \omega_j f(r_j) \quad (2.15)$$

où les poids ω_j sont obtenus en substituant à $f(r)$ sa relation d'interpolation (2.1)

$$\omega_j = \frac{1}{v'(r_j)} \int_a^b \frac{v(r)}{r - r_j} w(r) dr. \quad (2.16)$$

Si $v(r)$ est le polynôme de degré N d'une famille de polynômes orthogonaux, avec $w(r)$ la fonction de poids et $[a, b]$ l'intervalle d'intégration associé à cette famille de polynômes, les poids définis en (2.16) peuvent être calculés exactement en utilisant la formule de Christoffel-Darboux (Szegő 1974). La relation (2.15) correspond alors simplement à la quadrature de Gauss, exacte si $f(r)$ est un polynôme de degré inférieur ou égal à $2N - 1$.

Les éléments de la matrice de recouvrement deviennent

$$\langle \mathcal{C}_i | \mathcal{C}_j \rangle \approx \sum_k \omega_k \mathcal{C}_i(r_k) \mathcal{C}_j(r_k) = \omega_i \delta_{ij}, \quad (2.17)$$

les fonctions cardinales sont donc orthogonales selon la quadrature. D'autre part, les éléments de la matrice de l'hamiltonien valent

$$\langle \mathcal{C}_i | H | \mathcal{C}_j \rangle \approx \sum_k \omega_k \mathcal{C}_i(r_k) [H \mathcal{C}_j(r)]_{r=r_k} = \omega_i H_{ij}. \quad (2.18)$$

L'équation (2.14) devient

$$\sum_j f_j \omega_i H_{ij} = E \omega_i f_i \quad (2.19)$$

et divisant les deux membres par ω_i , nous obtenons le même problème aux valeurs propres que dans l'approche collocation (2.6).

Puisque l'équation (2.6) peut être obtenue dans une approche de type Galerkin, nous pouvons nous attendre à ce que les résultats obtenus par collocation aient un comportement approximativement variationnel, les valeurs propres convergeant vers les résultats exacts à mesure que le nombre de points de la grille augmente, à condition que la quadrature associée soit suffisamment précise.

2.1.2 Application au problème coulombien

Nous utilisons la relation d'interpolation (2.1) pour construire une grille adaptée aux problèmes incluant un potentiel coulombien. La précision de l'interpolation dépend du choix de la fonction de référence $v(r)$: plus ses propriétés analytiques sont proches de celles des solutions, meilleure est l'approximation. Nous choisissons donc pour fonction de référence la solution de l'équation différentielle de Coulomb

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} + \frac{2\mathcal{Z}}{r} + 2\mathcal{E} \right] v(r) = 0 \quad (2.20)$$

où λ , \mathcal{Z} et \mathcal{E} sont des paramètres qu'il faudra optimiser. Nous choisissons $\lambda = 0$, nous verrons que cette restriction n'empêche pas de traiter correctement les moments angulaires $\ell > 0$. Notons également que l'origine $r = 0$ est exclue de la grille car le potentiel coulombien est singulier en ce point. Comme la plupart des éléments de matrices sont déterminés pour des fonctions réduites et donc nulles à l'origine, l'exclusion de ce point ne pose en général pas de problème. Nous verrons cependant une exception importante lors du calcul des valeurs moyennes des puissances de r .

Notons $v_\kappa(r)$ la solution régulière de (2.20) d'énergie positive \mathcal{E}

$$v_\kappa(r) = \frac{1}{\sqrt{\kappa}} F_0(\eta, \kappa r) \quad (2.21)$$

avec $\kappa = \sqrt{2\mathcal{E}}$ et $\eta = -\mathcal{Z}/\kappa$. Les zéros positifs r_j de la fonction de Coulomb $F_0(\eta, \kappa r)$ définissent une grille non-uniforme. L'écart entre deux points est très faible à proximité de l'origine, augmente avec r puis atteint une valeur quasi-constante aux grandes distances. Les paramètres κ et \mathcal{Z} peuvent être choisis de façon à optimiser cette distribution de points. Lorsque \mathcal{Z} augmente, la concentration de points augmente à proximité de l'origine. Lorsque κ augmente, l'écart entre deux points successifs à grande distance diminue.

Dans la limite $\mathcal{E}, \kappa \rightarrow 0$ ou encore $\eta = -\mathcal{Z}/\kappa \rightarrow -\infty$, la fonction de référence est notée $v_0(r)$. La fonction coulombienne $F_\lambda(\eta, \kappa r)$ pour une valeur quelconque de λ , peut être écrite sous la forme (Abramowitz 1972)

$$F_\lambda(\eta, \rho) = C_\lambda(\eta) \rho^{\lambda+1} e^{-i\rho} M(\lambda+1-i\eta, 2\lambda+2, 2i\rho) \quad (2.22)$$

où M est une fonction hypergéométrique confluyente et où le coefficient $C_\lambda(\eta)$ est donné par la relation

$$C_\lambda(\eta) = \frac{2^\lambda e^{-\frac{\pi\eta}{2}} |\Gamma(\lambda+1+i\eta)|}{\Gamma(2\lambda+2)}. \quad (2.23)$$

La fonction de référence d'énergie nulle s'écrit

$$v_0(r) = \lim_{\kappa \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\kappa}} F_0(\eta, \kappa r) = \lim_{\kappa \rightarrow 0} \sqrt{\kappa} C_0(\eta) r e^{-i\kappa r} M(1-i\eta, 2, 2i\kappa r). \quad (2.24)$$

Utilisant la relation $|\Gamma(1+iy)|^2 = \pi y / \sinh(\pi y)$ (Davis 1972), nous écrivons $C_0(\eta)$ sous la forme

$$C_0(\eta) = e^{-\frac{\pi\eta}{2}} |\Gamma(1+i\eta)| = \left(\frac{2\pi\eta}{e^{2\pi\eta} - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

et obtenons la limite

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \sqrt{\kappa} C_0(\eta) = \sqrt{2\pi\mathcal{Z}}. \quad (2.26)$$

D'autre part Slater (1972) donne la fonction hypergéométrique confluyente sous la forme

$$M(1 - i\eta, 2, 2i\kappa r) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1 - i\eta)_n}{(2)_n} \frac{(2i\kappa r)^n}{n!}, \quad (2.27)$$

avec le symbole de Pochhammer $(a)_n = a(a+1) \dots (a+n-1)$, $(a)_0 = 1$. Pour $a = 2$ nous avons

$$(2)_n = (n+1)! = \Gamma(n+2). \quad (2.28)$$

D'autre part nous avons

$$(1 - i\eta)_n \kappa^n = (\kappa + i\mathcal{Z})(2\kappa + i\mathcal{Z}) \dots (n\kappa + i\mathcal{Z}) \xrightarrow{\kappa \rightarrow 0} (i\mathcal{Z})^n. \quad (2.29)$$

La limite quand $\kappa \rightarrow 0$ de la fonction hypergéométrique confluyente est donc donnée par

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} M(1 - i\eta, 2, 2i\kappa r) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2\mathcal{Z}r)^n}{n! \Gamma(2+n)}. \quad (2.30)$$

Utilisant l'expression 9.1.10 donnée par Olver (1972) pour les fonctions de Bessel

$$J_\nu(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{x^2}{4}\right)^n}{n! \Gamma(\nu+n+1)}, \quad (2.31)$$

nous obtenons finalement la fonction de référence d'énergie nulle

$$v_0(r) = \lim_{\kappa \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\kappa}} F_0(\eta, \kappa r) = \sqrt{\pi r} J_1(\sqrt{8\mathcal{Z}r}). \quad (2.32)$$

Les points de grille sont maintenant définis par les zéros de la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 1, leur répartition dépend du paramètre \mathcal{Z} .

Notons que

$$F_0(\eta, \kappa r) \xrightarrow{\kappa \rightarrow 0} 0, \quad (2.33)$$

la normalisation en $1/\sqrt{\kappa}$ des fonctions d'énergie positive (2.21) a en fait été choisie pour que ces fonctions aient une limite finie et non nulle dans le cas $\kappa \rightarrow 0$ (Landau et Lifshitz 1966, section 36).

En principe les grilles de Coulomb et de Bessel sont définies sur tout l'axe réel positif, en pratique elles seront tronquées à un nombre fini de points et donc à une distance finie que nous notons r_{\max} .

Les solutions d'énergie négative de l'équation de Coulomb, correspondant à des états liés, peuvent également être utilisées comme fonctions de référence pour l'interpolation (2.1). Les points de grille sont alors les zéros des polynômes de Laguerre généralisés et sont par conséquent en nombre fini. L'extension spatiale de la grille peut être contrôlée par le paramètre \mathcal{Z} et par le nombre quantique principal ν . La fonction de référence s'écrit

$$v_\nu(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2\mathcal{Z}}} e^{-\alpha_\nu r/2} \alpha_\nu r L_{\nu-1}^{(1)}(\alpha_\nu r) \quad (2.34)$$

où nous avons noté $\alpha_\nu \equiv 2\mathcal{Z}/\nu$ et où les polynômes de Laguerre généralisés sont définis par la relation

$$L_\nu^k(r) = (-1)^k \frac{d^k}{dr^k} (L_{\nu+k}(x)). \quad (2.35)$$

		Intervalle (a_0)						
	\mathcal{Z}	$r_1(a_0)$	[0,25]	[25,50]	[50,100]	[100,150]	[150,200]	Total
Laguerre	4	0.45910188	8	4	4	3	2	21
	12	0.15297138	15	5	8	5	3	36
	20	0.09177503	19	8	9	6	4	46
Bessel	4	0.45881158	8	4	5	4	4	25
	12	0.15293719	15	6	9	7	6	43
	20	0.09176232	19	9	12	9	7	56
Coulomb $\kappa = 0.2$ u.a.	4	0.45846124	8	4	7	5	4	28
	12	0.15292420	15	7	9	8	7	46
	20	0.09175951	19	9	12	10	8	58
Coulomb $\kappa = 0.5$ u.a.	4	0.45663821	9	6	9	9	9	42
	12	0.15285606	15	8	12	11	10	56
	20	0.09174478	20	9	14	12	11	66
Coulomb $\kappa = 1.0$ u.a.	4	0.45034150	12	9	16	17	16	70
	12	0.15261362	17	10	19	17	17	80
	20	0.09169225	21	12	20	18	18	89

TAB. 2.1 – Premier point de grille r_1 et nombre de points dans les intervalles $[a,b]$ pour les grilles de Laguerre, Bessel et Coulomb en fonction du paramètre \mathcal{Z} . Le nombre total de points entre 0 et $r_{\max} = 200 a_0$ est donné dans la dernière colonne. Pour les grilles de Laguerre, la valeur de ν de la fonction de référence est la plus grande valeur pour laquelle les $(\nu - 1)$ points sont en dessous de $r_{\max} = 200 a_0$.

Cette fonction de référence tend vers (2.32) dans la limite $\nu \rightarrow \infty$ (Hochstrasser 1972).

Dans le tableau 2.1 nous comparons les premiers points r_1 des grilles de Laguerre, Bessel et Coulomb pour différentes valeurs de \mathcal{Z} , ainsi que le nombre de points de grille dans différents intervalles compris entre 0 et $r_{\max} = 200 a_0$, le nombre total de points de la grille figurant en dernière colonne. Les fonctions de référence de Coulomb et de Bessel sont évaluées avec la routine COULFG de Barnett (1982). Les zéros sont obtenus par la méthode de Newton-Raphson (Press *et al.* 1990, chapitre 9). Pour la grille de Laguerre, la valeur choisie pour le nombre quantique principal ν de la fonction de référence (2.34) est la plus grande valeur telle que les $(\nu - 1)$ points de la grille sont en dessous de r_{\max} . Pour $\mathcal{Z} = 4, 12$ et 20 par exemple, nous prenons respectivement $\nu = 22, 37$ et 47 .

Les valeurs du premier point de grille r_1 sont assez semblables selon les différentes grilles pour \mathcal{Z} fixé. Elles diminuent environ proportionnellement à $1/\mathcal{Z}$ lorsque \mathcal{Z} augmente, augmentant ainsi le nombre de points à proximité de l'origine. Le paramètre κ influence peu les valeurs de r_1 , particulièrement pour les grandes valeurs de \mathcal{Z} . Pour les trois types de grille, le nombre de points dans l'intervalle $[0, 25] a_0$ est sensiblement le même et le nombre de points compris entre 0 et $50 a_0$ est nettement plus important que dans les autres

intervalles de la même taille. Augmenter l'énergie de la fonction de référence, c'est à dire passer successivement de la fonction de référence de Laguerre d'énergie négative à celle de Bessel d'énergie nulle puis à celle de Coulomb avec κ croissant, revient essentiellement à ajouter des points aux grandes distances. Ainsi pour une valeur de \mathcal{Z} fixée, le nombre de points de la grille de Laguerre est inférieur au nombre de points de celle de Bessel, lui-même inférieur au nombre de points de la grille de Coulomb. Aux grandes distances le nombre de points de deux secteurs consécutifs devient approximativement constant pour les grilles de Bessel et Coulomb, ceci est dû au comportement sinusoïdal des fonctions de référence correspondantes lorsque r devient grand. Ceci apparaît clairement dans le tableau 2.1 pour les grilles de Coulomb ($\kappa = 0.5, 1.0$ u.a.), et devient visible au-delà de $r = 200 a_0$ pour les grilles de Bessel et de Coulomb ($\kappa = 0.2$ u.a.).

2.2 Spectre de l'atome d'hydrogène

Notre méthode permet d'obtenir simultanément et à la précision machine, un grand nombre de solutions de l'équation de Schrödinger radiale réduite de l'hydrogène. Nous nous plaçons dans l'approximation du noyau de masse infinie et négligeons les effets relativistes. L'équation de Schrödinger radiale réduite en unités atomiques est alors donnée par

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] u_\ell(r) = E u_\ell(r) \quad (2.36)$$

avec le potentiel

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \quad (2.37)$$

et la charge $Z = 1$ pour l'atome d'hydrogène. Les solutions $u_\ell(r)$ sont obtenues en résolvant le problème aux valeurs propres (2.6), avec les éléments de matrice (2.7)

$$H_{ij} = -\frac{1}{2} C_j''(r_i) + V(r_i) \delta_{ij} \quad (2.38)$$

$$= -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{(r_i - r_j) a_j} \frac{b_i}{a_j} - \frac{2}{(r_i - r_j)^2} \frac{a_i}{a_j} \right\} (1 - \delta_{ij}) + \left\{ -\frac{c_i}{6a_i} + V(r_i) \right\} \delta_{ij}, \quad (2.39)$$

où a_i, b_i et c_i sont données par (2.11). La diagonalisation de cette matrice donne un ensemble de valeurs propres $E_{n\ell}$ et de vecteurs propres $u_{n\ell}$, dont les composantes sont les valeurs des solutions aux points de la grille $u_{n\ell}(r_i)$.

Nous nous intéressons aux fonctions de référence présentées précédemment. Ces fonctions satisfaisant l'équation (2.20) du type $v''(r) = W(r)v(r)$ avec

$$W(r) = -\frac{2\mathcal{Z}}{r} - \kappa^2 \quad \text{pour } \lambda = 0, \quad (2.40)$$

nous avons $b_i = 0$ et $c_i = W(r_i)a_i$. Les éléments de matrice de l'hamiltonien s'écrivent donc

$$H_{ij} = \frac{1}{(r_i - r_j)^2} \frac{a_i}{a_j} (1 - \delta_{ij}) + \left\{ -\frac{W(r_i)}{6} + V(r_i) \right\} \delta_{ij}. \quad (2.41)$$

En définissant

$$u_{n\ell}(r_j) = a_j X_{jn}^{(\ell)}, \quad (2.42)$$

l'hamiltonien peut être mis sous la forme symétrique

$$\mathcal{H}_{ij} = \frac{1}{(r_i - r_j)^2} (1 - \delta_{ij}) + \left\{ -\frac{W(r_i)}{6} + V(r_i) \right\} \delta_{ij}. \quad (2.43)$$

Le problème aux valeurs propres (2.6) devient $\mathcal{H}\mathbf{X}^{(\ell)} = \mathbf{X}^{(\ell)}E$, où $\mathbf{X}^{(\ell)}$ est la matrice de composantes $X_{in}^{(\ell)}$ et E est la matrice diagonale des valeurs propres.

Dans les calculs présentés ici, les grilles de Bessel et Coulomb sont tronquées à la distance $r_{\max} = 200 a_0$, qui est suffisamment grande pour contenir les orbitales $n \leq 6$ de l'atome d'hydrogène. Pour la grille de Laguerre, nous choisissons la plus grande valeur de ν telle que les $(\nu - 1)$ points de la grille sont en dessous de r_{\max} . Les valeurs de \mathcal{Z} varient entre 4 et 20 et les valeurs de κ pour la grille de Coulomb sont celles données dans le tableau 2.1 ($\kappa = 0.2, 0.5$ et 1.0 u.a.). Le nombre de points de grille augmente avec \mathcal{Z} et est donné dans la dernière colonne du tableau 2.1 pour $\mathcal{Z} = 4, 12$ et 20 .

La diagonalisation de la matrice (2.43) donne un ensemble de valeurs propres dont les plus basses sont, à une bonne approximation, dégénérées en ℓ et correspondent aux énergies des états liés de l'atome d'hydrogène. Nous avons vérifié que ces valeurs propres évoluent de façon variationnelle vers les valeurs propres exactes lorsqu'on augmente la taille r_{\max} de la grille pour \mathcal{Z} et κ fixés.

La convergence de l'énergie de l'état fondamental en fonction de \mathcal{Z} est présentée en figure 2.1.

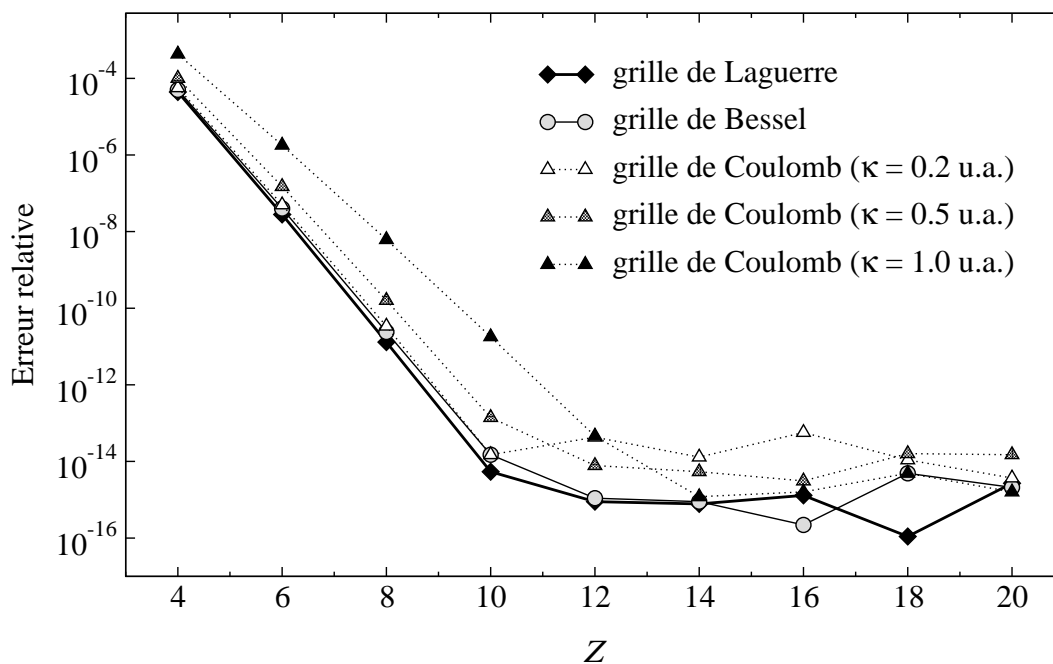


FIG. 2.1 – Convergence de l'énergie de l'état 1s en fonction de \mathcal{Z} . Les grilles sont tronquées à $r_{\max} = 200 a_0$, le nombre de points augmente avec \mathcal{Z} et est donné dans le tableau 2.1 pour $\mathcal{Z} = 4, 12, 20$.

Nous obtenons des résultats très précis, d'erreur relative inférieure à 10^{-13} , pour $\mathcal{Z} \geq 12$. Les grandes valeurs de \mathcal{Z} permettent d'avoir le premier point de grille compris entre

l'origine et le premier maximum de la fonction radiale réduite, il y a alors suffisamment de points dans cette région de l'espace. Pour $\mathcal{Z} = 12$, avec les grilles de Laguerre, Bessel et Coulomb de paramètre $\kappa = 0.2$ u.a., 15 points compris entre 0 et $25 a_0$ suffisent pour obtenir l'énergie fondamentale avec une précision machine (approximativement 15 chiffres dans la mantisse). La convergence avec \mathcal{Z} est plus lente pour les plus grandes valeurs de κ malgré le plus grand nombre de points de grille. Ceci est probablement dû à une erreur plus importante sur l'interpolation pour les faibles valeurs du module de $\eta = -\mathcal{Z}/\kappa$. Lorsque κ est trop grand par rapport à \mathcal{Z} , soit lorsque $|\eta|$ est petit, le nombre de points à grande distance devient grand devant celui à proximité de l'origine. Il faut donc garder $|\eta| = \mathcal{Z}/\kappa$ suffisamment grand pour obtenir une répartition raisonnable des points de grille dans le potentiel coulombien.

Les variations de l'erreur relative pour les grandes valeurs de \mathcal{Z} sont dues au bruit numérique une fois la précision de la machine atteinte. La précision dans la détermination des zéros de la fonction de référence affecte également l'erreur relative du résultat final : un chiffre significatif supplémentaire dans les zéros peut réduire l'erreur relative sur l'énergie d'un ordre de grandeur. Les résultats présentés ici correspondent aux zéros déterminés avec la précision de la machine.

Nous avons également étudié la convergence des énergies des états excités en fonction de \mathcal{Z} . Ceci est illustré pour les états $n = 2$ et $n = 3$ en figures 2.2, 2.3 et 2.4 pour les grilles de Laguerre, Bessel et Coulomb respectivement.

La convergence est généralement plus rapide pour les plus grandes valeurs de n , ceci étant probablement lié au fait que lorsque n augmente, les variations d'amplitude à proximité de l'origine sont moins fortes. Pour \mathcal{Z} faible et n fixé les énergies des états de grandes valeurs de ℓ sont mieux reproduites puisque leur amplitude à proximité de l'origine est plus faible. Nous obtenons la précision machine pour $\mathcal{Z} \geq 6$, sauf pour les grilles de Coulomb avec $\kappa = 0.5$ et $\kappa = 1.0$ où il faut respectivement $\mathcal{Z} \geq 8$ et $\mathcal{Z} \geq 10$ pour obtenir cette précision. Lorsque l'énergie de la fonction de référence augmente, \mathcal{Z} doit également augmenter pour garder $|\eta|$ grand. La convergence la plus rapide est celle obtenue avec la grille de Laguerre, ceci n'est pas surprenant puisque la fonction de référence (2.34) est de la même forme que la solution recherchée soit exponentiellement décroissante aux grandes distances. Récemment Baye *et al.* (2002) ont également obtenu une précision du même ordre avec des grilles de Lagrange régularisées reposant sur des polynômes de Laguerre $L_n(x)$ plutôt que des polynômes de Laguerre généralisés.

Dans le tableau 2.2 nous donnons les premières valeurs propres obtenues avec la grille de Bessel pour $\mathcal{Z} = 12$ (43 points de grille), les résultats obtenus avec les autres grilles sont essentiellement les mêmes. Les valeurs obtenues pour $n \leq 6$ sont exactes à la précision de la machine près, les erreurs qui apparaissent à partir des états $n = 7$ sont dues à la taille insuffisante de la grille. Les solutions correspondant à $n \geq 7$ ne sont plus physiques, ce sont des pseudo-états. Les pseudo-états d'énergie négative contiennent une partie correspondant au continuum et inversement les pseudo-états d'énergie positive contiennent une partie correspondant aux états liés $n \geq 7$ de l'atome d'hydrogène (Meyer et Greene 1995). Les énergies des pseudo-états ne sont plus dégénérées en ℓ . Les erreurs sur les états $n \geq 7$ peuvent être réduites en augmentant r_{\max} . Ainsi, pour une grille de Bessel de paramètre $\mathcal{Z} = 12$, nous avons pu reproduire les énergies de tous les états liés $n \leq 150$ de l'hydrogène, avec une précision machine, pour une grille de 731 points s'étendant jusqu'à $r_{\max} = 55\,000 a_0$.

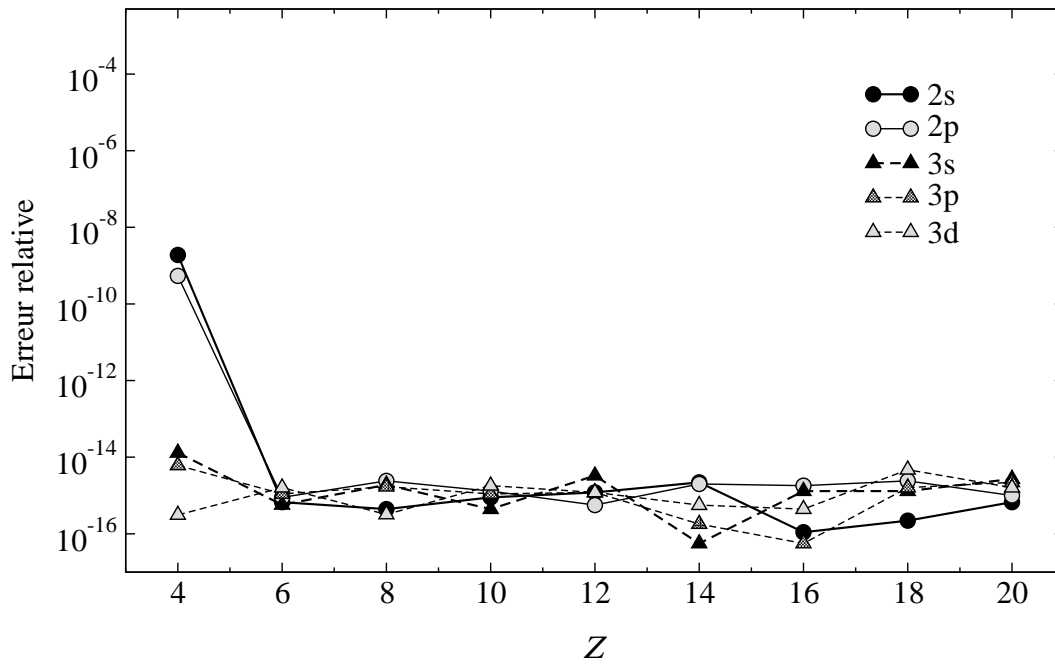


FIG. 2.2 – Convergence des énergies des états $n = 2, 3$ en fonction de \mathcal{Z} pour la grille de Laguerre tronquée à $r_{\max} = 200 a_0$, le nombre de points augmente avec \mathcal{Z} et est donné dans le tableau 2.1 pour $\mathcal{Z} = 4, 12, 20$.

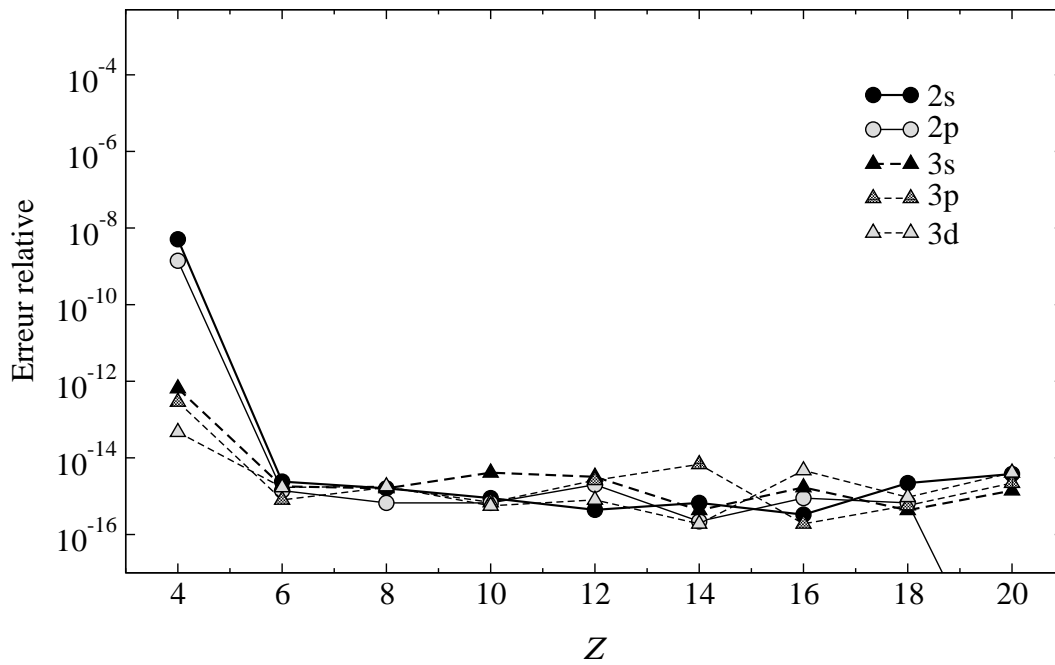


FIG. 2.3 – Convergence des énergies des états $n = 2, 3$ en fonction de \mathcal{Z} pour la grille de Bessel tronquée à $r_{\max} = 200 a_0$, le nombre de points augmente avec \mathcal{Z} et est donné dans le tableau 2.1 pour $\mathcal{Z} = 4, 12, 20$.

	Energie (u.a.)	$\langle r^{-3} \rangle$	$\langle r^{-2} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
1s	-0.5000000000000000		0.19999999999 (1)	0.1000000000 (1)	0.1500000000 (1)	0.3000000000 (1)
2s	-0.1250000000000000		0.2500000000	0.2500000000	0.6000000000 (1)	0.4200000000 (2)
3s	-0.5555555555555556 (-1)		0.7407407407 (-1)	0.1111111111	0.1350000000 (2)	0.2070000000 (3)
4s	-0.3125000000000000 (-1)		0.3125000000 (-1)	0.6250000000 (-1)	0.2400000000 (2)	0.6480000000 (3)
5s	-0.2000000000000000 (-1)		0.1600000000 (-1)	0.4000000000 (-1)	0.3750000000 (2)	0.1575000000 (4)
6s	-0.1388888888888888 (-1)		0.9259259232 (-2)	0.2777777778 (-1)	0.5400000000 (2)	0.3258000000 (4)
7s	-0.10204081569537 (-1)		0.5830909289 (-2)	0.2040816572 (-1)	0.7349998781 (2)	0.6026997354 (4)
2p	-0.1250000000000000	0.4166666667 (-1)	0.8333333333 (-1)	0.2500000000	0.5000000000 (1)	0.3000000000 (2)
3p	-0.5555555555555556 (-1)	0.1234567901 (-1)	0.2469135802 (-1)	0.1111111111	0.1250000000 (2)	0.1800000000 (3)
4p	-0.3125000000000000 (-1)	0.5208333333 (-2)	0.1041666667 (-1)	0.6250000000 (-1)	0.2300000000 (2)	0.6000000000 (3)
5p	-0.2000000000000000 (-1)	0.2666666667 (-2)	0.5333333333 (-2)	0.4000000000 (-1)	0.3650000000 (2)	0.1500000000 (4)
6p	-0.1388888888888888 (-1)	0.1543209877 (-2)	0.3086419753 (-2)	0.2777777778 (-1)	0.5300000000 (2)	0.3150000000 (4)
7p	-0.10204081581285 (-1)	0.9718174532 (-3)	0.1943634896 (-2)	0.2040816527 (-1)	0.7249998995 (2)	0.5879997832 (4)
3d	-0.5555555555555556 (-1)	0.2469135802 (-2)	0.1481481481 (-1)	0.1111111111	0.1050000000 (2)	0.1260000000 (3)
4d	-0.3125000000000000 (-1)	0.1041666667 (-2)	0.6250000000 (-2)	0.6250000000 (-1)	0.2100000000 (2)	0.5040000000 (3)
5d	-0.2000000000000000 (-1)	0.5333333333 (-3)	0.3200000000 (-2)	0.4000000000 (-1)	0.3450000000 (2)	0.1350000000 (4)
6d	-0.1388888888888888 (-1)	0.3086419753 (-3)	0.1851851852 (-2)	0.2777777778 (-1)	0.5100000000 (2)	0.2934000000 (4)
7d	-0.10204081599054 (-1)	0.1943634801 (-3)	0.1166180874 (-2)	0.2040816458 (-1)	0.7049999326 (2)	0.5585998563 (4)
4f	-0.3125000000000000 (-1)	0.3720238095 (-3)	0.4464285714 (-2)	0.6250000000 (-1)	0.1800000000 (2)	0.3600000000 (3)
5f	-0.2000000000000000 (-1)	0.1904761905 (-3)	0.2285714286 (-2)	0.4000000000 (-1)	0.3150000000 (2)	0.1125000000 (4)
6f	-0.1388888888888889 (-1)	0.1102292769 (-3)	0.1322751323 (-2)	0.2777777778 (-1)	0.4800000000 (2)	0.2610000000 (4)
7f	-0.10204081615492 (-1)	0.6941552510 (-4)	0.8329862977 (-3)	0.2040816394 (-1)	0.6749999643 (2)	0.5144999251 (4)

TABLE 2.2 – Énergies et valeurs moyennes des puissances de r obtenues avec la grille de Bessel pour $Z = 12$, $r_{\max} = 200 a_0$ (43 points). Le chiffre entre parenthèses indique la puissance de 10 par laquelle la valeur donnée doit être multipliée. Les différences avec les valeurs exactes sont soulignées. Toutes les grandeurs sont données en unités atomiques.

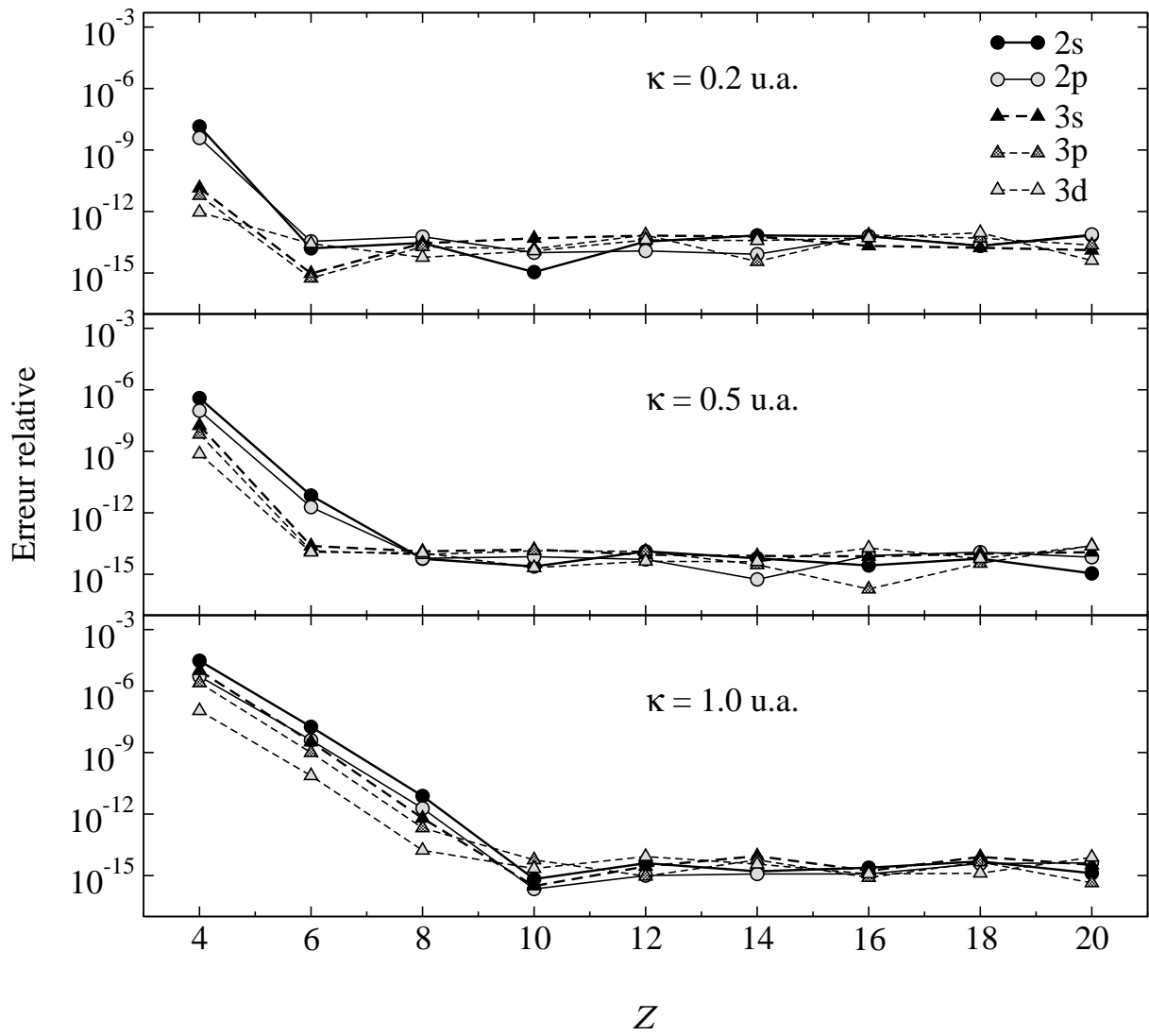


FIG. 2.4 – Convergence des énergies des états $n = 2, 3$ en fonction de Z pour les grilles de Coulomb $\kappa = 0.2, 0.5$ et 1.0 u.a., tronquées à $r_{\max} = 200 a_0$, le nombre de points augmente avec Z et est donné dans le tableau 2.1 pour $Z = 4, 12, 20$.

2.3 Quadratures

Un test plus sévère de la méthode consiste à examiner les fonctions d'onde, en particulier en évaluant des éléments de matrice utiles en physique atomique. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, les valeurs moyennes des puissances de r et les éléments de matrices dipolaires sont connus analytiquement. Pour évaluer les intégrales, il est naturel d'utiliser la quadrature (2.15) associée à la grille. L'expression générale des poids (2.16) nécessite elle-même l'évaluation d'une intégrale incluant la fonction de référence. Dans cette partie, nous déterminons l'expression des poids de façon analytique pour chacune des trois fonctions de référence considérées précédemment.

2.3.1 Grille de Coulomb d'énergie positive

Les poids (2.16) de la quadrature associée aux zéros positifs $r_j > 0$ de la fonction de référence (2.21) de Coulomb sont donnés par

$$\omega_j = \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \frac{1}{a_j} \int_0^\infty \frac{F_0(\eta, \kappa r)}{r - r_j} dr \quad (2.44)$$

avec

$$a_j \equiv v'_\kappa(r_j) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{\sqrt{\kappa}} F_0(\eta, \kappa r) \right) \Big|_{r=r_j} = \sqrt{\kappa} F'_0(\eta, \kappa r_j), \quad (2.45)$$

et où nous avons posé $w(r) = 1$. Pour évaluer cette intégrale, nous introduisons la fonction

$$H_0^{(+)}(\eta, \rho) = G_0(\eta, \rho) + iF_0(\eta, \rho) \quad (2.46)$$

où $G_0(\eta, \rho)$ est la solution irrégulière de l'équation de Coulomb (2.20) et où nous avons posé $\rho = \kappa r$. D'après les définitions 14.1.4 et 14.1.14 d'Abramowitz (1972), les fonctions $F_\lambda(\eta, \rho)$ et $G_\lambda(\eta, \rho)$ sont réelles pour ρ réel positif. Reportant le changement de variable $\rho = \kappa r$ et $\rho_j = \kappa r_j > 0$ dans (2.44), nous pouvons réécrire l'intégrale

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{F_0(\eta, \rho)}{\rho - \rho_j} d\rho &= \text{Im} \int_0^\infty \frac{H_0^{(+)}(\eta, \rho)}{\rho - \rho_j} d\rho \\ &= \text{Im} \left\{ \int_{-\infty}^\infty \frac{H_0^{(+)}(\eta, \rho)}{\rho - \rho_j} d\rho - \int_{-\infty}^0 \frac{H_0^{(+)}(\eta, \rho)}{\rho - \rho_j} d\rho \right\} \\ &= \text{Im} \left\{ \int_{-\infty}^\infty \frac{H_0^{(+)}(\eta, \rho)}{\rho - \rho_j} d\rho + \int_0^\infty \frac{H_0^{(+)}(\eta, -\rho)}{\rho + \rho_j} d\rho \right\}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

D'après les relations 14.5.1 et 14.5.2 données par Abramowitz (1972), $H_\lambda^{(+)}$ se comporte comme $\exp(i\rho)$ pour les grandes valeurs de $|\rho|$. La première intégrale à droite de l'équation (2.47) peut être évaluée sur un contour formé d'un demi-cercle de rayon R situé dans le demi-plan complexe supérieur, centré sur l'origine, et de la portion d'axe réel $[-R, R]$. La contribution du demi-cercle à l'intégrale sur le contour fermé devient nulle lorsque le rayon $R = |\rho|$ tend vers l'infini. Le point $\rho = \rho_j$ est un pôle simple de la fonction à intégrer, l'application du théorème des résidus donne l'intégrale en valeur principale

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^\infty \frac{H_0^{(+)}(\eta, \rho)}{\rho - \rho_j} d\rho = \pi i H_0^{(+)}(\eta, \rho_j) = \pi i G_0(\eta, \rho_j) = \frac{\pi i}{F'_0(\eta, \rho_j)} \quad (2.48)$$

où nous avons utilisé le Wronskien $F'_\lambda G_\lambda - F_\lambda G'_\lambda = 1$ (Abramowitz 1972) évalué au point ρ_j pour lequel $F_0(\eta, \rho_j) = 0$. La première intégrale à droite de (2.47) est donc purement imaginaire.

La seconde intégrale à droite de (2.47) ne peut être évaluée aussi simplement. D'après la relation 14.1.4 d'Abramowitz (1972) la fonction régulière $F_\lambda(\eta, \rho)$ est réelle pour toutes les valeurs réelles positives et négatives de ρ . Utilisant la forme (2.22) et appliquant la transformation de Kummer

$$M(a, b, z) = e^z M(b - a, b, -z) \quad (2.49)$$

donnée par Slater en 13.1.27 (1972), nous obtenons

$$F_\lambda(\eta, -\rho) = C_\lambda(\eta) (-1)^{\lambda+1} \rho^{\lambda+1} e^{-i\rho} M(\lambda + 1 + i\eta, 2\lambda + 2, 2i\rho). \quad (2.50)$$

Combinant la relation $\Gamma(\bar{z}) = \overline{\Gamma(z)}$ (Davis 1972) et la relation (2.23), nous obtenons

$$C_\lambda(\eta) = C_\lambda(-\eta) e^{-\pi\eta} \quad (2.51)$$

soit pour la fonction régulière $F_\lambda(\eta, -\rho)$

$$F_\lambda(\eta, -\rho) = (-1)^{\lambda+1} e^{-\pi\eta} F_\lambda(-\eta, \rho). \quad (2.52)$$

La définition 14.1.14 d'Abramowitz (1972) donne la fonction irrégulière sous la forme

$$G_\lambda(\eta, \rho) = \frac{e^{2\pi\eta} - 1}{\pi} F_\lambda(\eta, \rho) \left(\ln 2\rho + \frac{q_\lambda(\eta)}{p_\lambda(\eta)} \right) + \theta_\lambda(\eta, \rho). \quad (2.53)$$

D'après la relation 14.1.19, $q_\lambda(\eta)/p_\lambda(\eta)$ est un réel indépendant de ρ . La fonction $\theta_\lambda(\eta, \rho)$ est un développement en puissances de ρ , réel pour toutes les valeurs réelles de ρ . Utilisant la relation $\ln(-2\rho) = \ln(2\rho) + i\pi$, nous obtenons la partie imaginaire de la fonction irrégulière d'argument $-\rho$

$$\text{Im}\{G_\lambda(\eta, -\rho)\} = (e^{2\pi\eta} - 1)F_\lambda(\eta, -\rho). \quad (2.54)$$

Nous pouvons donc écrire

$$\text{Im}\left\{H_\lambda^{(+)}(\eta, -\rho)\right\} = e^{2\pi\eta}F_\lambda(\eta, -\rho) = (-1)^{\lambda+1}e^{\pi\eta}F_\lambda(-\eta, \rho) \quad (2.55)$$

et l'intégrale à calculer devient

$$\text{Im} \int_0^\infty \frac{H_0^{(+)}(\eta, -\rho)}{\rho + \rho_j} d\rho = -e^{\pi\eta} \int_0^\infty \frac{F_0(-\eta, \rho)}{\rho + \rho_j} d\rho. \quad (2.56)$$

Comme $\eta = -\mathcal{Z}/\kappa < 0$, le facteur $\exp(\pi\eta)$ décroît rapidement quand $|\eta|$ augmente. Par exemple, $\exp(\pi\eta)$ est de l'ordre de 10^{-14} quand $|\eta| = 10$. Le numérateur $F_0(-\eta, \rho)$ est une fonction de Coulomb répulsive dont l'amplitude aux courtes distances ρ est elle aussi faible pour les grandes valeurs de $|\eta|$. Aux grandes distances ρ , le dénominateur devient grand et la fonction à intégrer petite. Pour des valeurs de $|\eta|$ suffisamment grandes, nous pouvons donc négliger l'intégrale (2.56) dans le calcul des poids. Combinant les relations (2.44), (2.47) et (2.48), nous obtenons

$$\omega_j \approx \frac{\pi}{a_j^2} = \frac{\pi}{\kappa} [F_0'(\eta, \kappa r_j)]^{-2}. \quad (2.57)$$

Les poids de la quadrature peuvent également être déterminés par une autre approche. Considérons l'équation (2.20) définie cette fois sur l'intervalle $-\infty < r < \infty$, et prenons la partie imaginaire de $H_0^{(+)}(\eta, \kappa r)$ pour fonction de référence. Les zéros positifs de cette fonction de référence coïncident avec ceux de $v_\kappa(r)$ pour $r > 0$. Les poids (2.57) sont donc exacts pour l'intervalle d'intégration $]-\infty, \infty[$. En pratique cependant, la grille doit être tronquée à un nombre fini de points et nous pouvons éliminer les régions où la fonction d'onde devient négligeable, en particulier la région $r < 0$ où nous imposons à la fonction d'onde d'être nulle. D'autre part en dérivant l'expression (2.52) nous obtenons

$$[F_0'(\eta, \rho_{-j})]^{-2} = e^{2\pi\eta} [F_0'(-\eta, -\rho_{-j})]^{-2} \quad (2.58)$$

où $\rho_{-j} < 0$ est un zéro négatif de la fonction de référence. Les poids ω_j correspondants aux points ρ_{-j} deviennent donc négligeables quand $|\eta|$ est grand.

Nous nous sommes restreints à $\lambda = 0$ dans l'équation de référence (2.20) afin d'éviter la présence d'une fonction de pôles multiples dans l'intégrale (2.44) définissant les poids. En effet pour $\lambda > 0$ l'origine $\rho = 0$ est un pôle d'ordre λ de la fonction $G_\lambda(\eta, \rho)$ et doit être contourné lors de l'utilisation du théorème des résidus. Le résidu d'une fonction $f(z)$ en un pôle z_0 d'ordre λ peut être évalué à l'aide de la relation générale (Arfken et Weber 2001, chapitre 7)

$$\text{Res}(f, z_0) = \frac{1}{(\lambda - 1)!} \frac{d^{\lambda-1}}{dz^{\lambda-1}} [(z - z_0)^\lambda f(z)]_{z=z_0} \quad (2.59)$$

qui fait intervenir la dérivée d'ordre $\lambda - 1$ de la fonction $f(z)$. L'évaluation des intégrales précédentes permettant le calcul des poids devient beaucoup plus complexe. Lors de l'étude de l'hydrogène, nous avons vu que l'utilisation d'une fonction de référence correspondant à $\lambda = 0$ permet d'obtenir tous les états propres désirés, même ceux de valeurs de moment angulaire ℓ non nuls, avec une très grande précision. Au contraire, l'utilisation d'un λ non nul ne permet pas d'obtenir de bons résultats pour les états $\ell < \lambda$ et oblige à utiliser des grilles différentes selon les valeurs de ℓ . Ceci est dû au fait que choisir $\lambda \neq 0$ revient à éloigner de l'origine les premiers points de grille.

2.3.2 Grille de Bessel d'énergie nulle

Les points de grille r_j étant les zéros positifs de $v_0(r)$, les dérivées en ces points valent

$$v_0'(r_j) = \sqrt{2\pi\mathcal{Z}} J_1'(\sqrt{8\mathcal{Z}r_j}) \equiv a_j \quad (2.60)$$

et les poids (2.57) deviennent

$$\omega_j \xrightarrow{\kappa \rightarrow 0} \left[\sqrt{2\mathcal{Z}} J_1'(\sqrt{8\mathcal{Z}r_j}) \right]^{-2}. \quad (2.61)$$

Ici nous pouvons montrer que ces valeurs des poids $\omega_j = \pi/a_j^2$ sont les valeurs exactes des poids associés à la fonction de référence $v_0(r)$. D'après la définition (2.16), les poids valent

$$\begin{aligned} \omega_j &= \frac{1}{a_j} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\pi r} J_1(\sqrt{8\mathcal{Z}r})}{r - r_j} dr \\ &= \frac{1}{a_j} \sqrt{\frac{\pi}{2\mathcal{Z}}} \int_0^\infty \frac{x^2 J_1(x)}{x^2 - x_j^2} dx \end{aligned} \quad (2.62)$$

où nous avons fait le changement de variable $x = \sqrt{8\mathcal{Z}r}$, $x_j = \sqrt{8\mathcal{Z}r_j}$. Nous utilisons ensuite la fonction de Hankel

$$H_\nu^{(1)}(x) = J_\nu(x) + iY_\nu(x) \quad (2.63)$$

où $Y_\nu(x)$ est la solution de seconde espèce de l'équation de Bessel cylindrique, $J_\nu(x)$ et $Y_\nu(x)$ sont réelles pour x réel (Olver 1972). L'intégrale de (2.62) peut être écrite

$$\text{Re} \int_0^\infty \frac{x^2 H_1^{(1)}(x)}{x^2 - x_j^2} dx. \quad (2.64)$$

Nous calculons cette intégrale sur le contour formé d'un quart de cercle centré sur l'origine et des rayons portés par les axes réel et imaginaire dans le quart de plan complexe supérieur droit. $H_\nu^{(1)}$ tend asymptotiquement vers zéro dans le demi-plan complexe supérieur, la contribution du quart de cercle à l'intégrale est donc nulle lorsque son rayon tend vers l'infini. Le théorème des résidus donne

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^2 H_1^{(1)}(x)}{x^2 - x_j^2} dx + \int_{i\infty}^0 \frac{z^2 H_1^{(1)}(z)}{z^2 - x_j^2} dz &= \frac{1}{2} \pi i x_j H_1^{(1)}(x_j) = -\frac{1}{2} \pi x_j Y_1(x_j) \\ &= [J_1'(x_j)]^{-1} \end{aligned} \quad (2.65)$$

où nous avons utilisé le Wronskien $J_\nu(x)Y_\nu'(x) - J_\nu'(x)Y_\nu(x) = 2/(\pi x)$ (Olver 1972) évalué en x_j avec par définition $J_1(x_j) = 0$. Posons $z = iy$ dans la deuxième intégrale à gauche de l'équation et utilisons la fonction de Bessel modifiée $K_\nu(y)$ définie par

$$K_\nu(y) = \frac{1}{2} \pi i^{\nu+1} H_\nu^{(1)}(iy), \quad (2.66)$$

qui est réelle pour y réel positif (Olver 1972). Nous obtenons

$$\int_0^\infty \frac{x^2 H_1^{(1)}(x)}{x^2 - x_j^2} dx = [J_1'(x_j)]^{-1} - \frac{2}{\pi} i \int_0^\infty \frac{y^2 K_1(y)}{y^2 + x_j^2} dy. \quad (2.67)$$

Le second terme de droite de (2.67) est purement imaginaire. Les poids (2.62) valent donc

$$\begin{aligned} \omega_j &= \frac{1}{a_j} \sqrt{\frac{\pi}{2\mathcal{Z}}} \operatorname{Re} \int_0^\infty \frac{x^2 H_1^{(1)}(x)}{x^2 - x_j^2} dx = \frac{1}{a_j} \sqrt{\frac{\pi}{2\mathcal{Z}}} [J_1'(x_j)]^{-1} \\ &= \frac{\pi}{a_j^2} = \left[\sqrt{2\mathcal{Z}} J_1'(\sqrt{8\mathcal{Z}r_j}) \right]^{-2} \end{aligned} \quad (2.68)$$

et nous obtenons bien le même résultat qu'en (2.61).

Cette grille a déjà été proposée par Schwartz (1985) qui l'a utilisée pour calculer l'énergie fondamentale de l'hydrogène. Il utilise également la fonction de référence $x^{-\nu/2} J_\nu(\sqrt{x/h})$ pour obtenir une relation de quadrature du type

$$\int_0^\infty x^\nu f(x) dx = \sum_j x_j^\nu f(x_j) \omega_j \quad (2.69)$$

où les poids sont donnés par la relation

$$\omega_j = 4h \left[J_\nu'(\sqrt{x_j/h}) \right]^{-2}, \quad (2.70)$$

en accord avec nos valeur pour $\nu = 1$ et $h = 1/8\mathcal{Z}$.

2.3.3 Grille de Laguerre d'énergie négative

Les points de la grille correspondent aux $(\nu - 1)$ points de la quadrature de Gauss-Laguerre

$$\int_0^\infty e^{-x} x f(x) dx \approx \sum_j \omega_j f(x_j) \quad (2.71)$$

avec les poids $\omega_j = \nu / x_j [L_{\nu-1}^{(1)'}(x_j)]^2$. En effectuant le changement de variable $x_j = \alpha_\nu r_j$, avec $\alpha_\nu = 2\mathcal{Z}/\nu$, et en utilisant

$$a_j \equiv v'_\nu(r_j) = \alpha_\nu \sqrt{\frac{\pi}{2\mathcal{Z}}} e^{-x_j/2} x_j L_{\nu-1}^{(1)'}(x_j), \quad (2.72)$$

nous obtenons

$$\frac{1}{\alpha_\nu} \omega_j e^{x_j} \frac{1}{x_j} = \frac{\pi}{a_j^2}. \quad (2.73)$$

Nous pouvons donc associer la quadrature

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f(r) dr &= \frac{1}{\alpha_\nu} \int_0^\infty e^{-x} x \left[e^x \frac{1}{x} f(x/\alpha_\nu) dx \right] \approx \frac{1}{\alpha_\nu} \sum_j \omega_j e^{x_j} \frac{1}{x_j} f(x_j/\alpha_\nu) \\ &= \sum_j \frac{\pi}{a_j^2} f(r_j) \end{aligned} \quad (2.74)$$

à la fonction de référence de Laguerre (2.34). Les poids sont de nouveau donnés par π/a_j^2 , comme pour les fonctions de référence de Coulomb et de Bessel. Ceci est en accord avec la forme (2.34) qui est simplement le prolongement analytique de la fonction de référence coulombienne (2.21) aux énergies négatives.

2.4 Éléments de matrices pour l'hydrogène

Les fonctions propres $X_n^{(\ell)}$, obtenues par diagonalisation numérique de \mathcal{H} , sont normées selon

$$\sum_i (X_{ni}^{(\ell)})^2 = 1. \quad (2.75)$$

Les fonction radiales réduites $u_{n\ell}(r)$ correspondantes vérifiant les relations (2.42) ne sont pas normées au sens de la quadrature. En effet, nous avons

$$\begin{aligned} \int_0^\infty u_{n\ell}(r) u_{n\ell}(r) dr &\approx \sum_i \omega_i u_{n\ell}(r_i) u_{n\ell}(r_i) \\ &\approx \sum_i \frac{\pi}{a_i^2} a_i^2 X_{ni}^{(\ell)} = \pi. \end{aligned} \quad (2.76)$$

La renormalisation de ces fonctions est effectuée en divisant les $X_n^{(\ell)}$ par le facteur $\sqrt{\pi}$, les $u_{n\ell}(r)$ vérifient alors les relations

$$u_{n\ell}(r_i) = a_i \frac{X_{ni}^{(\ell)}}{\sqrt{\pi}}. \quad (2.77)$$

2.4.1 Valeurs moyennes de r^k

Notant $R_{n\ell}(r) = u_{n\ell}(r)/r$ la fonction radiale non réduite de l'hydrogène, la valeur moyenne de l'opérateur r^k pour un état $n\ell$ est donnée par

$$\begin{aligned} \langle r^k \rangle_{n\ell} &= \int_0^\infty R_{n\ell}(r) r^k R_{n\ell}(r) r^2 dr \\ &= \int_0^\infty u_{n\ell}(r) r^k u_{n\ell}(r) dr \\ &\approx \sum_i \omega_i [u_{n\ell}(r_i)]^2 r_i^k = \sum_i \omega_i \frac{a_i^2}{\pi} \left(X_{in}^{(\ell)} \right)^2 r_i^k = \sum_i \left(X_{in}^{(\ell)} \right)^2 r_i^k \quad (2.78) \end{aligned}$$

où nous avons utilisé la quadrature associée à la grille et la définition (2.77). La sommation est effectuée sur tous les points de la grille et les poids de la quadrature sont donnés par $\omega_i = \pi/a_i^2$.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'origine n'est pas incluse explicitement dans la grille lors de la construction puis de la diagonalisation de \mathcal{H} . Ceci ne pose pas de problème dans l'utilisation de la quadrature pourvu que l'intégrand soit nul à l'origine. Les fonctions radiales $R_{n\ell}(r)$ de l'hydrogène se comportent en r^ℓ pour les faibles valeurs de r , l'intégrand de (2.78) se comporte alors en $r^{2\ell+2+k}$ à proximité de l'origine et ne tend pas vers zéro pour $2\ell + 2 + k = 0$. L'exemple le plus courant est celui des états s avec $k = -2$ pour lesquels les éléments de matrice (2.78) apparaissent dans les corrections relativistes à l'énergie cinétique. Utilisant l'interpolation (2.1) et la définition (2.3) des fonctions cardinales, si l'origine est un zéro simple de la fonction de référence, nous pouvons montrer que

$$\lim_{r \rightarrow 0} R_{ns}^2(r) = \frac{a_0^2}{\pi} \left[\sum_i \frac{1}{r_i} X_{in}^{(0)} \right]^2 \quad (2.79)$$

où $a_0 \equiv v'(r=0)$ est la dérivée de la fonction de référence évaluée à l'origine. Nous pouvons alors inclure la contribution de l'origine dans le développement en écrivant

$$\langle r^{-2} \rangle_{ns} \approx \omega_0 \frac{a_0^2}{\pi} \left[\sum_i \frac{1}{r_i} X_{in}^{(0)} \right]^2 + \sum_i \left(X_{in}^{(0)} \right)^2 r_i^{-2}. \quad (2.80)$$

Pour les grilles de Bessel et Coulomb, utilisant les méthodes d'intégration dans le plan complexe décrites précédemment pour le calcul des poids, nous obtenons $\omega_0 = \pi/a_0^2$ pour le poids associé à l'origine. Par prolongement analytique, nous supposons que ce poids est également valable pour la grille de Laguerre. Ceci sera confirmé *a posteriori* comme nous allons le voir.

Dans le tableau 2.2 nous présentons les valeurs moyennes $\langle r^k \rangle$ pour $-3 \leq k \leq 2$ et pour les états s, p, d et f de l'hydrogène de nombre quantique principal $n \leq 7$, calculées avec la grille de Bessel de paramètre $\mathcal{Z} = 12$. Comme pour les valeurs propres, les grilles de Coulomb et Laguerre donnent essentiellement les mêmes résultats. Les écarts avec les valeurs exactes sont soulignés. L'accord est excellent, nous obtenons 10 à 14 chiffres significatifs exacts. Les valeurs moyennes $\langle r^{-2} \rangle$ sur les états s ont été obtenues avec la correction à l'origine décrite précédemment, qui compte pour environ 10% de la valeur totale. Les erreurs qui apparaissent pour $n = 7$ sont de nouveau dues à la troncation de la grille à $200 a_0$ et peuvent être réduites en augmentant r_{\max} .

2.4.2 Intégrales dipolaires

Les intégrales dipolaires radiales sont définies par

$$\begin{aligned} R_{n\ell}^{n'\ell\pm 1} &= \int_0^\infty R_{n\ell}(r) r R_{n'\ell\pm 1}(r) r^2 dr \\ &= \int_0^\infty u_{n\ell}(r) r u_{n'\ell\pm 1}(r) dr \approx \sum_i X_{in}^{(\ell)} X_{in'}^{(\ell\pm 1)} r_i. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Elles interviennent dans le calcul des probabilités de transitions radiatives et autres grandeurs associées telles les forces d'oscillateurs et les intensités des raies. Elles permettent un test plus sévère de la qualité de la grille étudiée puisqu'elles doivent satisfaire différentes règles de sommes (Bethe et Salpeter 1977, section 61) telles que

$$\sum_{n'} \left(R_{n\ell}^{n'\ell\pm 1} \right)^2 = \langle r^2 \rangle_{n\ell}, \quad (2.82)$$

$$\sum_{n'} (E_{n'\ell\pm 1} - E_{n\ell})^2 \left(R_{n\ell}^{n'\ell\pm 1} \right)^2 = \left(\frac{Z}{n} \right)^2, \quad (2.83)$$

où $E_{n\ell}$ est l'énergie de l'état $n\ell$ en unités atomiques et où les sommations sont effectuées sur tous les états liés et du continuum. Ces règles de sommes indiquent donc avec quelle précision la base de pseudo-états obtenue par diagonalisation de l'hamiltonien représente la base des vrais états comprenant une infinité d'états liés hautement excités et d'états du continuum. Nous donnons les carrés des intégrales dipolaires (2.81) dans le tableau 2.3. Le calcul exact des intégrales dipolaires est effectué à l'aide de l'expression analytique donnée par Bethe et Salpeter (1977, section 63). Dans les tableaux 2.4 et 2.5 nous vérifions les règles de sommes (2.82) et (2.83) en effectuant les sommations sur toutes les solutions obtenues par diagonalisation du hamiltonien (2.43). Les seuls écarts aux valeurs exactes concernent de nouveau l'orbitale $n = 7$ qui n'est pas entièrement incluse dans la région $r \leq 200 a_0$.

Pour les fonctions d'onde exactes, les éléments de matrices dipolaires calculés en jauge de vitesse sont identiques à ceux calculés en jauge de longueur multipliés par la différence d'énergie des deux états (Bransden et Joachain 1983, chapitre 4). Les composantes selon z des matrices dipolaires sont donc reliées par la relation

$$\langle \phi_{n\ell m} | \frac{\partial}{\partial z} | \phi_{n'\ell' m'} \rangle = (E_{n'\ell' m'} - E_{n\ell m}) \langle \phi_{n\ell m} | z | \phi_{n'\ell' m'} \rangle, \quad (2.84)$$

avec $\phi_{n\ell m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\hat{r})$ la fonction d'onde spatiale de l'hydrogène. Nous vérifions cette relation en utilisant la quadrature pour évaluer les intégrales radiales. L'opérateur de dérivation par rapport à z intervenant dans le calcul en jauge de vitesse est développé en coordonnées sphériques. Les dérivées radiales aux points de la grille sont obtenues par dérivation de la formule d'interpolation (2.1) et les intégrales angulaires sont calculées à l'aide des relations usuelles sur les harmoniques sphériques et les polynômes de Legendre (Arfken et Weber 2001, chapitre 12). Les deux formes obtenues pour les éléments de matrices dipolaires satisfont (2.84) à la précision machine près. Notons cependant que les différences avec les valeurs exactes deviennent importantes pour les états $n \geq 6$ puisque la grille a été tronquée à $200 a_0$. Les erreurs sont du même ordre de grandeur que celles sur les intégrales dipolaires radiales (2.81) au carré données dans le tableau 2.3.

1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
2p	0.1664786872 (1)	0.2700000000 (2)	0.8806025134	0.1461541287	0.5199661812 (-1)	0.2502822876 (-1)
3p	0.2669677734	0.9393093476 (1)	0.1620000000 (3)	0.5970857709 (1)	0.9401439627	0.3274935105
4p	0.9277129359 (-1)	0.1644233948 (1)	0.2991363278 (2)	0.5400000000 (3)	0.2116255385 (2)	0.3197845268 (1)
5p	0.4355732461 (-1)	0.5990010408	0.5105680998 (1)	0.7255336943 (2)	0.1350000000 (4)	0.5488715493 (2)
6p	0.2406700610 (-1)	0.2919960022	0.1850186091 (1)	0.1193358230 (2)	0.1491782485 (3)	0.2835000000 (4)
7p	0.1474272671 (-1)	0.1664743617	0.9052123006	0.4251264657 (1)	0.2371577197 (2)	0.2741917272 (3)
2p	3p	4p	5p	6p	7p	
3d	0.2254342434 (2)	0.1012500000 (3)	0.1695864911 (1)	0.2330935445	0.7578362228 (-1)	0.3482478340 (-1)
4d	0.2923082573 (1)	0.5723544076 (2)	0.4320000000 (3)	0.9273974712 (1)	0.1260896646 (1)	0.4051834657
5d	0.9507953029	0.8810935981 (1)	0.1218582683 (3)	0.1181250000 (4)	0.2945205954 (2)	0.3955894952 (1)
6d	0.4379940033	0.3031344891 (1)	0.1924099519 (2)	0.2299915615 (3)	0.2592000000 (4)	0.7148365579 (2)
7d	0.2416960973	0.1439187402 (1)	0.6686821725 (1)	0.3605597816 (2)	0.3977544859 (3)	0.4961248849 (4)
3d	4d	5d	6d	7d		
4f	0.1046590917 (3)	0.2520000000 (3)	0.2759940394 (1)	0.3191196653	0.9386381211 (-1)	
5f	0.1101366998 (2)	0.1978325275 (3)	0.9000000000 (3)	0.1333076172 (2)	0.1583510845 (1)	
6f	0.3233434550 (1)	0.2680605188 (2)	0.3454021897 (3)	0.2187000000 (4)	0.3927203556 (2)	
7f	0.1410403584 (1)	0.8581833846 (1)	0.5021830007 (2)	0.5651181568 (3)	0.440999358 (4)	

TAB. 2.3 – Carrés des intégrales dipolaires radiales (2.81) évaluées en utilisant la grille de Bessel pour $Z = 12$, tronquée à $r_{\max} = 200 a_0$ (43 points). Les valeurs sont données en u.a., le chiffre entre parenthèses indique la puissance de dix par laquelle la valeur donnée doit être multipliée. Les différences avec les valeurs exactes sont soulignées.

n	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$
1	0.3000000000 (1)			
2	0.4200000000 (2)	0.3000000000 (2)		
3	0.2070000000 (3)	0.1800000000 (3)	0.1260000000 (3)	
4	0.6480000000 (3)	0.6000000000 (3)	0.5040000000 (3)	0.3600000000 (3)
5	0.1575000000 (4)	0.1500000000 (4)	0.1350000000 (4)	0.1125000000 (4)
6	0.3258000000 (4)	0.3150000000 (4)	0.2934000000 (4)	0.2610000000 (4)
7	0.602699 <u>7354</u> (4)	0.587999 <u>7832</u> (4)	0.558599 <u>8563</u> (4)	0.5144999 <u>251</u> (4)

TAB. 2.4 – Vérification de la règle de somme (2.82) pour les carrés des moments dipolaires obtenus avec la grille de Bessel de paramètre $\mathcal{Z} = 12$, tronquée à $r_{\max} = 200 a_0$ (43 points). Les valeurs sont données en u.a., le chiffre entre parenthèses indique la puissance de dix par laquelle la valeur donnée doit être multipliée. Les différences avec les valeurs exactes $\langle r^2 \rangle_{n\ell}$ sont soulignées.

n	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$
1	0.1000000000 (1)			
2	0.2500000000	0.2500000000		
3	0.1111111111	0.1111111111	0.1111111111	
4	0.6250000000 (-1)	0.6250000000 (-1)	0.6250000000 (-1)	0.6250000000 (-1)
5	0.4000000000 (-1)	0.4000000000 (-1)	0.4000000000 (-1)	0.4000000000 (-1)
6	0.2777777778 (-1)	0.2777777778 (-1)	0.2777777778 (-1)	0.2777777778 (-1)
7	0.20408168 <u>25</u> (-1)	0.20408167 <u>33</u> (-1)	0.20408165 <u>94</u> (-1)	0.20408164 <u>64</u> (-1)

TAB. 2.5 – Vérification de la règle de somme (2.83) pour les carrés des moments dipolaires obtenus avec la grille de Bessel de paramètre $\mathcal{Z} = 12$, tronquée à $r_{\max} = 200 a_0$ (43 points). Les valeurs sont données en u.a., le chiffre entre parenthèses indique la puissance de dix par laquelle la valeur donnée doit être multipliée. Les différences avec les valeurs exactes Z^2/n^2 sont soulignées.

Un autre test utile de la qualité de la base de pseudo-états est la valeur de la polarisabilité de l'état fondamental de l'hydrogène

$$\bar{\alpha} = 2 \sum_{\substack{n \neq 1 \\ \ell m}} \frac{|\langle \psi_{n\ell m} | z | \psi_{100} \rangle|^2}{E_n - E_1} \quad (2.85)$$

où la sommation est effectuée sur tous les autres états liés et du continuum. Nous obtenons la valeur exacte $\bar{\alpha} = 4.5$ u.a. avec une erreur relative de l'ordre de 10^{-14} .

2.5 Conclusion

Nous avons présenté des grilles de points bien adaptées à la description de problèmes faisant intervenir le potentiel coulombien. Ces représentations sont construites par la formule d'interpolation de Schwartz dans laquelle nous choisissons une fonction de référence solution de l'équation différentielle de Coulomb. Un grand nombre d'états liés de l'hydrogène, de moments angulaires différents, est obtenu avec une précision machine, à l'aide d'une grille unique.

La grille de Laguerre est constituée d'un nombre fini $(\nu - 1)$ de points dont la répartition dépend du paramètre \mathcal{Z} . La grille de Bessel dépend uniquement de \mathcal{Z} alors que la grille de Coulomb dépend de \mathcal{Z} et κ . Pour une valeur de \mathcal{Z} donnée, la grille de Laguerre contient moins de point que celle de Bessel, qui contient elle-même moins de points que celle de Coulomb. La grille de Laguerre est donc plus appropriée pour traiter les états liés. Aux grandes distances, les grilles de Bessel et Coulomb sont approximativement régulières et sont donc mieux adaptées pour les problèmes incluant des états du continuum. Dans le chapitre suivant, nous présentons l'étude des collisions électron-hydrogène par une méthode dépendante du temps, dans laquelle les coordonnées radiales des électrons sont représentées sur la grille de Coulomb.

Chapitre 3

Collisions électron-hydrogène

La collision électron-hydrogène constitue le processus collisionnel atomique le plus élémentaire. Sa description exacte dans le régime des énergies intermédiaires, correspondant au domaine compris entre le seuil d'ionisation et quelques centaines d'eV, est cependant difficile, elle nécessite une représentation correcte du double continuum électronique impliqué dans la réaction. Dans le domaine des hautes énergies, où l'échange électronique peut être négligé, les méthodes perturbatives telles que l'approximation de Born donnent de bons résultats pour la détermination des sections efficaces d'excitation et d'ionisation. Dans la gamme des énergies intermédiaires, où les corrélations électroniques sont importantes, ces méthodes surestiment les sections efficaces. Pour les énergies inférieures au seuil d'ionisation de l'hydrogène, les développements de type *Close-Coupling* et la méthode de la matrice R donnent de bons résultats. Ces deux approches indépendantes du temps ont été efficacement adaptées à la description de la gamme des énergies intermédiaires ces vingt dernières années. Les sections efficaces d'excitation et d'ionisation de l'hydrogène par impact électronique sont aujourd'hui connues avec une grande précision et leur détermination constitue un test de référence pour le développement de nouvelles méthodes.

Les généralisations des méthodes indépendantes du temps aux énergies intermédiaires reposent sur l'utilisation de pseudo-états permettant la représentation du double-continuum électronique. La méthode de *Close-Coupling* utilise un développement de la fonction d'onde du système sur des produits d'états de la cible par des fonctions radiales à déterminer qui décrivent l'électron collisionnel. La partie angulaire du problème est développée sur une base d'harmoniques sphériques couplées. L'équation de Schrödinger conduit alors à la résolution d'un système d'équations intégral-différentielles couplées. Callaway et Unnikrishnan (1993) utilisent cette méthode pour obtenir les sections efficaces d'excitation de l'hydrogène par impact électronique, leurs résultats sont cependant limités par le nombre de pseudo-états inclus dans la base. Bray et Stelbovics (1992a,1992b) développent une méthode utilisant la formulation *Close-Coupling* de la fonction d'onde et obtiennent de très bon résultats pour les sections efficaces d'excitation puis d'ionisation (Bray et Stelbovics 1993). La méthode de la matrice R (Burke et Berrington 1993) consiste à diviser l'espace des configurations en deux régions. Dans la région intérieure, où l'échange entre tous les électrons est important, la fonction d'onde est développée sur une base d'interaction de configurations. Dans la région extérieure, l'équation de Schrödinger se réduit à un système d'équations différentielles couplées ordinaire qui peut être résolu par des méthodes de développements asymptotiques. La solution globale est obtenue en raccordant les solutions des deux régions à l'aide de l'inverse de la matrice des dérivées logarithmiques ou

matrice R . Cette méthode a été généralisée de différentes manières pour inclure le double-continuum électronique permettant l'étude de la gamme des énergies intermédiaires. Scott *et al.* (1993) développent ainsi la méthode IERM (*Intermediate-Energy R-Matrix*) proposée par Burke *et al.* (1987) et obtiennent des résultats satisfaisants pour les sections efficaces d'excitation. Les résultats obtenus par cette méthode pour l'ionisation dépassent cependant les valeurs expérimentales de 10 à 20 % (Scholz *et al.* 1990). Bartschat *et al.* (1996) développent une méthode RMPS (*R-Matrix with Pseudo-States*) et obtiennent de bons résultats pour l'ionisation, moyennant différents calculs sur des régions internes de tailles différentes. La méthode de propagation de la matrice R en deux dimensions, proposée par Le Dourneuf *et al.* (1990) dans le modèle de l'onde s pour l'étude de l'excitation des états de Rydberg et de l'ionisation, est généralisée aux moments angulaires non nuls par Dunseath *et al.* (1996) pour obtenir les sections efficaces totales d'excitation et d'ionisation.

Bien que les méthodes dépendantes du temps soient aujourd'hui fréquemment utilisées pour l'étude de processus dynamiques moléculaires, leur application aux processus collisionnels atomiques est restée relativement limitée, ceci étant en partie lié à la difficulté de traiter le potentiel coulombien. La plupart des travaux concerne l'étude de l'ionisation de l'hydrogène par impact électronique. Ihra *et al.* (1995) développent les premiers travaux de Bottcher (1981, 1985) pour traiter l'ionisation de l'hydrogène par impact électronique dans le modèle de l'onde s . Leur approche combine l'utilisation d'une représentation sur des éléments finis de la partie spatiale de la fonction d'onde à un algorithme de propagation temporelle de type Peaceman-Rachford (Jennings et McKeown 1992, chapitre 11). Buffington *et al.* (1999) et Odero *et al.* (2001) développent également les travaux de Bottcher (1985) et Bottcher *et al.* (1994), utilisant une approche de Hylleraas pour calculer les sections efficaces d'excitation et d'ionisation pour les moments angulaires $L \leq 3$. Dans cette approche, la somme infinie sur les canaux angulaires électroniques couplés est remplacée par une somme finie, ceci ayant pour effet d'introduire une variable dynamique supplémentaire correspondant à l'angle θ entre les positions \vec{r}_1 et \vec{r}_2 des deux électrons. La fonction d'onde est propagée en temps à l'aide d'un développement en série de Taylor de l'opérateur d'évolution. La partie spatiale est décrite sur une grille uniforme utilisant une méthode de collocation associée à des fonctions splines (Umar *et al.* 1991). Les résultats obtenus sont satisfaisants pour $L = 0$ mais sont relativement mauvais pour les plus grandes valeurs $L > 0$ du moment angulaire total. Odero *et al.* (2001) attribuent ces désaccords à des problèmes numériques apparaissant lors de l'inversion d'une matrice quasi-singulière.

Pindzola et Schultz (1996) utilisent également un développement en série de Taylor de l'opérateur d'évolution pour résoudre les équations couplées dépendantes du temps. Ils obtiennent les sections efficaces d'ionisation pour $L = 0$ et $L = 1$. La description spatiale de la fonction d'onde est effectuée à l'aide d'une méthode de différences finies. Pindzola et Robicheaux (1996) poursuivent ensuite les calculs pour les autres valeurs de L en utilisant un algorithme de type *Leapfrog* (Press *et al.* 1990, chapitre 17) pour la propagation temporelle. L'utilisation d'une grille uniforme limite cependant leurs calculs à des régions peu étendues de l'espace des configurations ($r \leq 40 a_0$) et aux premières ondes partielles $L \leq 4$. La contribution des ondes partielles de plus grandes valeurs de L est obtenue par une méthode indépendante du temps de type onde-distordue (Mott et Massey 1965, chapitre 8) pour la détermination des sections efficaces totales d'ionisation. Cette méthode a été récemment étendue au calcul des sections efficaces triplement différentielles d'ionisation par Colgan *et al.* (2002). Pindzola et ses collaborateurs ont également appliqué leur méthode à l'étude de systèmes atomiques complexes en utilisant des approximations pour

décrire les électrons du cœur (voir par exemple Pindzola et Robicheaux 2000, Pindzola et al. 2000)

Dans ce chapitre, nous présentons une méthode dépendante du temps pour l'étude des collisions électron-hydrogène aux énergies intermédiaires. Contrairement aux méthodes précédemment citées, nous utilisons la grille radiale non-uniforme de Coulomb présentée dans le chapitre précédent, particulièrement bien adaptée au potentiel coulombien. La propagation temporelle est effectuée par une méthode de *Split-Operator*. Nous déterminons ainsi les sections efficaces totales d'excitation et d'ionisation de l'hydrogène par impact électronique pour des énergies collisionnelles comprises entre 15 et 40 eV. Le chapitre se décompose en trois parties : nous présentons dans un premier temps les équations générales permettant l'étude dépendante du temps du système, la méthode est ensuite décrite en détail en seconde partie, en troisième partie nous donnons les paramètres des calculs et présentons les résultats obtenus.

3.1 Théorie

Nous considérons la collision d'un électron de charge $-e$ et de masse m_e avec un atome d'hydrogène de masse supposée infinie. Nous choisissons le noyau comme origine du repère spatial. Les positions respectives des électrons sont notées \vec{r}_1 et \vec{r}_2 , leurs coordonnées de spin $\vec{\sigma}_1$ et $\vec{\sigma}_2$. L'hamiltonien non-relativiste du système, en unités atomiques, s'écrit

$$H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.1)$$

où les h_i sont les hamiltoniens monoélectroniques

$$h_i = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{r_i}, \quad (3.2)$$

et r_{12} est la distance entre les deux électrons $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

3.1.1 Formalisme indépendant du temps

Dans un premier temps nous nous plaçons dans le formalisme indépendant du temps. La fonction d'onde du système est fonction propre de l'hamiltonien H , de valeur propre E

$$H\varphi(\vec{R}) = E\varphi(\vec{R}), \quad (3.3)$$

où \vec{R} dénote l'ensemble des coordonnées spatiales et de spin des électrons $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$.

Notons μ_c le nombre quantique magnétique de spin de l'électron collisionnel et $\Phi_\alpha(\vec{r}, \vec{\sigma})$ l'état propre de la cible de nombres quantiques $\alpha = (n, \ell, m, \mu)$

$$\Phi_\alpha(\vec{r}, \vec{\sigma}) = \phi_{n\ell m}(\vec{r})\chi_\mu(\vec{\sigma}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\hat{r})\chi_\mu(\vec{\sigma}), \quad (3.4)$$

avec $\chi_\mu(\vec{\sigma})$ la fonction de spin de nombres quantiques ($s=\frac{1}{2}, \mu$). Une voie de réaction (α, μ_c) correspondant à la cible dans l'état d'énergie E_n est dite ouverte si elle est énergétiquement accessible, c'est-à-dire si

$$\frac{k_n^2}{2} = E - E_n > 0, \quad E = \frac{k_i^2}{2} + E_{n_i} \quad (3.5)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde de l'électron collisionnel, l'indice i dénotant l'état initial du système. Nous cherchons les solutions de l'équation (3.3) ayant un comportement asymptotique de type collisionnel

$$\varphi(\vec{R}) \underset{r_2 \rightarrow \infty}{\sim} \Phi_{\alpha_i}(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) \chi_{\mu_{c_i}}(\vec{\sigma}_2) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_2} + \sum_j \Phi_{\alpha_j}(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) \chi_{\mu_{c_j}}(\vec{\sigma}_2) \frac{e^{ik_j r_2}}{r_2} f_{ji}(\hat{k}_j, \hat{k}_i). \quad (3.6)$$

Le premier terme du membre de droite correspond à l'onde plane incidente dans la voie initiale (α_i, μ_{c_i}) . Le second terme est une somme d'ondes sphériques sortantes dans les canaux ouverts de réaction. Le facteur angulaire $f_{ji}(\hat{k}_j, \hat{k}_i)$, où les indices i et j dénotent les nombres quantiques $i = (\alpha_i, \mu_{c_i})$ et $j = (\alpha_j, \mu_{c_j})$, est l'amplitude de diffusion.

La forme asymptotique (3.6) permet de calculer le vecteur densité surfacique de courant de particules collisionnelles

$$\vec{j} = \text{Re} \left(-i\varphi^* \vec{\nabla}_2 \varphi \right), \quad (3.7)$$

\vec{j} se décompose en un terme de courant de particules incident, un terme de courant diffusé et un terme d'interférences qui est négligeable à grande distance $r_2 \rightarrow \infty$. La section efficace différentielle de diffusion est définie par le rapport du flux de particules diffusées à travers une surface d'angle solide unité sur le flux de particules incidentes à travers une section droite unité. Nous pouvons la déterminer en utilisant les composantes incidente et de diffusion de \vec{j} et obtenons

$$\frac{d\sigma_{i \rightarrow j}}{d\Omega} = \frac{k_j}{k_i} \left| f_{ji}(\hat{k}_j, \hat{k}_i) \right|^2. \quad (3.8)$$

La section efficace totale de réaction dans la voie j est obtenue en intégrant cette expression sur tout l'espace angulaire

$$\sigma_{i \rightarrow j} = \int \frac{d\sigma_{i \rightarrow j}}{d\Omega} d\Omega = \int \frac{k_j}{k_i} \left| f_{ji}(\hat{k}_j, \hat{k}_i) \right|^2 d\hat{k}_j. \quad (3.9)$$

L'hamiltonien H du système commute avec les opérateurs L^2 , L_z , S^2 , S_z ainsi qu'avec l'opérateur I d'inversion par rapport à l'origine. Ces opérateurs ont donc un ensemble commun de vecteurs propres. Le moment angulaire orbital total L , le moment de spin total S et leurs projections respectives M_L et M_S sur l'axe z , ainsi que la parité totale Π sont de bons nombres quantiques pour le système, nous les notons collectivement $\Gamma = (L, M_L, S, M_S, \Pi)$. La fonction d'onde du système peut être développée sur la base $\varphi^\Gamma(\vec{R})$ des fonctions propres de H dans le sous-espace Γ

$$\varphi(\vec{R}) = \sum_{\Gamma} \mathcal{C}^\Gamma \varphi^\Gamma(\vec{R}). \quad (3.10)$$

Dans l'approximation non-relativiste, l'hamiltonien ne dépendant pas explicitement du spin, nous pouvons séparer les variables d'espace et de spin et écrire $\varphi^\Gamma(\vec{R})$ sous la forme

$$\varphi^\Gamma(\vec{R}) = \mathcal{A}_S \xi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^{S, M_S}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2) \quad (3.11)$$

où la fonction spatiale est donnée par le développement *Close-Coupling*

$$\xi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{n\ell_1\ell_2} \sum_{m_1 m_2} \langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | L M_L \rangle \phi_{n\ell_1 m_1}(\vec{r}_1) Y_{\ell_2 m_2}(\hat{r}_2) \frac{f_{n\ell_1\ell_2}(r_2)}{r_2} \quad (3.12)$$

et où $\chi^{S, M_S}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$ est la fonction de couplage des spins électroniques. Pour un système à deux électrons, S peut prendre les valeurs 0 ou 1, la fonction $\chi^{S, M_S}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$ est alors respectivement la fonction singulet ou triplet de spin, respectivement antisymétrique ou symétrique sous permutation des coordonnées de spin des deux électrons. L'opérateur \mathcal{A}_S antisymétrise la fonction d'onde totale sous permutation de toutes les coordonnées électroniques. Pour un système à deux électrons, son action s'écrit

$$\mathcal{A}_S \xi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^{S, M_S}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + (-1)^S \xi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \right) \chi^{S, M_S}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2). \quad (3.13)$$

Nous nous plaçons dans le sous-espace Γ de nombres quantiques L, M_L, S, M_S, Π fixés. Il faut résoudre l'équation

$$(H - E)\varphi^\Gamma = 0. \quad (3.14)$$

En reportant les formes (3.11, 3.12) dans cette équation, nous obtenons un système d'équations intégral-différentielles couplées pour les fonctions f_p où p désigne le canal $p = (n, \ell_1, \ell_2)$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell_2(\ell_2 + 1)}{r^2} + \frac{2}{r} + k_p^2 \right] f_p = \sum_{p'} \left(V_{pp'} f_{p'} + \int_0^\infty W_{pp'}(r, r') f_{p'}(r') dr' \right) \quad (3.15)$$

avec $k_p^2 = 2(E - E_n)$. Le potentiel $V_{pp'}$ est direct, le potentiel non local $W_{pp'}(r, r')$ provient des termes d'échange entre les électrons. Pour $r \rightarrow \infty$, ces potentiels deviennent nuls, les fonctions f_p sont donc asymptotiquement découplées.

Si ce système est composé de \mathcal{N} équations différentielles couplées il admet $2\mathcal{N}$ solutions (\mathcal{N} solutions régulières et \mathcal{N} solutions irrégulières) de chacune \mathcal{N} composantes, une composante correspondant à un canal $p = (n, \ell_1, \ell_2)$. La matrice de diffusion S est définie en considérant les \mathcal{N}_0 solutions régulières ($q = 1 \dots \mathcal{N}_0$) et leurs \mathcal{N}_0 composantes dans les canaux ouverts ($p = 1 \dots \mathcal{N}_0$), qui ont le comportement asymptotique

$$f_{pq}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{2\pi k_p}} \left(e^{-i(k_p r - \ell_2 \frac{\pi}{2})} \delta_{pq} - e^{+i(k_p r - \ell_2 \frac{\pi}{2})} S_{pq} \right), \quad (3.16)$$

soit une partie entrante dans le canal q et une partie sortante dans le canal p dont l'amplitude est donnée par l'élément de matrice S_{pq} . Notons que les équations (3.15) sont indépendantes des nombres quantiques M_L et M_S , la matrice S ne dépend donc que des nombres quantiques L, S et Π .

La fonction d'onde totale du système collisionnel peut être développée dans la base des $\varphi_q^\Gamma(\vec{R})$, où l'indice q dénote la solution avec une onde entrante dans le canal q

$$\varphi(\vec{R}) = \sum_{\Gamma q} c^{\Gamma q} \varphi_q^\Gamma(\vec{R}). \quad (3.17)$$

D'après (3.16), $\varphi(\vec{R})$ est constituée asymptotiquement d'une partie entrante et d'une partie sortante.

Connaissant le développement en ondes partielles de l'onde plane

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(k_i r) Y_{\ell m}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell m}(\hat{r}), \quad (3.18)$$

et le comportement asymptotique des fonctions de Bessel

$$j_\ell(kr) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{i(kr - \frac{\ell\pi}{2})} - e^{-i(kr - \frac{\ell\pi}{2})}}{2ikr}, \quad (3.19)$$

nous pouvons déterminer les coefficients $\mathcal{C}^{\Gamma q}$ par identification des termes entrants de (3.6) et (3.17)

$$\mathcal{C}^{\Gamma q} = \delta_{nn_i} \delta_{\ell_1 \ell_{1_i}} \frac{2\pi\sqrt{4\pi}}{\sqrt{k_i}} \langle \ell_{1_i} m_{1_i} \ell_2 m_2 | LM_L \rangle \langle \frac{1}{2} \mu_i \frac{1}{2} \mu_{ci} | SM_S \rangle i^{\ell_2+1} Y_{\ell_2 m_2}^*(\hat{k}_i). \quad (3.20)$$

La sommation sur q de (3.17) se ramène alors simplement à une sommation sur les ℓ_2 et la fonction d'onde s'écrit

$$\varphi(\vec{R}) = \sum_{\Gamma} \sum_{\ell_2} \mathcal{C}^{\Gamma q_i} \varphi_{q_i}^{\Gamma}(\vec{R}) \quad (3.21)$$

avec $q_i = (n_i, \ell_{1_i}, \ell_2)$.

L'identification des termes sortants de (3.6) et (3.17) nous donne ensuite l'amplitude de diffusion

$$f_{ji}(\hat{k}_j, \hat{k}_i) = \sum_{LS\Pi} \sum_{\ell_{2_i} m_{2_i}} \sum_{\ell_{2_j} m_{2_j}} \frac{2\pi i}{\sqrt{k_i k_j}} i^{\ell_{2_i} - \ell_{2_j}} \langle \ell_{1_i} m_{1_i} \ell_{2_i} m_{2_i} | LM_L \rangle \langle \ell_{1_j} m_{1_j} \ell_{2_j} m_{2_j} | LM_L \rangle \\ \langle \frac{1}{2} \mu_i \frac{1}{2} \mu_{ci} | SM_S \rangle \langle \frac{1}{2} \mu_j \frac{1}{2} \mu_{cj} | SM_S \rangle Y_{\ell_{2_i} m_{2_i}}^*(\hat{k}_i) Y_{\ell_{2_j} m_{2_j}}(\hat{k}_j) (\delta_{p_j q_i} - S_{p_j q_i}^{LS\Pi}), \quad (3.22)$$

avec les notations $p_j = (n_j, \ell_{1_j}, \ell_{2_j})$ et $q_i = (n_i, \ell_{1_i}, \ell_{2_i})$.

La section efficace différentielle est obtenue en remplaçant l'amplitude de diffusion de la relation (3.8) par cette expression.

Pour obtenir la section efficace totale, il faut moyenner sur les états initiaux de la cible, sommer sur les états finals et intégrer sur toutes les orientations du vecteur d'onde final \hat{k}_j . On obtient alors

$$\sigma_{i \rightarrow j} = \frac{\pi}{4k_i^2} \sum_{LS\Pi} \sum_{\ell_{2_i} \ell_{2_j}} \frac{(2L+1)(2S+1)}{(2\ell_{1_i}+1)} \left| (\delta_{p_j q_i} - S_{p_j q_i}^{LS\Pi}) \right|^2. \quad (3.23)$$

3.1.2 Formalisme dépendant du temps

Dans le formalisme dépendant du temps, l'équation de Schrödinger s'écrit

$$H\Psi(\vec{R}, t) = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\vec{R}, t). \quad (3.24)$$

L'hamiltonien (3.1) du système ne dépendant pas explicitement du temps, nous pouvons intégrer cette équation pour obtenir la relation de propagation

$$\Psi(\vec{R}, t + \Delta t) = e^{-iH\Delta t} \Psi(\vec{R}, t) = U(t + \Delta t, t) \Psi(\vec{R}, t). \quad (3.25)$$

Les mêmes considérations de symétrie que celles vues dans le cas indépendant du temps nous permettent de faire une décomposition en ondes partielles. Nous travaillons alors

dans un sous-espace Γ de nombres quantiques L, M_L, S, M_S, Π fixés. La fonction d'onde au temps t s'écrit sous la forme

$$\Psi^\Gamma(\vec{R}, t) = \mathcal{A}_S \sum_{\ell_1 \ell_2} \frac{\zeta_{\ell_1 \ell_2}^\Gamma(r_1, r_2, t)}{r_1 r_2} \mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{LM_L}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \chi^{S, M_S}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2) \quad (3.26)$$

où nous avons utilisé la notation

$$\mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{LM_L}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_{m_1 m_2} \langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | LM_L \rangle Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{\ell_2 m_2}(\hat{r}_2) \quad (3.27)$$

et où l'action de l'opérateur d'antisymétrisation donne

$$\Psi^\Gamma(\vec{R}, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\ell_1 \ell_2} \left(\frac{\zeta_{\ell_1 \ell_2}^\Gamma(r_1, r_2, t)}{r_1 r_2} + (-1)^{S+L+\Pi} \frac{\zeta_{\ell_2 \ell_1}^\Gamma(r_2, r_1, t)}{r_1 r_2} \right) \mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{LM_L}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \chi^{S, M_S}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2). \quad (3.28)$$

La fonction $\Psi^\Gamma(\vec{R}, t)$ est normée au sens \mathcal{L}^2 dans le sous-espace Γ

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left| \Psi^\Gamma(\vec{R}, t) \right|^2 = 1. \quad (3.29)$$

Nous nous intéressons à l'atome d'hydrogène cible dans son état fondamental $1s$ ($n_i = 1$, $\ell_{1_i} = 0$, $m_{1_i} = 0$) avec l'électron incident selon l'axe Oz ($m_{2_i} = 0$). Les règles de sélection triangulaire sur les moments cinétiques imposent que $\ell_{2_i} = L$ et $M_L = 0$. La parité de la fonction d'onde est alors celle de $\ell_{1_i} + \ell_{2_i} = L$ soit $(-1)^\Pi = (-1)^L$.

L'hamiltonien étant indépendant du spin, les fonctions radiales $\zeta_{\ell_1 \ell_2}^\Gamma(r_1, r_2, t)$ sont indépendantes des nombres quantiques S, M_S . La fonction $\chi^{S, M_S}(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$ peut être mise en facteur dans l'équation de Schrödinger et la propagation est effectuée sur la partie spatiale de la fonction d'onde correspondant soit au singulet, soit au triplet de spin. D'autre part, le nombre quantique magnétique angulaire $M_L = 0$ se conserve au cours de la collision. Notant $\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)$ la fonction radiale réduite dans le canal $(\ell_1 \ell_2)$

$$\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\zeta_{\ell_1 \ell_2}^{LM_L=0}(r_1, r_2, t) + (-1)^S \zeta_{\ell_2 \ell_1}^{LM_L=0}(r_2, r_1, t) \right), \quad (3.30)$$

nous écrivons la fonction d'onde spatiale du système sous la forme

$$\Psi^{LS}(\vec{R}, t) = \sum_{\ell_1 \ell_2} \frac{\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)}{r_1 r_2} \mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{LM_L=0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \quad (3.31)$$

Au temps initial $t = 0$ l'électron collisionnel se trouve dans la région asymptotique et la fonction d'onde est simplement le produit antisymétrisé de la fonction $1s$ de l'hydrogène par un paquet d'ondes décrivant l'électron collisionnel. Les fonctions $\zeta_{\ell_1 \ell_2}^{LM_L=0}(r_1, r_2, t)$ s'écrivent sous la forme

$$\frac{\zeta_{\ell_1 \ell_2}^{LM_L=0}(r_1, r_2, t = 0)}{r_1 r_2} = R_{1s}(r_1) \frac{g(r_2)}{r_2} \delta_{\ell_1 0} \delta_{\ell_2 L} \quad (3.32)$$

où $g(r)/r$ est un paquet d'ondes sphériques

$$g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{g}(k) e^{ikr} dk, \quad (3.33)$$

$\bar{g}(k)$ est une distribution de valeur moyenne k_0 et de largeur Δ_k respectivement définies par

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\bar{g}(k)|^2 k \, dk = k_0 \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{\infty} |\bar{g}(k)|^2 (k^2 - k_0^2) \, dk = \frac{\Delta_k^2}{2}. \quad (3.34)$$

Nous choisissons une valeur de k_0 négative pour avoir un paquet d'ondes sphériques entrantes. Le module k du vecteur d'onde n'étant plus connu avec certitude, la position radiale de l'électron collisionnel est maintenant localisée à une largeur Δ_r près. Son énergie cinétique $E^{\text{coll}} = k^2/2$ est, elle aussi, définie à une largeur $\Delta_{E^{\text{coll}}}$ près

$$\Delta_{E^{\text{coll}}} = k \Delta_k. \quad (3.35)$$

C'est cette imprécision sur l'énergie qui entraîne une dépendance temporelle de la fonction d'onde. La fonction $g(r)$ est la transformée de Fourier de $\bar{g}(k)$, la transformation inverse donne

$$\bar{g}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(r) e^{-ikr} \, dr. \quad (3.36)$$

Notons que l'intégrale est réalisée ici sur tout l'axe réel, ceci n'a de sens physique que si nous pouvons négliger la partie $r < 0$, impliquant une distribution radiale initiale de largeur Δ_r suffisamment faible. Les largeurs Δ_r et Δ_k sont liées par le principe d'incertitude

$$\Delta_r \Delta_k \geq 1. \quad (3.37)$$

En pratique, nous choisissons une distribution gaussienne de forme

$$\bar{g}(k) = \frac{1}{(\pi)^{\frac{1}{4}} (\Delta_k)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{(k - k_0)^2}{2(\Delta_k)^2}} e^{-i(k - k_0)r_0}. \quad (3.38)$$

Sa transformée de Fourier peut être calculée analytiquement à l'aide de la relation

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(\xi + \beta)^2} \, d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}, \quad (3.39)$$

c'est une gaussienne de valeur moyenne r_0 et largeur Δ_r

$$g(r) = \frac{1}{(\pi)^{\frac{1}{4}} (\Delta_r)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{(r - r_0)^2}{2(\Delta_r)^2}} e^{ik_0 r}. \quad (3.40)$$

Pour des fonctions gaussiennes, l'égalité est atteinte dans la relation (3.37) : $\Delta_r \Delta_k = 1$.

L'énergie cinétique moyenne $\langle E^{\text{coll}} \rangle$ du paquet d'ondes est donnée par

$$\langle E^{\text{coll}} \rangle = \frac{\langle k^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} |\bar{g}(k)|^2 k^2 \, dk. \quad (3.41)$$

En reportant l'expression (3.38) dans cette équation et utilisant les relations (3.39) et

$$\int_0^{\infty} k^2 e^{-\alpha k^2} \, dk = \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha\sqrt{\alpha}}, \quad (3.42)$$

nous obtenons

$$\langle E^{\text{coll}} \rangle = E_0 = \frac{k_0^2}{2} + \frac{\Delta_k^2}{4}. \quad (3.43)$$

L'équation de propagation (3.25) gouverne l'évolution de la fonction d'onde au cours du temps. La propagation est effectuée jusqu'à un temps t_∞ suffisamment long pour lequel la réaction est terminée. Le paquet d'ondes peut alors être analysé pour la détermination des sections efficaces totales d'excitation et d'ionisation de l'hydrogène par impact électronique.

3.1.3 Analyse du paquet d'ondes

Nous supposons que les paquets d'ondes sont initialement étroits, tant en espace qu'en énergie, et que l'élargissement spatial dû à la propagation temporelle reste faible. Ceci revient à considérer que Δ_r et Δ_k restent petits au cours de la propagation.

Dans cette hypothèse, nous pouvons utiliser le même type de raisonnement que dans le formalisme indépendant du temps. Utilisant le développement de l'onde plane en ondes partielles (3.18), nous pouvons écrire la forme asymptotique de la fonction d'onde comme en (3.6) mais en remplaçant les ondes sphériques entrantes et sortantes $\exp(\pm ik_j r)/r$ par des paquets d'ondes sphériques centrés en $\pm k_j$. Dans le formalisme dépendant du temps, la forme asymptotique ne présente que des ondes sphériques entrantes au temps $t = 0$ et sortantes au temps $t = t_\infty$.

La fonction d'onde totale s'écrit

$$\Psi = \sum_{\Gamma} \alpha^{\Gamma} \Psi^{LS} \chi^{SM_S} \quad (3.44)$$

où les coefficients α^{Γ} sont déterminés par identification avec la forme asymptotique au temps $t = 0$.

Les sections efficaces différentielles d'excitation sont données par les relations (3.9). Elles peuvent être obtenues en projetant la fonction d'onde sur un état $\phi_{n\ell m}(\vec{r}_1) \chi_{\mu}(\vec{\sigma}_1) \chi_{\mu_c}(\vec{\sigma}_2)$, prenant le module au carré, intégrant sur la coordonnée \vec{r}_2 , moyennant sur les états initiaux et sommant sur les états finals. De manière analogue au formalisme indépendant du temps, on trouve que la section efficace totale d'excitation de l'état i vers l'état j vaut

$$\sigma_{i \rightarrow j} = \frac{\pi}{4k_i^2} \sum_{L S \Pi} (2L + 1)(2S + 1) \mathcal{P}_{n_j \ell_j}^{\Gamma}, \quad (3.45)$$

où la probabilité d'excitation $\mathcal{P}_{n_j \ell_j}^{\Gamma}$ de l'état (n_j, ℓ_j) dans la symétrie Γ , est donnée par

$$\mathcal{P}_{n_j \ell_j}^{\Gamma} = \sum_{m_j} \int |\langle \phi_{n_j \ell_j m_j} | \Psi^{LS}(t_\infty) \rangle_{\vec{r}_1}|^2 d\vec{r}_2 + \int |\langle \phi_{n_j \ell_j m_j} | \Psi^{LS}(t_\infty) \rangle_{\vec{r}_2}|^2 d\vec{r}_1. \quad (3.46)$$

Le premier (second) terme du membre de droite correspond à la probabilité que l'électron de coordonnée \vec{r}_1 (\vec{r}_2) soit dans l'état lié $\phi_{n_j \ell_j m_j}(\vec{r}_1)$ ($\phi_{n_j \ell_j m_j}(\vec{r}_2)$), quelle que soit la position \vec{r}_2 (\vec{r}_1) de l'autre électron. Par symétrie d'échange, ces deux probabilités sont égales et nous pouvons écrire

$$\mathcal{P}_{n_j \ell_j}^{\Gamma} = 2 \sum_{m_j} \int |\langle \phi_{n_j \ell_j m_j} | \Psi^{LS}(t_\infty) \rangle_{\vec{r}_1}|^2 d\vec{r}_2. \quad (3.47)$$

Pour déterminer la section efficace de diffusion élastique, la fonction d'onde propagée librement doit être retranchée du paquet d'ondes avant d'effectuer la projection sur $\phi_{n_i \ell_i m_i}(\vec{r}_1) \chi_{\mu_i}(\vec{\sigma}_1) \chi_{\mu_{ci}}(\vec{\sigma}_2)$.

Notons que si la cible est dans un état initial $\ell_{1_i} \neq 0$, la fonction d'onde totale initiale est composée de plusieurs canaux (ℓ_{1_i}, ℓ_{2_i}) . L'analyse proposée ci-dessus peut être utilisée à condition de construire et de propager un paquet d'ondes initial pour chaque valeur de ℓ_{2_i} , une telle approche serait numériquement trop coûteuse. Une méthode plus efficace consiste à propager un paquet d'ondes incluant tous les canaux couplés, pondérés par le facteur

correspondant de la fonction d'onde totale initiale dans la symétrie considérée. Ce facteur, qui s'obtient par identification avec la forme asymptotique incidente, dépend du nombre quantique magnétique m_{1_i} . Les amplitudes de diffusion sont obtenues en reconstruisant la fonction d'onde totale et en projetant sur un état $\phi_{n\ell m}(\vec{r}_1)\chi_\mu(\vec{\sigma}_1)\chi_{\mu_c}(\vec{\sigma}_2)$ multiplié par un paquet d'ondes sphérique sortant selon \vec{r}_2 . Les sections efficaces différentielles et totales peuvent ensuite être obtenues par les relations (3.8) et (3.9).

La forme asymptotique (3.6) de la fonction d'onde n'inclut pas les voies de sortie correspondant à des états ionisés de la cible bien que celles-ci soient ouvertes. Par conservation de la probabilité totale, la probabilité d'ionisation est donnée par

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}^\Gamma = 1 - \sum_{n\ell} \mathcal{P}_{n\ell}^\Gamma, \quad (3.48)$$

et la section efficace totale d'ionisation par

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{\pi}{4k_i^2} \sum_{LS\Pi} (2L+1)(2S+1) \mathcal{P}_{\text{ion}}^\Gamma. \quad (3.49)$$

En pratique, les probabilités d'excitation peuvent être évaluées à différents instants de la propagation par la relation

$$\mathcal{P}_{n\ell}^\Gamma(t) = 2 \sum_m \left[\int |\langle \Phi_{n\ell m} | \Psi^\Gamma(t) \rangle_{\vec{r}_1}|^2 d\vec{r}_2 - \sum_{n'\ell'm'} |\langle \Phi_{n\ell m} \Phi_{n'\ell'm'} | \Psi^\Gamma(t) \rangle_{\vec{r}_1\vec{r}_2}|^2 \right] \quad (3.50)$$

où le second terme permet d'éviter l'inclusion des termes de capture dans des états doublement excités de H^- . Pour des temps de propagation suffisamment longs, ce dernier terme devient nul et la probabilité de transition converge vers (3.47), indiquant que la collision est terminée. Rappelons que ce type d'analyse requiert l'utilisation de paquets d'ondes suffisamment fins en énergie.

3.2 Méthode

3.2.1 Représentation spatiale

Nous avons vu dans la section précédente que la fonction d'onde spatiale du système dans la symétrie L, S est donnée par

$$\Psi^{LS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{\ell_1\ell_2} \frac{\psi_{\ell_1\ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)}{r_1 r_2} \mathcal{Y}_{\ell_1\ell_2}^{L0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \quad (3.51)$$

où les $\mathcal{Y}_{\ell_1\ell_2}^{LM_L}$ sont des harmoniques sphériques couplées

$$\mathcal{Y}_{\ell_1\ell_2}^{LM_L}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_{m_1 m_2} \langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | LM_L \rangle Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{\ell_2 m_2}(\hat{r}_2), \quad (3.52)$$

qui vérifient les relations d'orthogonalité

$$\langle \mathcal{Y}_{\ell_1\ell_2}^{LM_L} | \mathcal{Y}_{\ell'_1\ell'_2}^{LM_L} \rangle_{\hat{r}_1, \hat{r}_2} = \delta_{\ell_1\ell'_1} \delta_{\ell_2\ell'_2}. \quad (3.53)$$

Utilisant ce développement angulaire, nous pouvons traiter la partie angulaire du problème de façon analytique à l'aide des relations usuelles sur les harmoniques sphériques. Nous écrivons la fonction d'onde radiale réduite du système dans le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2)$ sous la forme

$$\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t) = \sum_{ij} \alpha_{ij \ell_1 \ell_2}^{LS}(t) \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2), \quad (3.54)$$

soit le développement

$$\Psi^{LS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{\ell_1 \ell_2} \sum_{ij} \alpha_{ij \ell_1 \ell_2}^{LS}(t) \frac{\varphi_i(r_1)}{r_1} \frac{\varphi_j(r_2)}{r_2} \mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{L0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \quad (3.55)$$

pour la fonction d'onde spatiale totale du système.

Les fonctions radiales $\varphi_i(r)$ sont les fonctions cardinales d'interpolation de Schwartz (2.3) présentées dans le chapitre précédent, renormalisées

$$\varphi_i(r) = \frac{\mathcal{C}_i(r)}{\sqrt{\omega_i}} = \frac{1}{\sqrt{\omega_i}} \frac{v(r)}{a_i(r - r_i)}, \quad (3.56)$$

avec $v(r_i) = 0$ et $a_i = v'(r_i)$. Ces fonctions satisfont les relations

$$\varphi_i(r_j) = \frac{\delta_{ij}}{\sqrt{\omega_i}}. \quad (3.57)$$

Les noeuds r_i de la fonction de référence $v(r)$ définissent une grille sur laquelle une fonction $f(r)$ peut être interpolée

$$f(r) = \sum_i \sqrt{\omega_i} f(r_i) \varphi_i(r). \quad (3.58)$$

Les intégrales peuvent être évaluées à l'aide de la quadrature

$$\int f(r) dr \approx \sum_i \omega_i f(r_i) \quad (3.59)$$

dont les poids sont définis par

$$\omega_i = \frac{1}{v'(r_i)} \int_0^\infty \frac{v(r)}{r - r_i} dr. \quad (3.60)$$

Utilisant la quadrature pour calculer les intégrales de recouvrement des fonctions $\varphi_i(r)$ nous obtenons

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle &\approx \sum_k \omega_k \varphi_i(r_k) \varphi_j(r_k) \\ &\approx \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (3.61)$$

les fonctions φ_i sont donc orthonormées au sens de la quadrature.

La partie radiale de la fonction d'onde est ainsi représentée sur une grille à deux dimensions, les coefficients $\alpha_{ij \ell_1 \ell_2}^{LS}(t)$ sont données par

$$\alpha_{ij \ell_1 \ell_2}^{LS}(t) = \sqrt{\omega_i \omega_j} \psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_{1i}, r_{2j}, t). \quad (3.62)$$

Nous avons vu que le choix d'une fonction de référence $v(r)$ solution de l'équation de Coulomb

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} + \frac{2\mathcal{Z}}{r} + 2\mathcal{E} \right] v(r) = 0, \quad (3.63)$$

définit des grilles bien adaptées à la description des systèmes faisant intervenir un potentiel coulombien. Nous nous sommes intéressés au calcul des états liés de l'atome d'hydrogène et avons vu que les grilles de Laguerre, Bessel et Coulomb, correspondant respectivement à des énergies \mathcal{E} de référence négatives, nulles et positives, permettent d'obtenir les valeurs propres et fonctions propres liées de l'hydrogène avec une grande précision. Ici, nous nous intéressons à un problème dynamique, le paquet d'ondes évoluant sur la grille radiale à deux dimensions. Il est évident que celle-ci doit permettre de décrire correctement des états liés comme des états du continuum. Les grilles de Bessel et Coulomb sont alors mieux adaptées que la grille de Laguerre. La répartition des points de la grille de Coulomb dépend des deux paramètres \mathcal{Z} et κ , cette grille est donc plus flexible que celle de Bessel dont la répartition des points ne dépend que de \mathcal{Z} ($\kappa = 0$). Nous choisissons donc la fonction de référence solution d'énergie positive de (3.63). Comme précédemment, nous nous plaçons dans le cas $\lambda = 0$, $v(r)$ s'écrit

$$v(r) = \frac{F_0(\eta, \kappa r)}{\sqrt{\kappa}} \quad (3.64)$$

avec $\kappa = \sqrt{2\mathcal{E}}$ et $\eta = -\mathcal{Z}/\kappa$. Nous avons vu que les poids de la quadrature coulombienne sont donnés par

$$\begin{aligned} \omega_i &\approx \frac{\pi}{\kappa} [F_0'(\eta, \kappa r_i)]^{-2} \\ &\approx \frac{\pi}{a_i^2}. \end{aligned} \quad (3.65)$$

La grille radiale de Coulomb permet de décrire de façon efficace tout l'espace des configurations. À proximité de l'origine, l'écart entre deux points de grille est suffisamment faible pour traiter la singularité coulombienne. Il augmente ensuite avec la distance jusqu'à atteindre une valeur quasi-constante. Nous pouvons ainsi tenir compte de la longue portée du potentiel coulombien. Les paramètres \mathcal{Z} et κ permettent de contrôler la répartition des points. Lorsque \mathcal{Z} augmente la densité de points augmente à proximité de l'origine et lorsque κ augmente la densité de points augmente à grande distance. En principe la grille est infinie, en pratique les distances radiales sont tronquées à une valeur finie r_{\max} , le nombre de points de grille dépend alors des valeurs choisies pour \mathcal{Z} et κ . L'efficacité de cette grille irrégulière est largement supérieure à celle des grilles uniformes utilisées jusqu'à présent pour l'étude de ce système. La figure 3.1 présente les points de la grille coulombienne pour les paramètres $\mathcal{Z} = 100$ et $\kappa = 1.8$ u.a., pour une grille de 10 points. Nous comparons ces points à des points régulièrement espacés dont l'écart est égal au premier pas de la grille coulombienne, soit $0.092 a_0$ pour le premier graphique, et au dernier pas de la grille, soit $0.285 a_0$ pour le second graphique. L'efficacité de notre grille apparaît de façon évidente, elle permet une description précise de la région proche de l'origine ainsi que des grandes distances, tout en gardant un nombre de points raisonnable.

3.2.2 Fonction d'onde initiale

Utilisant (3.30) et (3.32), la fonction d'onde radiale réduite initiale du système s'écrit

$$\psi_{ij\ell_1\ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\ell_1\ell_2} (u_{1s}(r_1)g(r_2)\delta_{\ell_1 0}\delta_{\ell_2 L} + (-1)^S g(r_1)u_{1s}(r_2)\delta_{\ell_2 0}\delta_{\ell_1 L}) \quad (3.66)$$

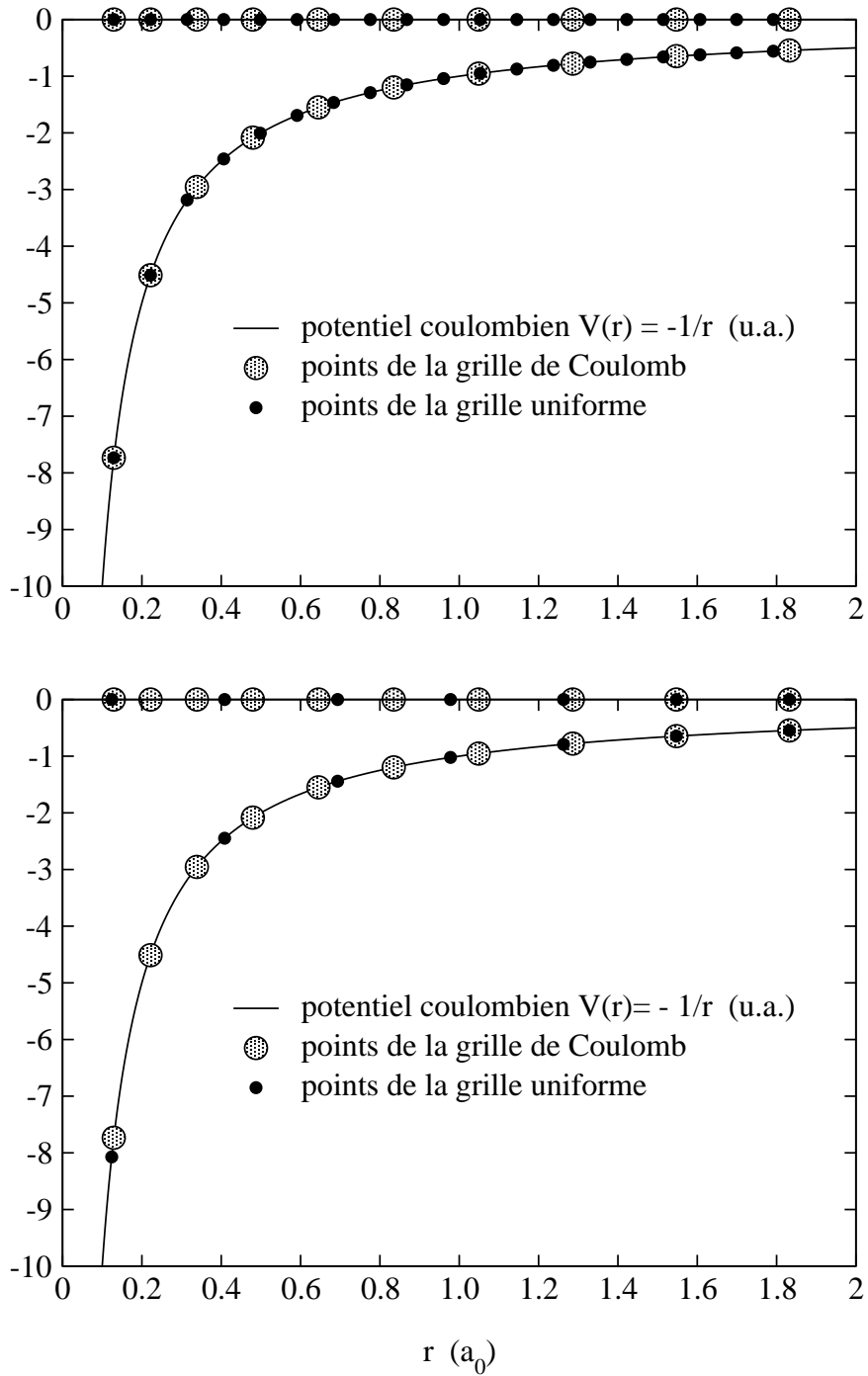


FIG. 3.1 – Comparaisons des positions des points d’une grille coulombienne de paramètres $\mathcal{Z} = 100$ et $\kappa = 1.8$ u.a. et de deux grilles régulières de pas respectivement égal à l’écart entre les deux premiers points et entre les deux derniers points de la grille coulombienne.

où $u_{nl}(r)$ est la fonction radiale réduite de l'atome d'hydrogène $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$. Pour $L = 0$, la fonction d'onde initiale est composée du seul canal angulaire $(\ell_1\ell_2) = (00)$ et les coefficients du développement (3.55) valent

$$\alpha_{ij00}^{L=0S}(t=0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\omega_i\omega_j} (u_{1s}(r_i)g(r_j) + (-1)^S g(r_i)u_{1s}(r_j)). \quad (3.67)$$

Pour $L > 0$, la fonction d'onde initiale est composée des deux canaux angulaires $(0L)$ et $(L0)$ et les coefficients valent

$$\begin{aligned} \alpha_{ij0L}^{LS}(t=0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\omega_i\omega_j} u_{1s}(r_i) g(r_j), \\ \alpha_{ijL0}^{LS}(t=0) &= \frac{(-1)^S}{\sqrt{2}} \sqrt{\omega_i\omega_j} g(r_i) u_{1s}(r_j). \end{aligned} \quad (3.68)$$

Nous présentons en figure 3.2 le module de la fonction d'onde radiale réduite initiale dans le canal $(\ell_1\ell_2)$, $|\psi_{\ell_1\ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t=0)|$, dans la symétrie $L = 0, S = 0$ où seul le canal angulaire $(\ell_1\ell_2) = (00)$ est initialement présent. La fonction d'onde est représentée en surface et en courbes de niveaux. Les paramètres de la gaussienne sont $\Delta_r = 12 a_0$ et $r_0 = 60 a_0$. La taille r_{\max} de la grille, de paramètres $\mathcal{Z} = 150$ et $\kappa = 1.5$ u.a., est fixée à $120 a_0$, les paramètres de la grille coulombienne sont $\mathcal{Z} = 150$ et $\kappa = 1.5$ u.a., la grille contient alors 137 points. L'état $1s$ étant de faible extension spatiale et le paquet d'ondes initial étant localisé à grande distance, le recouvrement des fonctions $u_{1s}(r_1)g(r_2)$ et $g(r_1)u_{1s}(r_2)$ est négligeable à $t = 0$. Ainsi, le module de la fonction d'onde radiale réduite est donné, à une bonne approximation, par l'expression symétrique par rapport à la droite $r_1 = r_2$

$$|\psi_{ij00}^{L=0S}(r_1, r_2, t=0)| \approx \left| \frac{1}{\sqrt{2}} u_{1s}(r_1)g(r_2) \right| + \left| \frac{1}{\sqrt{2}} g(r_1)u_{1s}(r_2) \right|. \quad (3.69)$$

Ceci apparaît clairement sur les graphiques. Cette relation implique également qu'au temps $t = 0$, le module de la fonction d'onde radiale obtenu pour la symétrie triplet ($S = 1$) est identique à celui de la symétrie singulet ($S = 0$). Nous verrons qu'au cours de la propagation les deux symétries ont bien entendu un comportement différent. En particulier pour $S = 1$, la fonction d'onde spatiale, antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées des deux électrons, est nulle pour $r_1 = r_2$ ce qui n'est pas le cas pour $S = 0$. Pour $L > 0$, les modules des fonctions d'ondes radiales réduites initiales sont données par

$$\begin{aligned} |\psi_{ij0L}^{LS}(r_1, r_2, t=0)| &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} u_{1s}(r_1)g(r_2) \right| \\ |\psi_{ijL0}^{LS}(r_1, r_2, t=0)| &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} g(r_1)u_{1s}(r_2) \right|. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Les graphiques correspondants sont présentés en figure 3.3, pour les mêmes paramètres de gaussienne et de grille coulombienne que précédemment.

Comme l'indiquent les relations (3.69, 3.70), les graphiques de la figure 3.2 pour $L = 0$ correspondent à la superposition de ceux des deux canaux angulaires $(0L)$ et $(L0)$ obtenus pour $L > 0$.

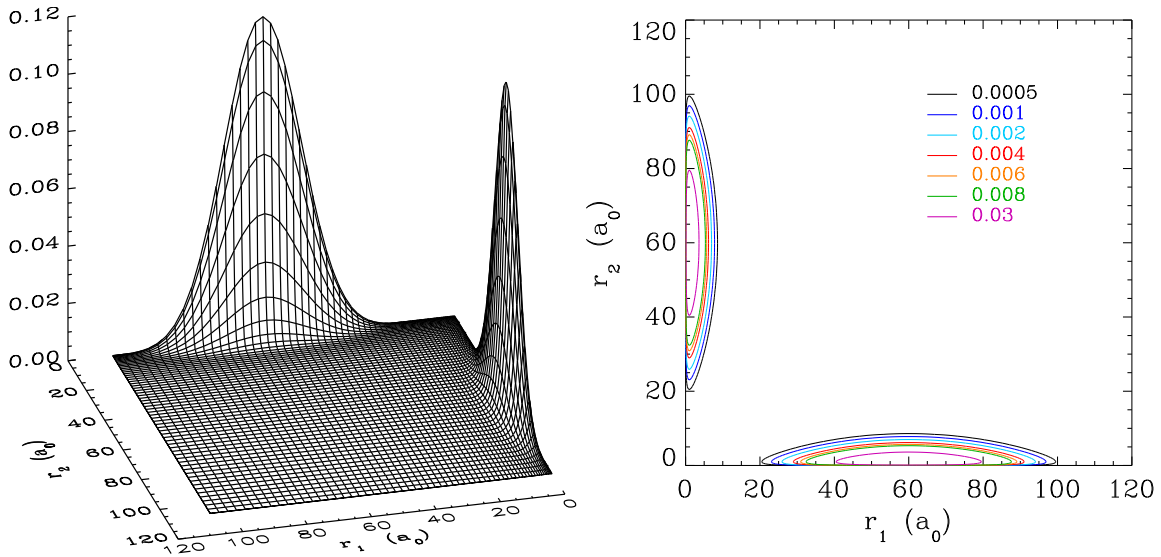


FIG. 3.2 – Module de la fonction d’onde radiale réduite initiale $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t = 0)|$ dans la symétrie $L = 0, S = 0$, pour le canal $(\ell_1 \ell_2) = (00)$. La graduation de l’axe vertical du premier graphique et les valeurs des courbes de niveaux du second sont données en unités atomiques.

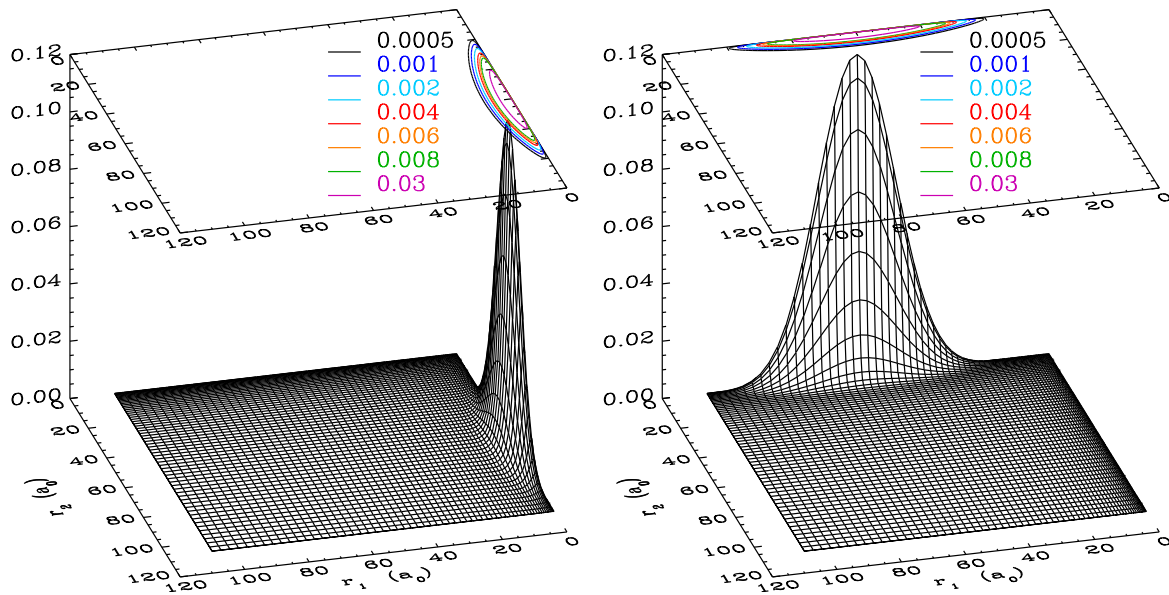


FIG. 3.3 – Module de la fonction d’onde radiale réduite initiale $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t = 0)|$ dans la symétrie $L, S = 0$, pour les canaux angulaires $(\ell_1 \ell_2) = (0L)$ et $(L0)$.

3.2.3 Propagation temporelle

La fonction d'onde doit ensuite être propagée selon l'équation de Schrödinger

$$\Psi^{LS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t + \Delta t) = e^{-iH\Delta t} \Psi^{LS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t), \quad (3.71)$$

l'opérateur d'évolution étant ici donné par

$$e^{-iHt} = e^{-i(h_1+h_2+\frac{1}{r_{12}})\Delta t}. \quad (3.72)$$

Nous avons utilisé une méthode de propagation de type *Split-Operator*. Le système étudié et la base choisie pour le développement de la fonction d'onde suggèrent cependant un découpage de l'hamiltonien différent de celui de la méthode présentée dans le premier chapitre reposant sur la séparation des parties cinétique T et potentielle V . Ici, nous préférons séparer les parties hydrogénoïdes de l'interaction biélectronique et nous écrivons l'opérateur d'évolution sous la forme

$$e^{-i(h_1+h_2+\frac{1}{r_{12}})\Delta t} = e^{-i(h_1+h_2)\frac{\Delta t}{2}} e^{-i\frac{1}{r_{12}}\Delta t} e^{-i(h_1+h_2)\frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}(\Delta t)^3. \quad (3.73)$$

Cette décomposition de l'hamiltonien permet de mieux tenir compte de la longue portée du potentiel coulombien en appliquant en une seule fois l'opérateur d'évolution associé au mouvement d'un électron dans le champ du noyau d'hydrogène. De plus, nous avons vu que la grille coulombienne était très efficace pour la description de l'hydrogène, nous préférons donc ne pas séparer les parties potentielles et cinétiques des hamiltoniens monoélectroniques.

Les opérateurs d'évolution élémentaires doivent être appliqués respectivement dans les bases diagonales de h_1 , h_2 et $1/r_{12}$, la propagation de la fonction d'onde de t à $t + \Delta t$ est effectuée selon le schéma présenté en figure 3.4.

Le développement (3.55) de la fonction d'onde sépare les coordonnées radiales des deux électrons. Les coordonnées angulaires sont couplées mais les vecteurs de base angulaire sont vecteurs propres des hamiltoniens monoélectroniques h_1 et h_2 . Ceux-ci sont donc diagonaux par blocs dans la représentation choisie. Nous pouvons aisément le vérifier en calculant leurs éléments de matrice. Les éléments de la matrice représentant l'opérateur dérivée seconde dans la base des fonctions $\varphi_i(r)$ sont donnés par

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \frac{d^2}{dr^2} | \varphi_j \rangle &= \int_0^\infty \varphi_i(r) \frac{d^2 \varphi_j}{dr^2}(r) dr \\ &\approx \sum_k \omega_k \varphi_i(r_k) \frac{d^2 \varphi_j}{dr^2}(rk) \\ &\approx \sqrt{\omega_i} \varphi_j''(r_i). \end{aligned} \quad (3.74)$$

La fonction de référence $v(r)$, qui définit les $\varphi_i(r)$, est solution de l'équation différentielle

$$v''(r) = W(r)v(r) \quad \text{avec} \quad W(r) = \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} - \kappa^2.$$

D'après les relations (2.13) du chapitre précédent, les dérivées partielles d'ordre deux aux points de la grille s'écrivent

$$\varphi_j''(r_i) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\omega_i}} \frac{W(r_i)}{3} & i = j \\ -\frac{2}{\sqrt{\omega_j}} \frac{a_i}{a_j} \frac{1}{(r_i - r_j)^2} & i \neq j. \end{cases} \quad (3.75)$$

$$\boxed{\alpha(t) \xrightarrow{A} \alpha^1 \xrightarrow{B} \alpha^2 \xrightarrow{C} \alpha^3 \xrightarrow{A} \alpha^4 \xrightarrow{B} \alpha(t + \Delta t)}$$

$\alpha(t)$ vecteur composé des coefficients $\alpha_{ij\ell_1\ell_2}^{LS}(t)$ du développement (3.55) de la fonction d'onde

transformation vers la base diagonale de h_2

A application de l'opérateur d'évolution $\exp(-ih_2\Delta t/2)$
retour dans la base initiale

transformation vers la base diagonale de h_1

B application de l'opérateur d'évolution $\exp(-ih_1\Delta t/2)$
retour dans la base initiale

transformation vers la base diagonale de $1/r_{12}$

C application de l'opérateur d'évolution $\exp(-i\Delta t/r_{12})$
retour dans la base initiale

FIG. 3.4 – Propagation de la fonction d'onde du temps t au temps $t + \Delta t$ par la méthode de *Split-Operator*.

Utilisant les expressions (3.65) des ω_i nous obtenons les éléments de matrices

$$\langle \varphi_i | \frac{d^2}{dr^2} | \varphi_j \rangle \begin{cases} \frac{W(r_i)}{3} & i = j \\ -2 \frac{\text{sgn}(a_i)}{\text{sgn}(a_j)} \frac{1}{(r_i - r_j)^2} & i \neq j \end{cases} \quad (3.76)$$

où sgn est la fonction signe définie par

$$\text{sgn}(x) = \frac{x}{|x|} = \begin{cases} 1 & \text{si } x \geq 0 \\ -1 & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

La matrice représentant un opérateur $V(r)$ dépendant uniquement de la coordonnée r est diagonale dans la base des $\varphi_i(r)$ et simplement donnée par les éléments

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | V | \varphi_j \rangle &= \int_0^\infty \varphi_i(r) V(r) \varphi_j(r) dr \\ &\approx \delta_{ij} V(r_i). \end{aligned} \quad (3.77)$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien radial monoélectronique

$$h_\ell = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} \quad (3.78)$$

sont donc donnés par les relations

$$(h_\ell)_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\frac{W(r_i)}{3} + \frac{\ell(\ell+1)}{r_i^2} - \frac{2}{r_i} \right) & i = j \\ \frac{\text{sgn}(a_i)}{\text{sgn}(a_j)} \frac{1}{(r_i - r_j)^2} & i \neq j. \end{cases} \quad (3.79)$$

Notons $\psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ les fonctions de base du développement (3.55)

$$\psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\varphi_i(r_1)}{r_1} \frac{\varphi_j(r_2)}{r_2} \mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{L0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2), \quad (3.80)$$

avec l'indice collectif $k = (i, j, \ell_1 \ell_2)$. Utilisant les relations d'orthogonalité des harmoniques sphériques et des $\varphi_i(r)$, nous obtenons

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | h_1 | \psi_{k'} \rangle &= \delta_{jj'} \delta_{\ell_1 \ell_1'} \delta_{\ell_2 \ell_2'} (h_{\ell_1})_{ii'} \\ \langle \psi_k | h_2 | \psi_{k'} \rangle &= \delta_{ii'} \delta_{\ell_1 \ell_1'} \delta_{\ell_2 \ell_2'} (h_{\ell_2})_{jj'}. \end{aligned} \quad (3.81)$$

Les matrices représentant h_1 et h_2 sont bien diagonales par blocs dans la base (3.80). D'autre part, leurs éléments sont indépendants des valeurs de j pour h_1 et i pour h_2 . Ainsi pour h_1 les blocs de j différents correspondant à un même canal angulaire ($\ell_1 \ell_2$) sont identiques, pour h_2 les blocs de i différents correspondant à un même canal angulaire ($\ell_1 \ell_2$) sont identiques.

Notons $\bar{u}_{i\ell}(r)$ et $\epsilon_{i\ell}$ les vecteurs propres et valeurs propres obtenus numériquement par diagonalisation de l'hamiltonien h_ℓ . Comme nous l'avons vu dans l'étude de l'hydrogène, si la taille r_{\max} de la grille est suffisamment grande, les $\bar{u}_{i\ell}(r)$ de basse énergie correspondent aux fonctions propres radiales réduites exactes $u_{i\ell}(r)$ de l'atome d'hydrogène, ceux de plus haute énergie sont des pseudo-états.

Les opérateurs d'évolution associés aux hamiltoniens h_1 et h_2 sont appliqués respectivement dans les bases

$$\frac{\bar{u}_{i\ell_1}(r_1)}{r_1} \frac{\varphi_j(r_2)}{r_2} \mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{L0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \quad \text{et} \quad \frac{\varphi_i(r_1)}{r_1} \frac{\bar{u}_{j\ell_2}(r_2)}{r_2} \mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{L0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \quad (3.82)$$

selon

$$\begin{aligned} e^{-ih_1 \frac{\Delta t}{2}} \boldsymbol{\alpha} &= \mathbf{P}_1 \boldsymbol{\epsilon}_1 \mathbf{P}_1^{-1} \boldsymbol{\alpha} \\ e^{-ih_2 \frac{\Delta t}{2}} \boldsymbol{\alpha} &= \mathbf{P}_2 \boldsymbol{\epsilon}_2 \mathbf{P}_2^{-1} \boldsymbol{\alpha} \end{aligned} \quad (3.83)$$

où $\boldsymbol{\alpha}$ est le vecteur constitué des composantes de la fonction d'onde dans la base (3.80), à l'étape concernée de la propagation (*cf* figure 3.4), $\boldsymbol{\epsilon}_1$ et $\boldsymbol{\epsilon}_2$ sont les matrices diagonales d'éléments

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\epsilon}_1)_{ij\ell_1\ell_2, i'j'\ell_1'\ell_2'} &= \delta_{ii'} \delta_{jj'} \delta_{\ell_1 \ell_1'} \delta_{\ell_2 \ell_2'} e^{-i\epsilon_{i\ell_1} \frac{\Delta t}{2}} \\ (\boldsymbol{\epsilon}_2)_{ij\ell_1\ell_2, i'j'\ell_1'\ell_2'} &= \delta_{ii'} \delta_{jj'} \delta_{\ell_1 \ell_1'} \delta_{\ell_2 \ell_2'} e^{-i\epsilon_{j\ell_2} \frac{\Delta t}{2}} \end{aligned} \quad (3.84)$$

et \mathbf{P}_1 et \mathbf{P}_2 sont les matrices de transformation des bases diagonales (3.82) de h_1 et h_2 vers la base (3.55). Elles sont unitaires et orthogonales, leurs composantes sont données par

$$\begin{aligned} (\mathbf{P}_1)_{ij\ell_1\ell_2, i'j'\ell_1'\ell_2'} &= \delta_{jj'} \delta_{\ell_1 \ell_1'} \delta_{\ell_2 \ell_2'} \sqrt{\omega_i} \bar{u}_{i'\ell_1'}(r_{1i}) \\ (\mathbf{P}_2)_{ij\ell_1\ell_2, i'j'\ell_1'\ell_2'} &= \delta_{ii'} \delta_{\ell_1 \ell_1'} \delta_{\ell_2 \ell_2'} \sqrt{\omega_j} \bar{u}_{j'\ell_2'}(r_{2j}). \end{aligned} \quad (3.85)$$

Pour l'application de l'opérateur d'évolution $e^{-i\frac{1}{r_{12}}\Delta t}$, la fonction d'onde doit être transformée dans la base diagonale de l'opérateur d'interaction biélectronique $1/r_{12}$. Les intégrales angulaires intervenant dans le calcul des éléments de matrice de cet opérateur sont

déterminées analytiquement à l'aide du développement

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\lambda} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \sum_{m_{\lambda}} \frac{4\pi}{2\lambda+1} Y_{\lambda m_{\lambda}}^*(\hat{r}_1) Y_{\lambda m_{\lambda}}(\hat{r}_2) \quad (3.86)$$

et des relations d'algèbre angulaire usuelles. Nous obtenons

$$\langle \psi_{k'} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_k \rangle = \sum_{\lambda} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \left(\frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \right)_{r_{1i} r_{2j}} \mathcal{K}_{\ell_1 \ell'_1 \ell_2 \ell'_2}^{L\lambda}. \quad (3.87)$$

Les $\mathcal{K}_{\ell_1 \ell'_1 \ell_2 \ell'_2}^{L\lambda}$ sont les coefficients de Percival-Seaton (1957) donnés par

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{\ell_1 \ell'_1 \ell_2 \ell'_2}^{L\lambda} &= (-1)^{\ell_1 + \ell'_1 + L} (2\ell'_1 + 1)^{\frac{1}{2}} (2\ell_1 + 1)^{\frac{1}{2}} (2\ell'_2 + 1)^{\frac{1}{2}} (2\ell_2 + 1)^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \begin{pmatrix} \lambda & \ell_1 & \ell'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & \ell_2 & \ell'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ \ell'_2 & \ell'_1 & \lambda \end{matrix} \right\}, \end{aligned} \quad (3.88)$$

où nous avons utilisé les symboles $3j$ et $6j$ (Brink et Satchler 1993). La matrice d'éléments (3.87) est diagonale par blocs dans les indices i et j , la dimension de chaque bloc étant égale au nombre de canaux angulaires couplés $(\ell_1 \ell_2)$. En pratique, ce nombre est tronqué à une valeur N_a , les règles de sélection triangulaire sur les coefficients $3j$ imposent alors une troncation de la somme sur λ de (3.87). Chaque bloc (i, j) , correspondant au point (r_{1i}, r_{2j}) de la grille, est diagonalisé dans la base des harmoniques sphériques couplées $\mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{L0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$. Notant $\bar{v}_{ijk_a}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$ et ϵ_{ijk_a} les N_a vecteurs propres et valeurs propres correspondant au bloc (i, j) , l'opérateur d'évolution associé à $1/r_{12}$ s'applique dans la base

$$\frac{\varphi_i(r_1)}{r_1} \frac{\varphi_j(r_2)}{r_2} \bar{v}_{ijk_a}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \quad (3.89)$$

selon

$$e^{-i\frac{1}{r_{12}}\Delta t} \boldsymbol{\alpha} = \mathbf{P}_a \boldsymbol{\epsilon}_a \mathbf{P}_a^{-1} \boldsymbol{\alpha} \quad (3.90)$$

avec les matrices diagonales

$$(\boldsymbol{\epsilon}_a)_{ijk_a, i'j'k'_a} = \delta_{ii'} \delta_{jj'} \delta_{k_a k'_a} e^{-i\epsilon_{ijk_a} \Delta t}. \quad (3.91)$$

Les éléments de la matrice de transformation de la base (3.89) vers la base (3.55) s'écrivent

$$(\mathbf{P}_a)_{ij\ell_1\ell_2, i'j'k'_a} = \delta_{ii'} \delta_{jj'} \gamma_{ijk_a}^{\ell_1\ell_2} \quad (3.92)$$

où les $\gamma_{ijk_a}^{\ell_1\ell_2}$ sont les coefficients des $\bar{v}_{ijk_a}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$ dans la base des harmoniques sphériques couplées

$$\bar{v}_{ijk_a}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_{\ell_1 \ell_2} \gamma_{ijk_a}^{\ell_1 \ell_2} \mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{L0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \quad (3.93)$$

La méthode est utilisée pour propager la fonction d'onde jusqu'au temps t_{∞} pour lequel la réaction est terminée.

Nous présentons en figure 3.5 le module de la fonction d'onde radiale réduite au cours du temps dans la symétrie $L = 0$, $S = 0$, pour le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (00)$. Les temps de propagation présentés varient de 0 à 100 u.a. par pas de 20 soit 0.484 fs. Les paramètres de la gaussienne sont les mêmes que précédemment : $\Delta_r = 12 a_0$ et $r_0 = 60 a_0$. L'énergie cinétique moyenne de l'électron collisionnel est fixée à 30 eV. La grille coulombienne, de

paramètres $Z = 150$ et $\kappa = 1.5$ u.a., est définie jusqu'à $r_{\max} = 140 a_0$, elle contient alors 151 points. Le pas de propagation temporelle utilisé dans l'algorithme *Split-Operator* est $\Delta t = 0.02$ u.a. = $4.84 \cdot 10^{-19}$ s. Ces graphiques correspondent au module de l'amplitude de probabilité de présence des électrons en fonction des positions radiales (r_1, r_2) , dans le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2)$, ils permettent une visualisation directe de la collision au cours du temps. Rappelons que le noyau est à l'origine du repère spatial $(r_1 = 0, r_2 = 0)$. Au temps initial, l'un des électrons se trouve dans l'état 1s de l'hydrogène et donc à faible distance du noyau tandis que l'autre est décrit par un paquet d'ondes gaussien et se trouve à une distance moyenne $r_0 = 60 a_0$ du noyau. Pour un état singulet de spin, la fonction d'onde spatiale est symétrique par rapport à l'échange des coordonnées des deux électrons. Comme nous nous intéressons à un canal angulaire pour lequel $\ell_1 = \ell_2$, cette symétrie se traduit par une symétrie par rapport à la droite $r_1 = r_2$: la probabilité de présence en $(r_1 = a, r_2 = b)$ est la même que celle en $(r_1 = b, r_2 = a)$. Pour $0 < t < 20$ u.a., le paquet d'ondes s'approche du noyau, la distance moyenne de la gaussienne à l'origine diminue. La collision a lieu de $t = 20$ à $t = 60$ u.a., les deux électrons se trouvent alors à faible distance de l'origine. À partir de $t = 60$ u.a., le paquet d'ondes commence à s'éloigner du noyau. Au temps $t = 100$ u.a., la collision est terminée et la fonction d'onde peut être analysée. Sa répartition radiale a été sensiblement modifiée au cours de la collision. Elle comporte toujours une partie pour laquelle l'un des électrons reste proche du noyau tandis que l'autre s'en éloigne, mais également une partie non négligeable pour laquelle les deux électrons sont à grande distance du noyau et s'en éloignent. La première partie correspond à la diffusion élastique ou inélastique tandis que la partie correspondant à r_1 et r_2 grands simultanément correspond à l'ionisation de la cible, les électrons s'éloignant tous les deux du noyau après la collision.

Dans ce calcul pour la symétrie $L = 0, S = 0$, cinq canaux angulaires $(\ell_1 \ell_2)$ ont été inclus : (00), (11), (22), (33), (44). Nous présentons le module de la fonction d'onde radiale réduite au cours du temps pour les canaux (11) et (22) en figure 3.6. La fonction d'onde après la collision comporte des composantes d'excitation et d'ionisation dans ces canaux angulaires. Ces composantes sont néanmoins de plus en plus faibles lorsque ℓ_1 et ℓ_2 augmentent, nous pouvons observer par exemple que pour le canal (22) la composante d'excitation devient négligeable, et la composante d'ionisation diminue. Ceci est également illustré en figure 3.7 où nous présentons les graphiques pour les canaux angulaires (00), (11), (22), (33) au temps $t = 100$ u.a. pour lequel la collision est terminée.

En figure 3.8, nous présentons les résultats obtenus avec les mêmes paramètres de calcul pour la symétrie $L = 0, S = 1$ et pour le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (00)$. La fonction spatiale associée au triplet de spin est antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées des deux électrons. Ainsi, pour des canaux angulaires tels que $\ell_1 = \ell_2$, la fonction radiale est antisymétrique par rapport à la droite $r_1 = r_2$ et en particulier est nulle pour $r_1 = r_2$, c'est bien ce que nous observons sur les graphiques représentant le module de cette fonction. Ceci est également illustré par les figures 3.9 et 3.10 où nous présentons $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ dans le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (11)$, au temps $t = 100$ u.a., pour les états singulet et triplet respectivement.

Enfin nous présentons en figure 3.11 les graphiques obtenus dans la symétrie $L = 1, S = 0$ et le canal $(\ell_1 \ell_2) = (01)$. Nous observons le même phénomène que précédemment, la fonction d'onde après la collision présente une partie correspondant à la diffusion élastique et inélastique et une partie correspondant à l'ionisation de la cible, pour laquelle les deux électrons s'éloignent de la cible après la réaction. Cette fois, l'antisymétrisation de la fonction d'onde totale impose que le module de la fonction radiale soit symétrique par

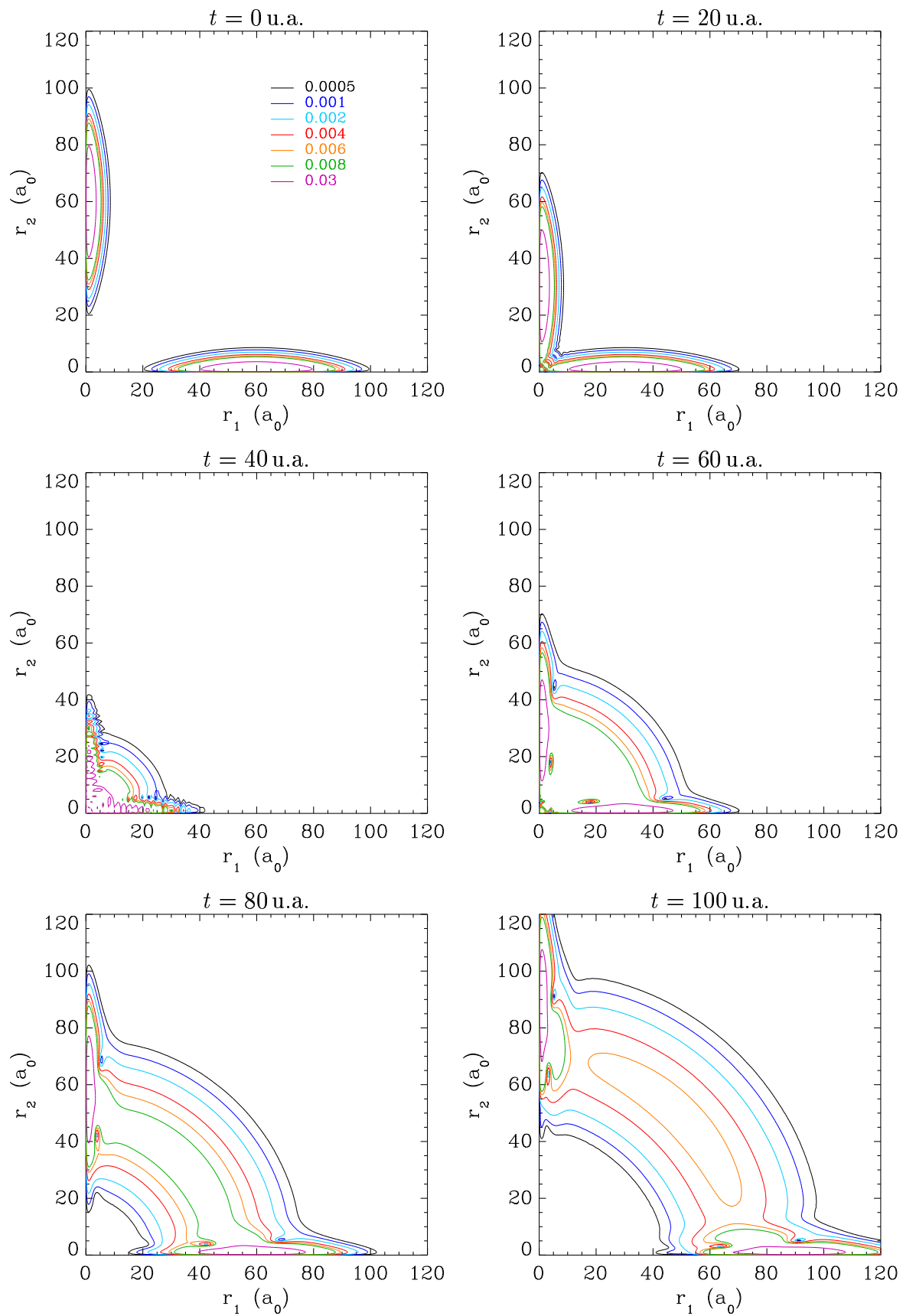


FIG. 3.5 – Module de la fonction d'onde radiale réduite $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ en fonction du temps, dans la symétrie $L = 0$, $S = 0$, pour le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (00)$. Les valeurs des courbes de niveaux sont données en unités atomiques.

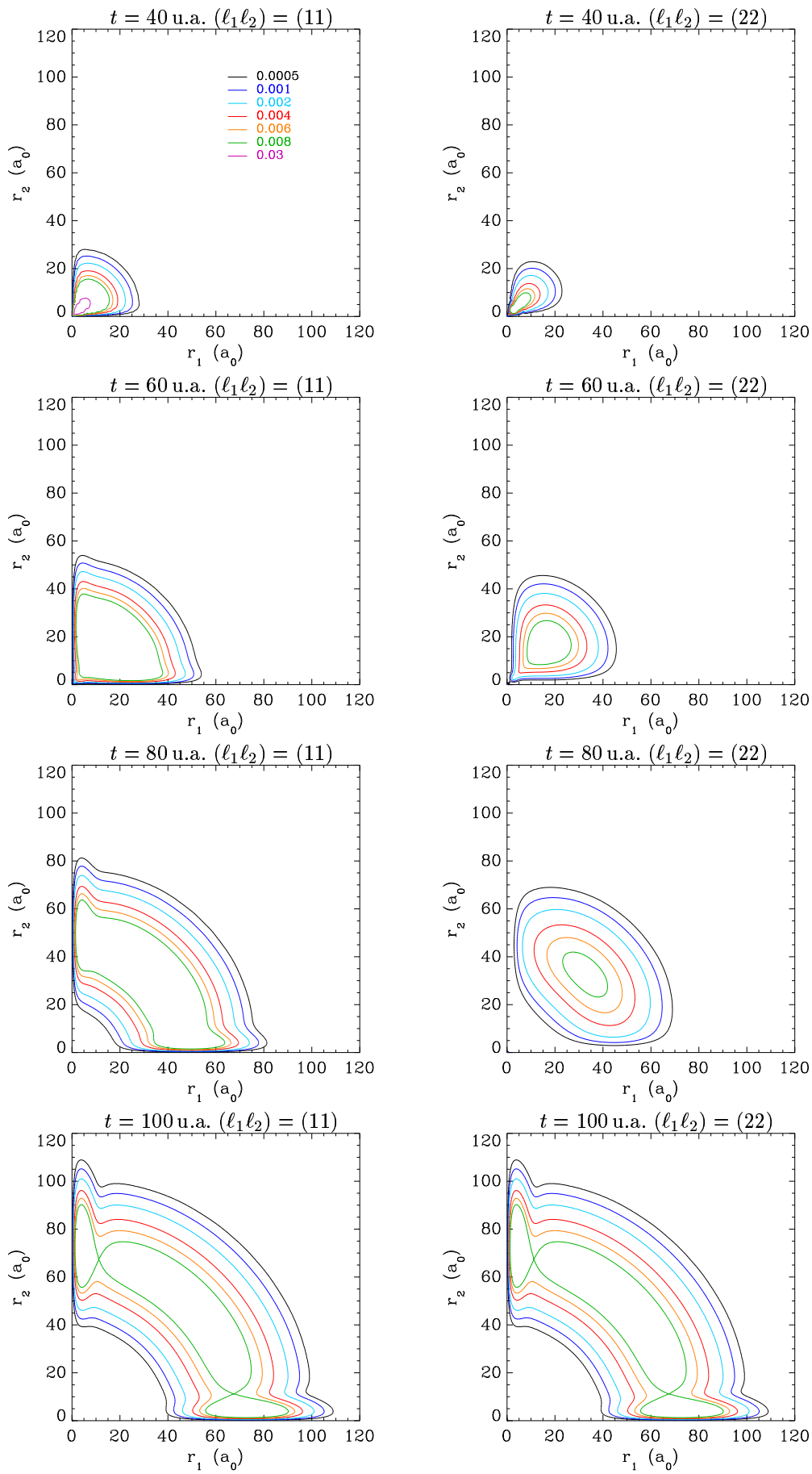


FIG. 3.6 – Module de la fonction d'onde radiale réduite $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ en fonction du temps, dans la symétrie $L = 0$, $S = 0$, pour les canaux angulaires $(\ell_1 \ell_2) = (11)$ et (22) .

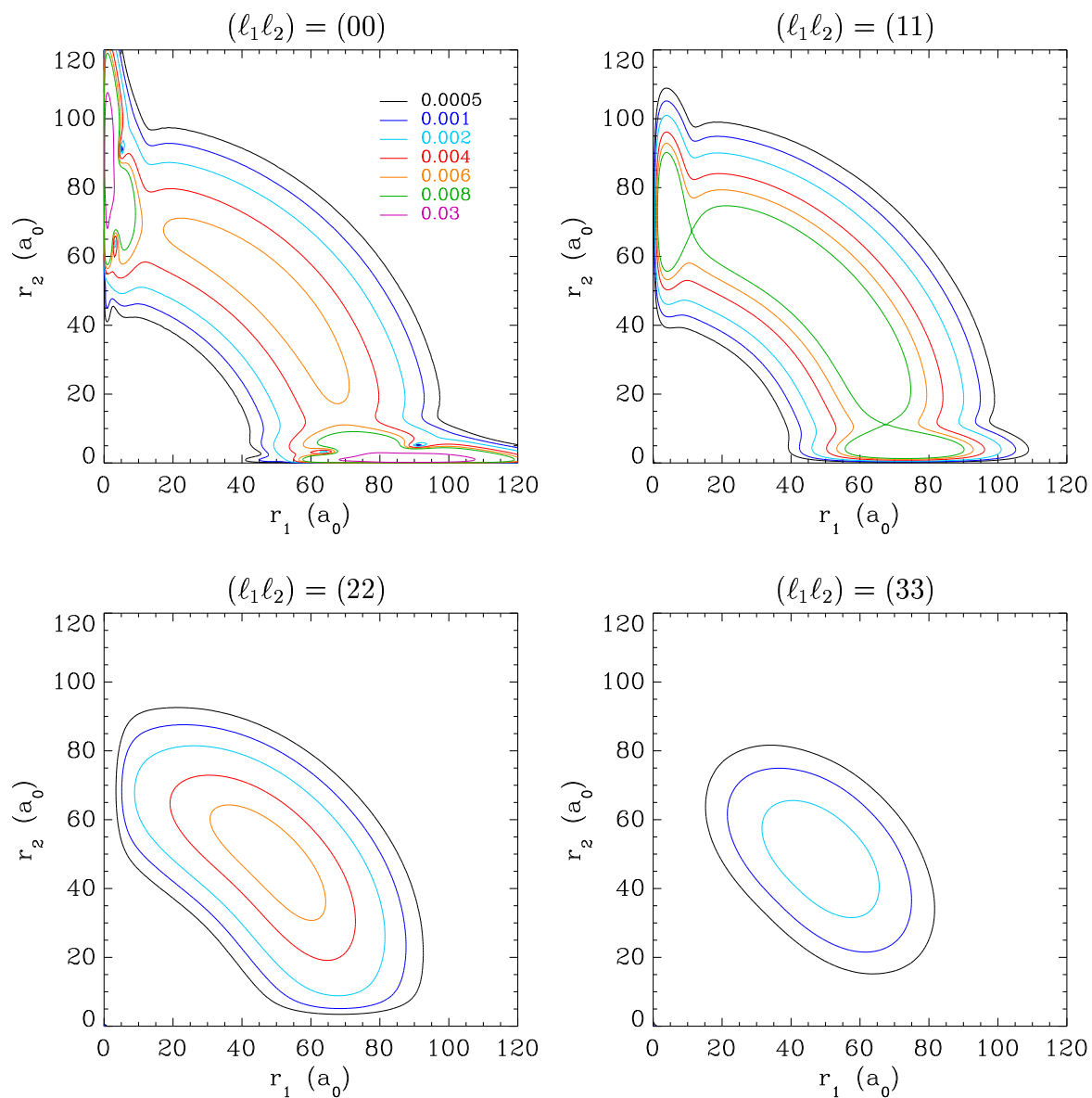


FIG. 3.7 – Module de la fonction d'onde radiale réduite $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ au temps $t = 100$ u.a., dans la symétrie $L = 0$, $S = 0$, pour les canaux angulaires $(\ell_1 \ell_2) = (00)$, (11) , (22) et (33) .

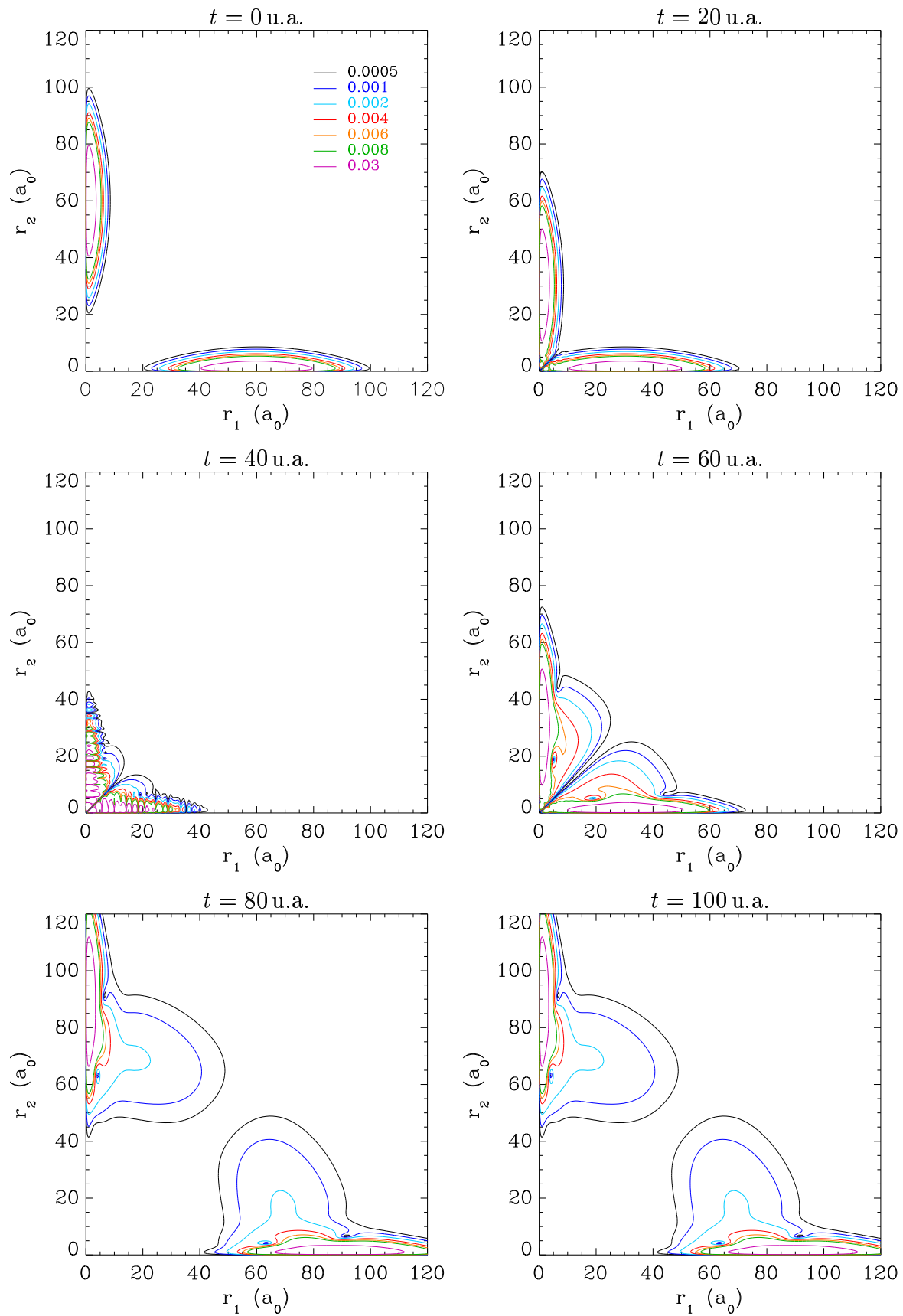


FIG. 3.8 – Module de la fonction d’onde radiale réduite $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ en fonction du temps, dans la symétrie $L = 0$, $S = 1$, pour le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (00)$.

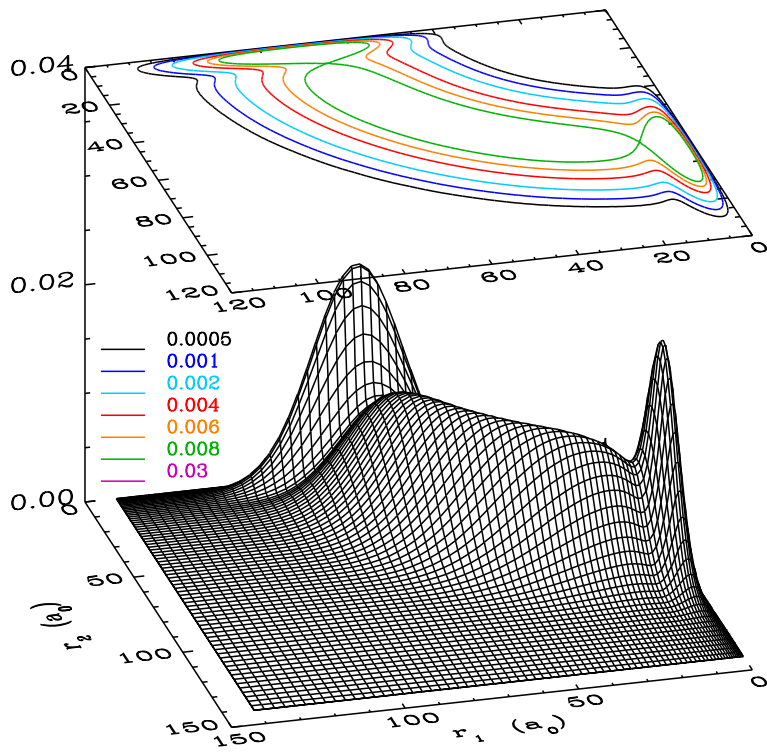


FIG. 3.9 – Module de la fonction d'onde radiale réduite $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ au temps $t = 100$ u.a., dans la symétrie $L = 0, S = 0$, pour le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (11)$.

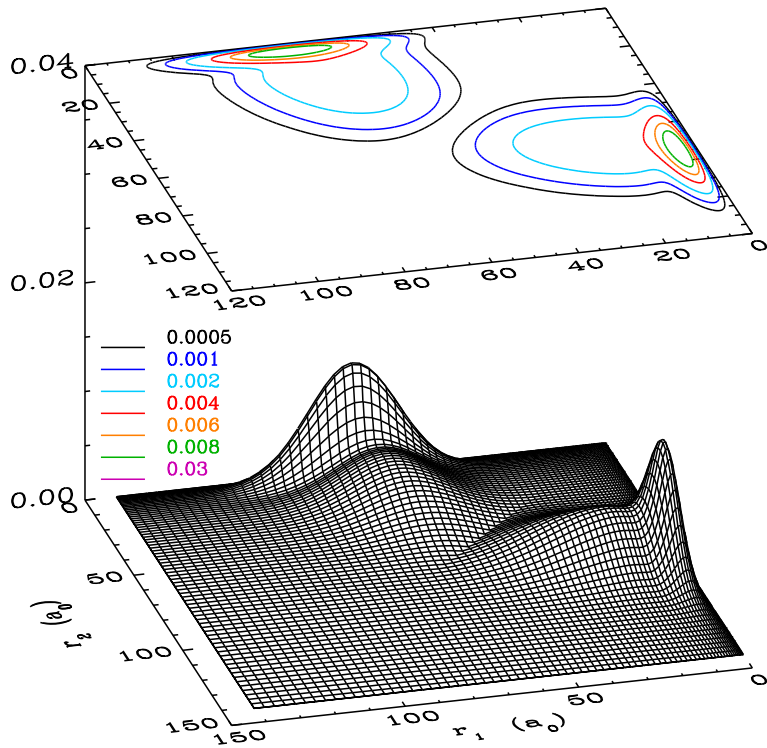


FIG. 3.10 – Module de la fonction d'onde radiale réduite $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ au temps $t = 100$ u.a., dans la symétrie $L = 0, S = 1$, pour le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (11)$.

rapport à la droite $r_1 = r_2$ pour deux canaux angulaires opposés. Ceci est illustré figure 3.12 où sont représentés les modules des fonctions radiales réduites pour différents canaux angulaires au temps $t = 100$ u.a. pour lequel la collision est terminée. Nous observons que $|\psi_{\ell_1\ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ est le symétrique par rapport à la droite $r_1 = r_2$ de $|\psi_{\ell_2\ell_1}^{LS}(r_1, r_2, t)|$. Les calculs ont été effectués pour tous les canaux angulaires $(\ell_1\ell_2)$ satisfaisant les conditions $|\ell_1 - \ell_2| \leq L \leq \ell_1 + \ell_2$ et tels que $\ell_1, \ell_2 \leq \ell_{\max} = 5$. Nous observons de nouveau que la fonction d'onde radiale est de plus en plus faible dans les canaux angulaires pour lesquels ℓ_1 ou ℓ_2 est grand.

La fonction d'onde est propagée jusqu'au temps t_∞ pour lequel la réaction est terminée, la valeur de t_∞ doit cependant être choisie avec précaution. En effet, l'espace radial a été tronqué à une distance r_{\max} finie et comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le paquet d'ondes, lorsqu'il atteint cette distance, se réfléchit sur les bords de la grille. Les composantes réfléchies viennent alors interférer avec la partie de la fonction d'onde qui n'a pas encore atteint les bords de la grille. Ce phénomène est illustré en figure 3.13 où nous présentons la fonction d'onde aux temps $t = 100, 120, 140$ et $t = 160$ u.a., dans la symétrie $L = 0, S = 0$ et pour le canal angulaire $(\ell_1\ell_2) = (00)$. Les paramètres de la grille sont les mêmes que précédemment mais la taille r_{\max} est fixée à 120 u.a., la grille contient alors 137 points. Tous les autres paramètres sont les mêmes que dans les calculs précédents. À $t = 120$ u.a., les composantes les plus rapides du paquet d'ondes correspondant à la diffusion élastique et inélastique sont réfléchies sur les bords de la grille, elles repartent ensuite dans le sens opposé. La partie du paquet d'ondes correspondant à l'ionisation est réfléchi à partir de $t = 140$ u.a., elle interfère alors avec la partie qui n'a pas encore atteint les bords de la grille. Dès que le paquet d'ondes commence à subir des réflexions, il est inutile de prolonger le calcul qui n'a plus de sens physique. Nous verrons cependant que les probabilités d'excitation et d'ionisation restent stables même après le début des réflexions et ne commencent à se détériorer que lorsque le paquet d'ondes réfléchi vient de nouveau interagir avec la cible.

Les principales techniques utilisées pour éviter ces problèmes de réflexions ont été présentées dans le premier chapitre. Elles consistent généralement à atténuer la partie du paquet d'ondes qui sort de la région d'interaction au cours de la propagation. Cependant, l'efficacité de la grille de points coulombienne permet de faire des calculs sur des distances suffisamment grandes pour effectuer l'analyse avant que la fonction d'onde n'atteigne les bords de la grille et se réfléchisse. Lors de l'étude des systèmes moléculaires, pour lesquels les processus collisionnels se déroulent sur des temps plus longs, nous verrons que l'atténuation de la fonction d'onde en bordure de grille devient indispensable. Ici, il suffit de choisir une valeur de temps t_∞ pour laquelle la réaction est terminée mais le paquet d'ondes n'a pas encore atteint la distance r_{\max} . En pratique, t_∞ correspond au temps de propagation pour lequel les résultats ont convergé. C'est alors le paramètre r_{\max} qui est ajusté pour permettre la convergence avant que le paquet d'ondes n'ait atteint les bords de la grille.

3.2.4 Analyse du paquet d'ondes

Nous avons noté $\bar{u}_{n\ell}(r)$ les vecteurs propres des hamiltoniens monoélectroniques h_ℓ obtenus par diagonalisation numérique. Notons N le nombre de fonctions propres $\bar{u}_{n\ell}(r)$, N correspondant au nombre de points de grille pour une distance radiale maximale r_{\max} et des valeurs des paramètres \mathcal{Z}, κ fixés. Notons n_{0_ℓ} l'indice du dernier état lié pour une valeur de ℓ donnée. Les premiers vecteurs propres $\bar{u}_{n\ell}(r)$ d'énergies les plus basses

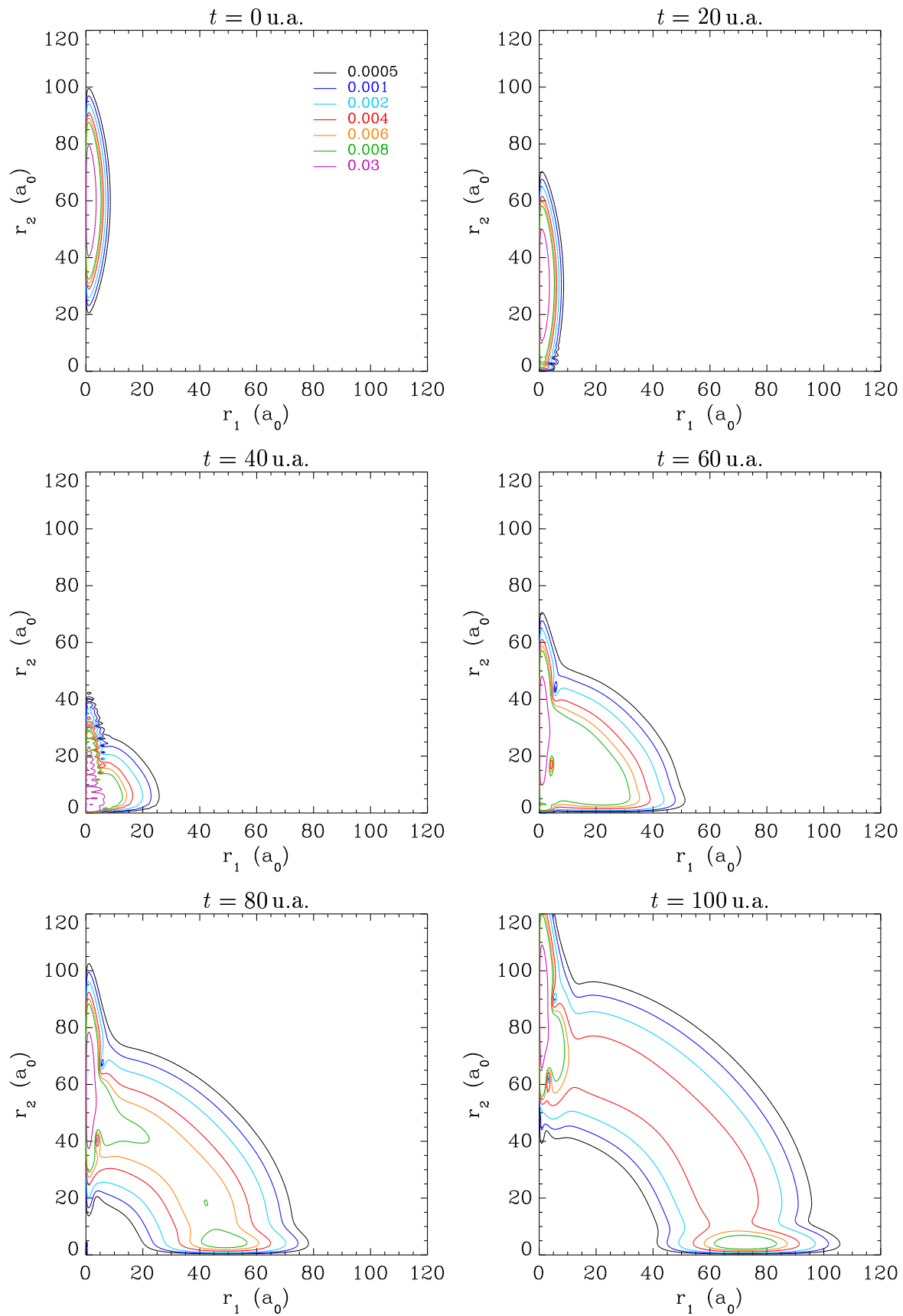


FIG. 3.11 – Module de la fonction d’onde radiale réduite $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ en fonction du temps, dans la symétrie $L = 1$, $S = 0$, pour le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (01)$.

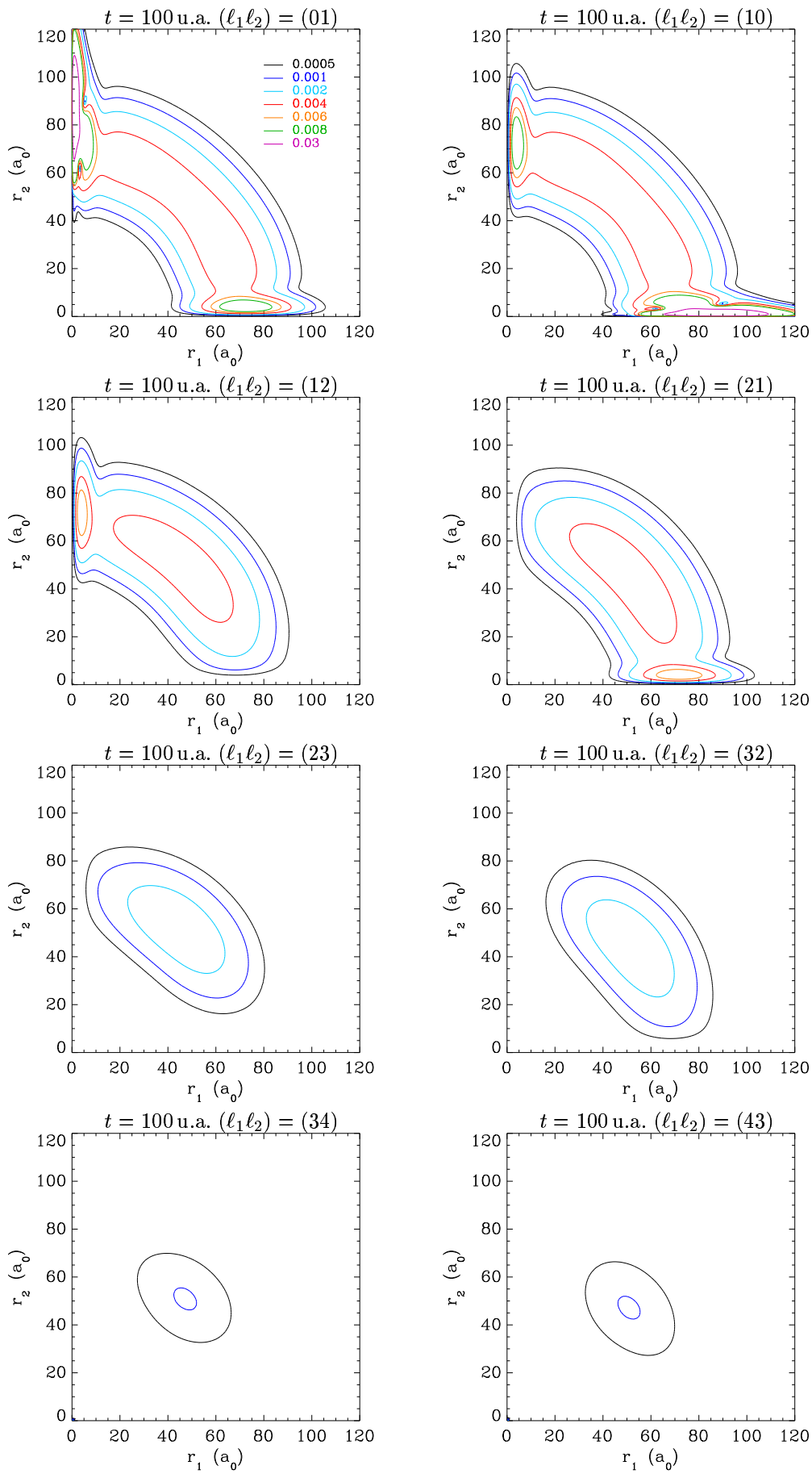


FIG. 3.12 – Module de la fonction d’onde radiale réduite $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ au temps $t = 100$ u.a., dans la symétrie $L = 1, S = 0$, et pour les canaux angulaires $(\ell_1 \ell_2) = (01), (10), (12), (21), (23), (32), (34)$ et (43) .

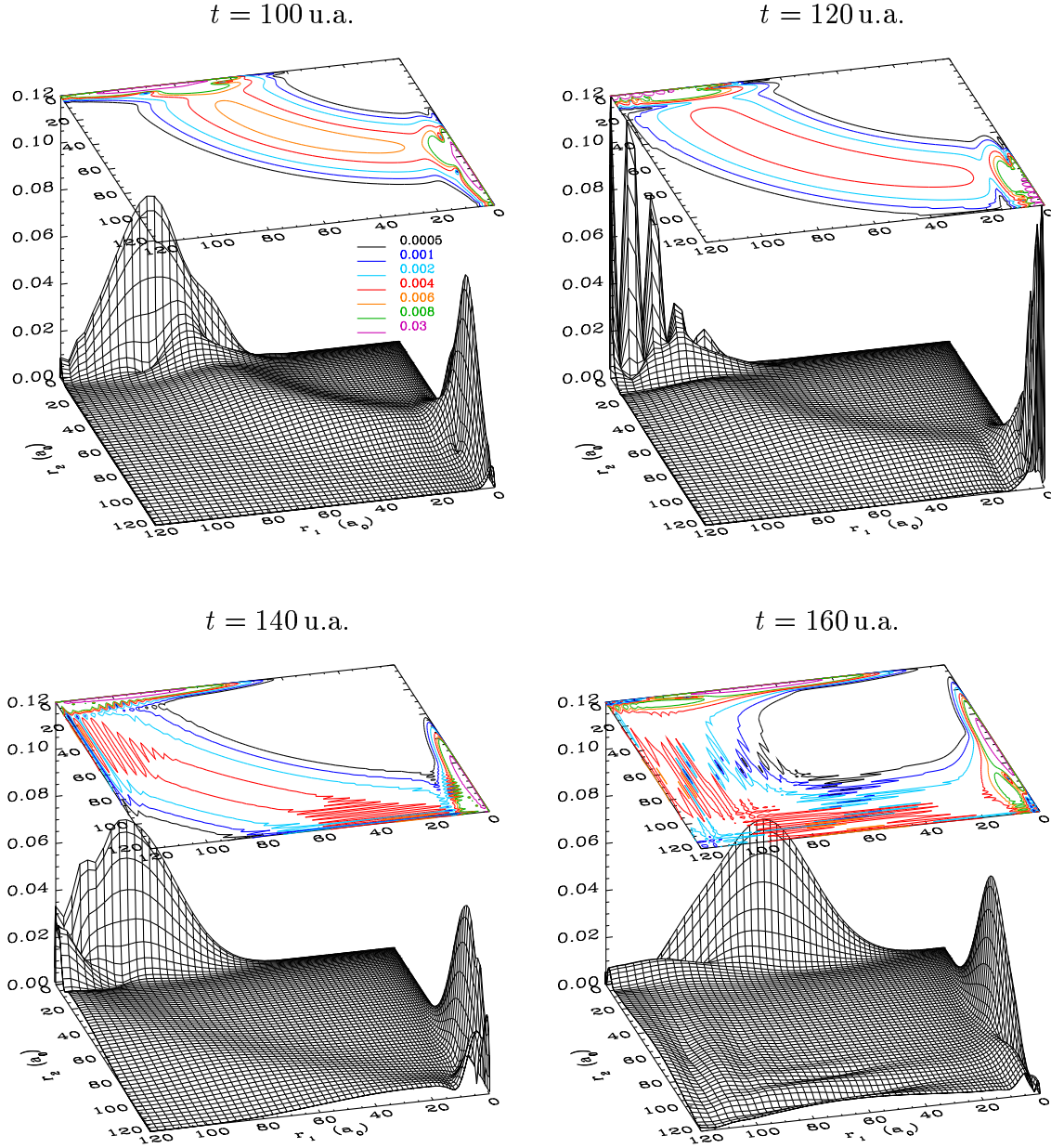


FIG. 3.13 – Module de la fonction d’onde radiale réduite $|\psi_{\ell_1 \ell_2}^{LS}(r_1, r_2, t)|$ aux temps $t = 100, 120, 140$ et 160 u.a., dans la symétrie $L = 0, S = 0$, pour le canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (00)$, réflexions en bords de grille.

correspondent aux fonctions propres radiales réduites exactes de l'hydrogène, les vecteurs propres suivants sont des pseudo-états, liés si $n \leq n_{0\ell}$ et du continuum si $n > n_{0\ell}$. Nous pouvons utiliser ces états propres pour calculer les probabilités d'excitation par la relation (3.50)

$$\mathcal{P}_{n\ell}^{\Gamma}(t) = 2 \sum_m \left[\int |\langle \bar{R}_{n\ell} Y_{\ell m} | \Psi^{LS}(t) \rangle_{\vec{r}_1}|^2 d\vec{r}_2 - \sum_{\substack{n'\ell'm' \\ n' \leq n_{0\ell'}}} |\langle \bar{R}_{n\ell} Y_{\ell m} \bar{R}_{n'\ell'} Y_{\ell' m'} | \Psi^{LS}(t) \rangle_{\vec{r}_1 \vec{r}_2}|^2 \right] \quad (3.94)$$

où nous avons noté $\bar{R}_{n\ell}(r) = \bar{u}_{n\ell}(r)/r$. Le second terme devient nul pour $t = t_{\infty}$ suffisamment grand. La fonction d'onde au temps t peut être développée sur les fonctions propres des hamiltoniens monoélectroniques

$$\Psi^{LS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{\ell_1 \ell_2} \sum_{ij} \beta_{ij\ell_1 \ell_2}^{LS}(t) \frac{\bar{u}_{i\ell_1}(r_1)}{r_1} \frac{\bar{u}_{j\ell_2}(r_2)}{r_2} \mathcal{Y}_{\ell_1 \ell_2}^{L0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \quad (3.95)$$

Reportant cette forme dans l'expression des probabilités et utilisant les relations d'orthogonalité des fonctions $\bar{u}_{i\ell}(r)$ et des harmoniques sphériques, nous obtenons

$$\mathcal{P}_{n\ell}^{\Gamma}(t) = 2 \sum_m \sum_{\substack{n'\ell' \\ n' > n_{0\ell'}}} \langle \ell m \ell' m' | L0 \rangle^2 |\beta_{nn'\ell\ell'}^{LS}(t)|^2 = 2 \sum_{\substack{n'\ell' \\ n' > n_{0\ell'}}} |\beta_{nn'\ell\ell'}^{\Gamma}(t)|^2. \quad (3.96)$$

Les fonctions d'indice n' tel que $n' > n_{0\ell'}$, correspondent aux fonctions du continuum pour l'électron de coordonnée \vec{r}_2 . Nous aurions obtenu directement ce résultat en calculant la probabilité pour que l'un des électrons soit dans un état lié $\bar{R}_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\hat{r})$ avec $n \leq n_{0\ell}$ tandis que l'autre est dans un état $\bar{R}_{n'\ell'}(r)Y_{\ell' m'}(\hat{r})$ du continuum avec $n' > n_{0\ell'}$, puis en sommant sur tous les états du continuum.

Pour une valeur de N suffisamment grande, nous pouvons espérer obtenir un nombre de fonctions du continuum suffisant pour décrire correctement un électron libre dans le champ du noyau d'hydrogène. La probabilité d'ionisation peut alors être calculée par la relation

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}^{\Gamma}(t) = \sum_{mm'} \sum_{\substack{n\ell \\ n > n_{0\ell}}} \sum_{\substack{n'\ell' \\ n' > n_{0\ell'}}} |\langle \bar{R}_{n\ell} Y_{\ell m} \bar{R}_{n'\ell'} Y_{\ell' m'} | \Psi^{LS}(t) \rangle|^2 \quad (3.97)$$

$$= \sum_{\substack{n\ell \\ n > n_{0\ell}}} \sum_{\substack{n'\ell' \\ n' > n_{0\ell'}}} |\beta_{nn'\ell\ell'}^{LS}(t)|^2 \quad (3.98)$$

qui correspond à la probabilité d'avoir les deux électrons dans des états du continuum. Cette relation est équivalente à un calcul du type

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{ion}}^{\Gamma}(t) &= 1 - \sum_{\substack{n\ell m \\ n \leq n_{0\ell}}} 2 \int |\langle \bar{R}_{n\ell} Y_{\ell m} | \Psi^{LS}(t) \rangle_{\vec{r}_1}|^2 d\vec{r}_2 \\ &+ \sum_{\substack{n\ell m \\ n \leq n_{0\ell}}} \sum_{\substack{n'\ell' m' \\ n' \leq n_{0\ell'}}} |\langle \bar{R}_{n\ell} Y_{\ell m} \bar{R}_{n'\ell'} Y_{\ell' m'} | \Psi^{LS}(t) \rangle_{\vec{r}_1 \vec{r}_2}|^2. \end{aligned} \quad (3.99)$$

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à cette probabilité d'ionisation pour le modèle de l'onde s (Temkin 1962, Poet 1978, 1980, 1981). Ce modèle correspond au cas $L = 0$ et au seul canal angulaire $(\ell_1 \ell_2) = (00)$, les deux électrons sont restreints à des états sphériques et toutes les corrélations angulaires sont éliminées. Le système modèle ainsi défini a été étudié par de nombreux auteurs, par des méthodes indépendantes du temps (voir par exemple Le Dourneuf *et al.* 1990, Watanabe *et al.* 1993, Bray et Stelbovics 1994) et dépendantes du temps (Bottcher 1981, Ihra *et al.* 1995, Pindzola et Schultz 1996), il permet d'effectuer les premiers tests de la méthode. Pour des paramètres de grille $\mathcal{Z} = 60$, $\kappa = 2$ u.a. et $r_{\max} = 102 a_0$, soit une grille de 100 points, un pas de propagation temporelle $\Delta t = 0.02$ u.a. et des paramètres de gaussienne valant $r_0 = 50 a_0$ et $\Delta_r = 12 a_0$, la section efficace d'ionisation donnée par la relation (3.49) se stabilise à $\sigma_{\text{ion}}^{LS=00} = 1.94 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ pour une énergie collisionnelle de 30 eV. Cette valeur est en bon accord avec celles de Pindzola et Schultz (1996) et Bray et Stelbovics (1994), respectivement $1.93 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ et $2.01 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Nous pouvons également obtenir des résultats relativement satisfaisants dans la symétrie triplet ainsi que pour d'autres valeurs de l'énergie collisionnelle. Cependant les tests de convergence de la section efficace d'ionisation en fonction de la distance r_{\max} s'avèrent mauvais. La figure 3.14 présente les résultats obtenus pour les paramètres de grille précédents en fonction du nombre de points N de la grille. Lorsque N augmente, les paramètres \mathcal{Z} et κ étant fixés, la taille r_{\max} de la grille augmente. Pour N compris entre 100 et 180 points, r_{\max} augmente de 100 à 220 a_0 . Les résultats sont clairement instables en fonction de r_{\max} . Les chutes brutales lors de certains passages de N à $N + 1$ points correspondent exactement au passage d'un pseudo-état du continuum dans le spectre des énergies liées. Lorsque N passe de 101 à 102 par exemple, le nombre d'états d'énergie négative calculés par diagonalisation de l'hamiltonien sur la grille passe de 8 à 9. Ces pseudo-états liés ne sont pas physiques, ils contiennent une composante sur les états liés exacts ainsi qu'une composante sur les états du continuum de l'hydrogène. Seuls les premiers pseudo-états de basse énergie représentent les états physiques exacts de l'hydrogène. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le nombre d'états exacts augmente avec la taille de la grille.

Ainsi le calcul proposé ci-dessus, utilisant la projection de la fonction d'onde sur les pseudo-états obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien radial sur la grille, permet uniquement d'obtenir les sections efficaces d'excitation des états les plus bas en énergie mais ne peut pas donner de bons résultats pour les sections efficaces d'ionisation.

Nous avons alors préféré calculer les probabilités d'excitation par projection sur les états propres exacts de l'hydrogène, connus analytiquement, dont les fonctions radiales réduites sont données par

$$u_{n\ell}(r) = r R_{n\ell}(r) = - \left(\left(\frac{2}{n} \right)^3 \frac{(n - \ell - 1)!}{2n(n + \ell)!^3} \right) e^{-\frac{r}{n}} r^{\ell+1} L_{n+1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{n} \right) \quad (3.100)$$

où les $L_{n+1}^{2\ell+1}$ sont des polynômes de Laguerre généralisés définis comme en (2.35). Les probabilités d'excitation sont données par la relation (3.50). En y reportant la forme (3.55) de la fonction d'onde nous obtenons

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{n\ell}^{\Gamma}(t) &= 2 \sum_{\ell_2} \sum_{ii'j} \alpha_{ij\ell\ell_2}^{LS}(t) \alpha_{i'j\ell\ell_2}^{LS*}(t) u_{n\ell}^i u_{n\ell_2}^{i'} \\ &\quad - \sum_{n'\ell'} \sum_{ij} \sum_{i'j'} \alpha_{ij\ell\ell'}^{LS}(t) \alpha_{i'j'\ell\ell'}^{LS*}(t) u_{n\ell}^i u_{n\ell}^{i'} u_{n'\ell'}^j u_{n'\ell'}^{j'} \end{aligned} \quad (3.101)$$

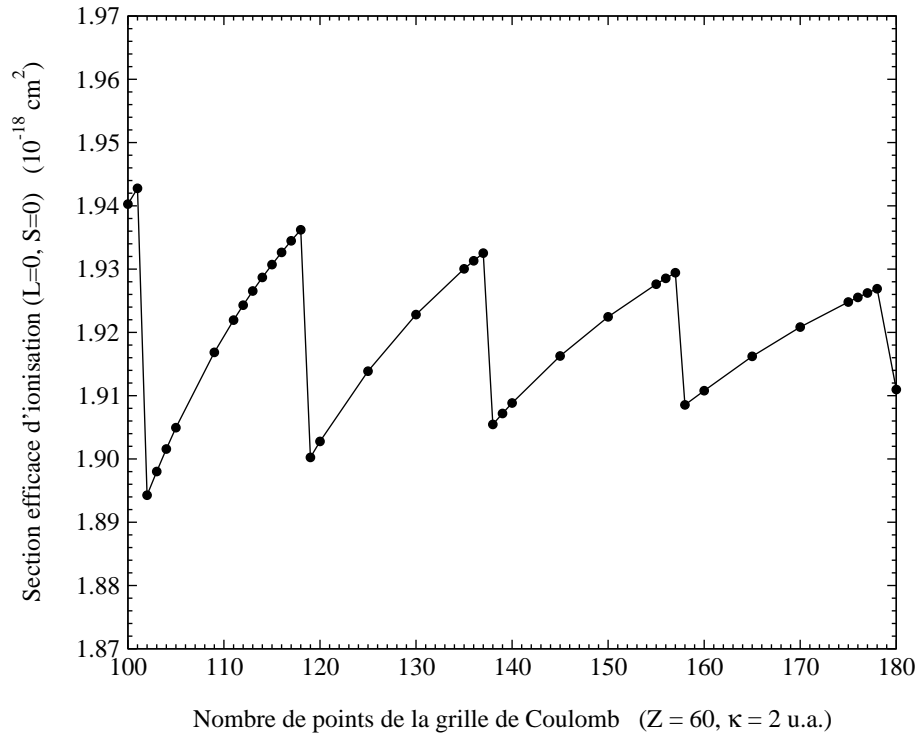


FIG. 3.14 – Section efficace d'ionisation en fonction du nombre de points de grille, dans le modèle de l'onde s ($L = \ell_1 = \ell_2 = 0$), dans la symétrie $S = 0$, pour $E_0 = 30 \text{ eV}$. La section efficace est calculée par projection de la fonction d'onde sur les pseudo-états du système. Les autres paramètres du calcul sont donnés dans le texte.

où nous avons noté $u_{n\ell}^i$ la composante de la fonction radiale réduite exacte $u_{n\ell}(r)$ sur la fonction de base $\varphi_i(r)$

$$u_{n\ell}^i = \sqrt{\omega_i} u_{n\ell}(r_i). \quad (3.102)$$

La probabilité d'ionisation a ensuite été calculée selon la relation

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}^\Gamma = 1 - \sum_{n\ell} \mathcal{P}_{n\ell}^\Gamma. \quad (3.103)$$

Pour cette méthode de calcul, lorsque le nombre de points de grille augmente, pour \mathcal{Z} et κ fixés, les probabilités et sections efficaces obtenues se stabilisent sans présenter les oscillations vues en figure 3.14.

Ces difficultés associées à l'utilisation d'une représentation sur une base de pseudo-états ont été présentées par Gallaher (1974), qui calcule les sections efficaces d'ionisation en effectuant la correction

$$\sigma_{\text{ion}} = \sum_{\bar{n}} \left(1 - \sum_n |\langle n | \bar{n} \rangle|^2 \right) \sigma_{\bar{n}} \quad (3.104)$$

où n et \bar{n} dénotent respectivement les états exacts et les pseudo-états et où $\sigma_{\bar{n}}$ désigne la section efficace d'excitation vers le pseudo-état \bar{n} . Le calcul que nous proposons consiste finalement à effectuer le même type de correction mais sur la fonction d'onde plutôt que sur les sections efficaces.

3.3 Résultats

3.3.1 Programmation, paramètres et temps de calculs

Une chaîne de programmes a été développée pour la mise en œuvre informatique de la méthode. L'organisation des routines suit la structure générale simple des méthodes dépendantes du temps : construction de la représentation spatiale, construction de la fonction d'onde initiale puis propagation selon l'équation de Schrödinger. L'analyse est réalisée à différentes étapes temporelles afin de tester la convergence des résultats avec le temps de propagation. Les calculs sont effectués séparément pour chaque symétrie L, S et pour une valeur fixée de l'énergie collisionnelle moyenne.

La construction de la grille coulombienne à une dimension est effectuée comme dans le premier chapitre. Les zéros de la fonction de référence coulombienne, définissant les points de grille, sont calculés par un algorithme de type Newton-Raphson où les valeurs des fonctions coulombiennes sont évaluées par la routine `COULFG` de Barnett (1982). Les hamiltoniens monoélectroniques sont construits et diagonalisés sur la base radiale pour toutes les ondes partielles ℓ retenues dans le calcul. Les matrices associées à l'opérateur $1/r_{12}$ dans la base des canaux angulaires sont construites et diagonalisées pour chaque point (r_1, r_2) de la grille radiale. Les vecteurs propres de ces différents opérateurs sont stockés pour l'utilisation ultérieure dans les transformations de bases nécessaires à la propagation temporelle. L'espace disque requis pour ce stockage est relativement important pour les calculs nécessitant un grand nombre de canaux angulaires. Typiquement, pour le plus grand nombre de points de grille N et de canaux angulaires N_a utilisés dans nos

calculs (243 points de grille pour 30 canaux angulaires), le stockage des vecteurs propres de $1/r_{12}$ nécessite à lui seul 405 Mo d'espace disque ($N^2 \times N_a^2$ éléments réels double précision), l'espace requis pour la totalité des stockages étant d'environ 600 Mo.

Le paquet d'ondes initial est construit selon (3.67, 3.68), l'état 1s de la cible est celui obtenu par diagonalisation de l'hamiltonien radial monoélectronique correspondant. Pour les valeurs de r_{\max} choisies, cet état est exact sur la grille radiale.

La propagation est ensuite effectuée selon l'algorithme *Split-Operator*. Les probabilités sont évaluées au cours de la propagation pour des intervalles de temps fixés, multiples du pas Δt de propagation. Les relations (3.101) sont écrites sous forme matricielle afin de minimiser le nombre de boucles sur les indices.

Les diagonalisations initiales, ainsi que les produits matriciels requis dans l'application des différents opérateurs d'évolution, sont effectués par les routines de la bibliothèque scientifique LAPACK (*Linear Algebra Package*¹), permettant de résoudre les problèmes les plus courants de l'algèbre linéaire numérique. Ces routines font elles-mêmes appel aux sous-routines de la bibliothèque BLAS (*Basic Linear Algebra Sub-programs*) pour toutes les opérations de type vecteur-vecteur, vecteur-matrice, matrice-matrice. L'étape de diagonalisation initiale est très peu coûteuse en temps de calcul puisqu'elle nécessite de diagonaliser, un grand nombre de fois, des matrices de petites dimensions (inférieures à 250×250 pour les matrices radiales et à 30×30 pour les matrices angulaires). La quasi-totalité, soit environ 99%, du temps de calcul est consommée lors de la propagation temporelle, nécessitant la réalisation d'un très grand nombre de produits matriciels pour les transformations de base. Le temps de calcul nécessaire pour le produit d'une matrice (n_1, n_2) par un vecteur de n_2 éléments est proportionnel au nombre de multiplications effectuées soit $n_1 n_2$. Pour l'algorithme de propagation choisi, le temps de calcul total varie comme $N_a N^2 (2N + N_a) N_{\Delta t} \approx N_a N^3 N_{\Delta t}$ où $N_{\Delta t}$ est le nombre de pas de propagation temporelle.

Nous présentons en figure 3.15 les probabilités d'excitation vers les états 1s, 2s et 2p et la probabilité d'ionisation en fonction du temps, dans la symétrie $L = 0, S = 0$, pour une énergie collisionnelle moyenne de 30 eV. Les paramètres du calcul sont ceux donnés dans les tableaux 3.1 et 3.4. Jusqu'au temps $t \approx 25$ u.a., l'électron collisionnel s'approche de l'hydrogène, le système est formé d'un électron dans le continuum et d'un électron dans l'état initial 1s de la cible. La probabilité qu'un des électrons soit dans l'état 1s vaut 1, toutes les autres probabilités sont nulles. La collision commence autour de 25 u.a., la population de l'état 1s diminue au profit de celles des états excités et de la probabilité d'ionisation. Toutes les probabilités se stabilisent à partir du temps $t \approx 60$ u.a. pour lequel la collision est terminée, le paquet d'ondes s'éloigne de la cible. Ce sont ces valeurs stabilisées que nous utilisons pour déterminer les sections efficaces. Au temps $t \approx 175$ u.a., les probabilités recommencent à évoluer, cet effet est lié aux réflexions du paquet d'ondes sur les bords de la grille : le temps $t \approx 175$ u.a. correspond au moment où la partie du paquet d'ondes qui s'est réfléchi sur les bords de la grille entre de nouveau en interaction avec la cible atomique. Ceci n'a bien sûr pas de sens physique et en pratique le calcul peut être arrêté bien avant, lorsque les valeurs des probabilités sont stables soit ici autour de $t = 90$ u.a. De façon générale l'allure des probabilités est toujours plus ou moins semblable dans les différentes symétries L, S et pour les autres énergies collisionnelles. Le comportement peut varier au moment de la collision, en particulier les probabilités d'excitation présentent parfois d'importants pics signalant l'instant de la collision, mais les résultats se stabilisent ensuite de la même façon qu'en figure 3.15. Lorsque la taille r_{\max}

¹<http://www.netlib.org>

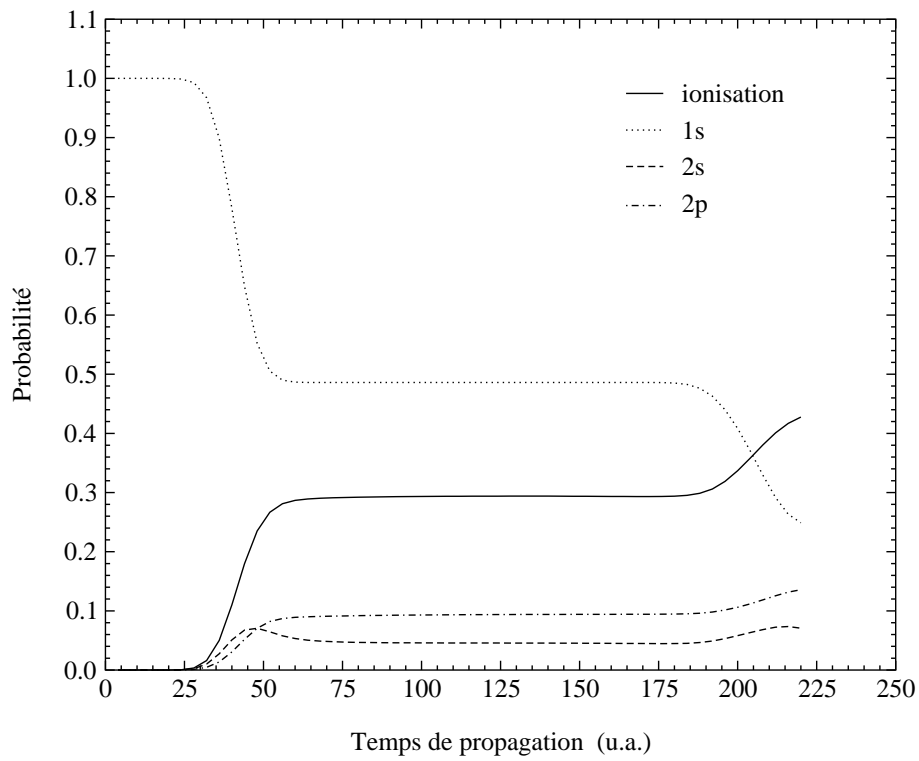


FIG. 3.15 – Probabilités d’excitation vers les états 1s, 2s, 2p et probabilité d’ionisation au cours du temps dans la symétrie $L = 0, S = 0$, pour une énergie collisionnelle moyenne de 30 eV. Les paramètres du calculs sont ceux des tableaux 3.1 et 3.4.

de la grille augmente, la plage de stabilité augmente puisque le paquet d’ondes met plus de temps à atteindre les bords de la grille. Nous choisissons des valeurs de r_{\max} qui permettent d’avoir un temps de stabilisation suffisamment long pour déterminer les probabilités avec précision. L’électron collisionnel ressent d’autant plus fortement le potentiel de la cible que son énergie collisionnelle diminue, à faible énergie collisionnelle la stabilisation est plus lente et les valeurs de r_{\max} assurant la convergence des résultats sont plus importantes. Ces valeurs de r_{\max} sont présentées dans le tableau 3.1 pour les différentes énergies étudiées. À basse énergie (15 eV), la stabilisation des probabilités est extrêmement lente, les valeurs de r_{\max} choisies permettent une convergence satisfaisante des résultats mais la précision est meilleure à plus haute énergie.

Les paramètres \mathcal{Z} et κ de la grille coulombienne sont ajustés pour chaque énergie pour obtenir des probabilités convergées. De manière générale \mathcal{Z} doit être beaucoup plus grand que dans l’étude statique présentée dans le chapitre précédent afin de bien décrire la singularité coulombienne mais également les corrélations électroniques au moment de la collision, lorsque les deux électrons sont proches du noyau d’hydrogène. Le paramètre κ doit lui aussi être suffisamment grand pour décrire correctement le paquet d’ondes à grande distance. La section efficace d’ionisation dans la symétrie $L = 0, S = 0$ est présentée en figure 3.16 pour différentes valeurs de \mathcal{Z} et pour $\kappa = 1.2$ u.a., pour une énergie collisionnelle moyenne de 40 eV, dans le modèle de l’onde s soit pour $(\ell_1 \ell_2) = (00)$. Les paramètres choisis pour la gaussienne sont $r_0 = 50 a_0$ et $\Delta r = 10 a_0$, la taille de la grille est de $100 a_0$ et le pas de propagation temporelle vaut $\Delta t = 0.02$ u.a. Il apparaît clairement que \mathcal{Z} doit être suffisamment grand pour obtenir des valeurs convergées des sections efficaces. Les variations des résultats en fonction de κ sont nettement moins importantes. En dehors

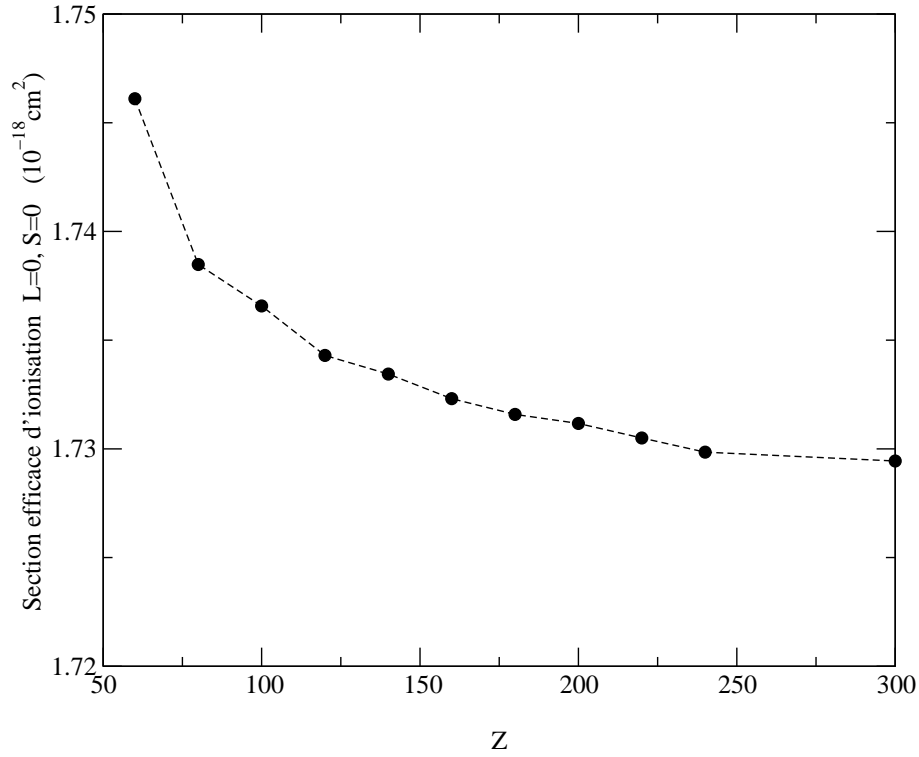
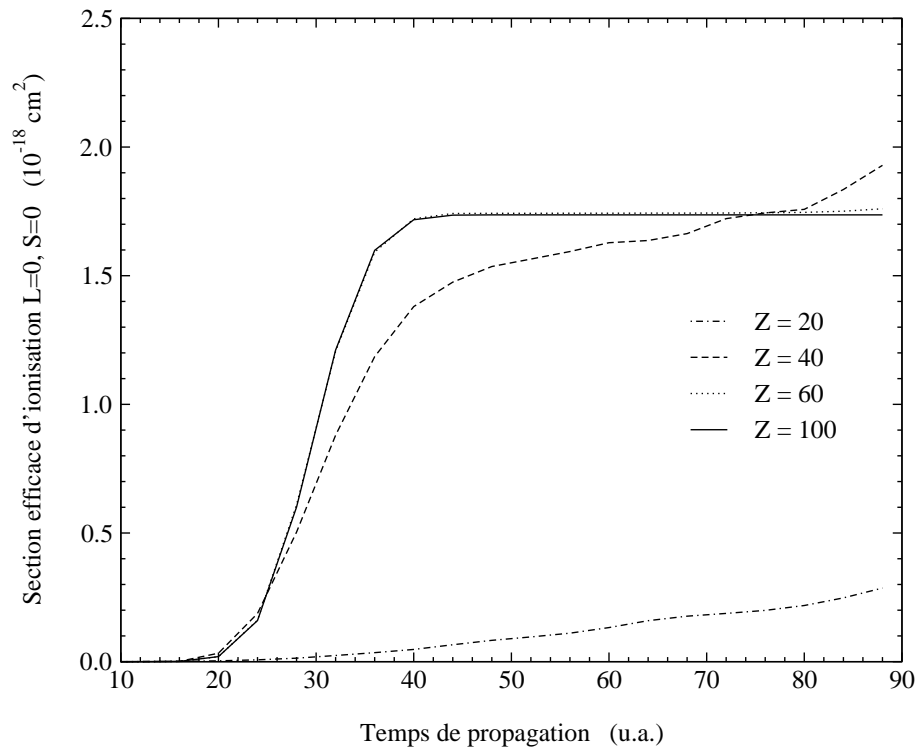


FIG. 3.16 – Section efficace d'ionisation en fonction de Z dans la symétrie $L = 0, S = 0$, dans le modèle de l'onde s ($L = \ell_1 = \ell_2 = 0$), pour une énergie collisionnelle de 40 eV. Les valeurs des autres paramètres sont $\kappa = 1.2 \text{ u.a.}$, $r_{\max} = 100 a_0$, $r_0 = 50 a_0$, $\Delta r = 10 a_0$, $\Delta t = 0.02 \text{ u.a.}$

de l'intervalle $0.01 < \kappa r < 1000$, la routine `COULFG` ne nous assure plus de donner des valeurs correctes des fonctions de Coulomb, la détermination des positions des points de la grille devient difficile. Nous nous limitons donc à des valeurs de κ telles que le premier noeud de la fonction coulombienne se trouve dans cet intervalle. Ainsi pour $Z = 180$, les autres paramètres étant les mêmes que ceux utilisés précédemment dans l'étude en fonction de Z , les résultats restent stables sur l'intervalle $1.0 < \kappa < 5.0$ u.a. En dessous de cet intervalle, l'évaluation de la position du premier point de grille devient difficile. Pour $\kappa = 5$ u.a., la grille de $100 a_0$ contient 209 points, nous n'étendons pas les tests au-delà puisque la valeur de κ est choisie la plus petite possible afin de minimiser le nombre de points de grille. Une fois ces tests effectués et les paramètres de grille choisis, nous vérifions que les résultats obtenus dans le cas où plusieurs canaux angulaires ($\ell_1 \ell_2$) sont pris en compte sont toujours convergés lorsque Z et κ varient. Le même type d'étude a été effectué pour les énergies collisionnelles 15 et 30 eV, nous vérifions également que les paramètres choisis dans la symétrie $L = 0, S = 0$ restent valables dans les autres symétries L, S , les paramètres de grille sont ensuite interpolés pour les autres valeurs d'énergie collisionnelle. Nous présentons les valeurs de Z et κ utilisées dans nos calculs dans le tableau 3.1, où nous reportons également les tailles des différentes grilles r_{\max} , le nombre de points dans différents intervalles et les valeurs des pas Δ de la grille à proximité et à grande distance de l'origine. Le dernier point de grille est le plus proche de r_{\max} obtenu pour les paramètres Z et κ fixés. À haute énergie collisionnelle, l'électron pénètre plus fortement dans la cible et la valeur de Z doit être grande pour décrire correctement la fonction d'onde dans la région proche de l'origine. Lorsque l'énergie diminue, la description de cette région de l'espace devient moins critique et Z peut être choisi plus faible. À l'inverse, lorsque l'énergie diminue, l'électron collisionnel ressent le potentiel de l'hydrogène à plus longue distance, il faut augmenter la valeur de κ pour mieux décrire les grandes distances. Le nombre de points par oscillation de la fonction d'onde à grande distance, $\lambda_0/\Delta_{\text{ext}}$ avec $\lambda_0 = 2\pi/k_0$, peut être calculé à chaque énergie à l'aide des valeurs du tableau 3.1. En moyenne 3 à 4 points par longueur d'onde λ_0 sont nécessaires pour obtenir des résultats convergés. Les grilles présentées dans le tableau 3.1 permettent d'obtenir les états exacts de l'hydrogène $n \leq 4$ à 40 eV et $n \leq 8$ à 15 eV.

Les calculs sont réalisés pour toutes les valeurs de $L \leq L_{\max}$ pour lesquelles la contribution à la section efficace totale d'ionisation est supérieure à $0.005 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Notons que ceci ne prend pas en compte les convergences individuelles des sections efficaces d'excitation en fonction de L_{\max} . La valeur de L_{\max} augmente avec l'énergie collisionnelle et est reportée dans le tableau 3.4. Le nombre de canaux angulaires ($\ell_1 \ell_2$) participant à la réaction est bien sûr tronqué aux canaux dont la contribution est significative. Pour une valeur de L fixée, ℓ_1 et ℓ_2 doivent satisfaire la relation $|\ell_1 - \ell_2| \leq L \leq \ell_1 + \ell_2$, d'autre part l'hydrogène étant dans l'état initial $1s$, la conservation de la parité impose $(-1)^\Pi = (-1)^{\ell_1 + \ell_2} = (-1)^L$. Une rapide étude de convergence nous permet de fixer la valeur maximale ℓ_{\max} prise par ℓ_1 et ℓ_2 . Dans le tableau 3.2, nous donnons les valeurs de la section efficace d'ionisation dans les symétries $L = 0, S = 0$ (1S) et $L = 1, S = 0$ ($^1P^o$) en fonction du nombre de canaux angulaires inclus dans le calcul. Nous choisissons la plus petite valeur de ℓ_{\max} permettant d'obtenir une convergence des sections efficaces à $0.005 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ près. Les valeurs de ℓ_{\max} retenues pour les différents L sont données dans le tableau 3.3. Pour les valeurs de L telles que $L \geq 3$, $\ell_{\max} = L + 2$ est suffisant. Pour $L < 7$ nous retenons tous les canaux angulaires ($\ell_1 \ell_2$) satisfaisant les relations précédentes et tels que $0 \leq \ell_i \leq \ell_{\max}$. Pour $L > 7$ nous pouvons ajouter la restriction $\ell_1 + \ell_2 \leq L + 3$, sans perturber les résultats sur les sections efficaces d'ionisation. Finalement le nombre

E_0 (eV)	\mathcal{Z}	κ (u.a.)	r_{\max} (a_0)	[0,5]	[0,50]	[50,100]	[100, r_{\max}]	Total	Δ_1 (a_0)	Δ_{ext} (a_0)
15	100	1.8	320	20	71	39	146	256	0.043	1.598
17.6	110	1.8	250	21	73	40	104	217	0.039	1.543
20	120	1.7	220	22	75	40	82	197	0.034	1.568
24	130	1.7	200	22	78	41	69	188	0.033	1.525
27	150	1.5	160	24	83	39	42	164	0.029	1.531
30	150	1.5	120	24	82	40	15	137	0.029	1.419
34	160	1.4	132	25	84	40	8	110	0.027	1.398
40	180	1.2	100	26	86	39	1	129	0.024	1.370

TAB. 3.1 – Paramètres \mathcal{Z} , κ et taille r_{\max} des grilles, nombre de points dans les intervalles $[a,b]$, nombre total de points et valeur des premiers et derniers pas Δ des grilles en fonction de l'énergie collisionnelle. Δ_1 est le premier pas entre deux points de grille et Δ_{ext} est une moyenne sur les dix derniers pas de la grille.

de canaux angulaires retenus pour chaque valeur de L est donné dans le tableau 3.3.

Les paramètres Δ_r et r_0 choisis pour la gaussienne décrivant l'électron collisionnel au temps $t = 0$, sont donnés dans le tableau 3.4. La convergence de la section efficace d'ionisation en fonction de la largeur du paquet d'ondes est représentée en figure 3.17, pour une énergie collisionnelle de 40 eV et dans la symétrie $L = 0$, $S = 0$. Le paquet d'ondes doit être le plus large possible spatialement, afin d'obtenir une distribution suffisamment fine en énergie. Dans nos calculs, pour $E_0 > 15$ eV, la largeur du paquet d'ondes gaussien est choisie de telle sorte que

$$\frac{\Delta_k}{k_0} \leq 0.06 \quad \text{soit} \quad \Delta_r \geq \frac{1}{0.06k_0}, \quad (3.105)$$

ce qui correspond à une largeur $\Delta_r = 10 a_0$ dans le cas présenté en figure 3.17. Les largeurs énergétiques correspondantes sont présentées dans le tableau 3.4. Notons qu'à $E_0 = 15$ eV, cette relation n'est plus suffisante pour obtenir des résultats convergés et nous avons dû augmenter la largeur initiale du paquet d'ondes à $\Delta_r = 30 a_0$. Les calculs à cette énergie, proche du seuil d'ionisation, sont très difficiles à réaliser et très coûteux en temps CPU². La position initiale r_0 doit être d'autant plus grande que le paquet d'ondes est spatialement étendu, nous choisissons r_0 de façon à avoir

$$|g(r_c)|^2 \leq \epsilon \quad (3.106)$$

où le point r_c correspond à la distance d'approche minimale classique

$$r_c = \left(\frac{\ell_{\max}(\ell_{\max} + 1)}{2E_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.107)$$

Les résultats sont convergés pour $\epsilon = 10^{-6}$ u.a. La valeur choisie pour r_0 change avec ℓ_{\max} , la valeur présentée dans le tableau 3.4 est celle correspondant à $L = 0$ soit $\ell_{\max} = 4$. Notons que la recherche de convergence en fonction de r_{\max} démarre au minimum à $r_{\max} = 2r_0$ afin de décrire correctement la partie significative du paquet d'ondes gaussien au temps initial.

²Central Processing Unit

symétrie 1S

ℓ_{\max}	couples ($\ell_1\ell_2$)	$\sigma_{\text{ion}}^{L=0S=0}$ (10^{-18} cm 2)
0	ss	1.731
1	ss+pp	2.308
2	ss+pp+dd	2.448
3	ss+pp+dd+ff	2.451
4	ss+pp+dd+ff+gg	2.440
5	ss+pp+dd+ff+gg+hh	2.437

symétrie $^1P^o$

ℓ_{\max}	couples ($\ell_1\ell_2$)	$\sigma_{\text{ion}}^{L=1S=0}$ (10^{-18} cm 2)
1	sp	4.263
2	sp+pd	4.428
3	sp+pd+df	4.557
4	sp+pd+df+fg	4.514
5	sp+pd+df+fg+gh	4.500
6	sp+pd+df+fg+gh+hi	4.496

TAB. 3.2 – Sections efficaces d’ionisation dans les symétries $L = 0, S = 0$ et $L = 1, S = 0$ en fonction des canaux angulaires ($\ell_1\ell_2$) inclus dans le calcul, pour une énergie collisionnelle de 40 eV. Les paramètres de grille sont $\mathcal{Z} = 180$ et $\kappa = 1.2$ u.a., la grille s’étend sur $140 a_0$ et les paramètres de la gaussienne sont $r_0 = 70 a_0$ et $\Delta_r = 10 a_0$. Dans le cas de la symétrie $^1P^o$, nous ne reportons que la moitié des canaux angulaires, l’autre moitié correspond aux canaux symétriques ($\ell_2\ell_1$).

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
ℓ_{\max}	4	5	5	5	6	7	8	9	10
N_a	5	10	13	14	19	24	30	16	18

TAB. 3.3 – Valeurs de ℓ_{\max} et nombre N_a de canaux ($\ell_1\ell_2$) nécessaires pour obtenir des résultats convergés. La façon de sélectionner les canaux angulaires est donnée dans le texte. Pour $L \geq 8$, lorsque L augmente de un, le nombre de canaux angulaires augmente de deux.

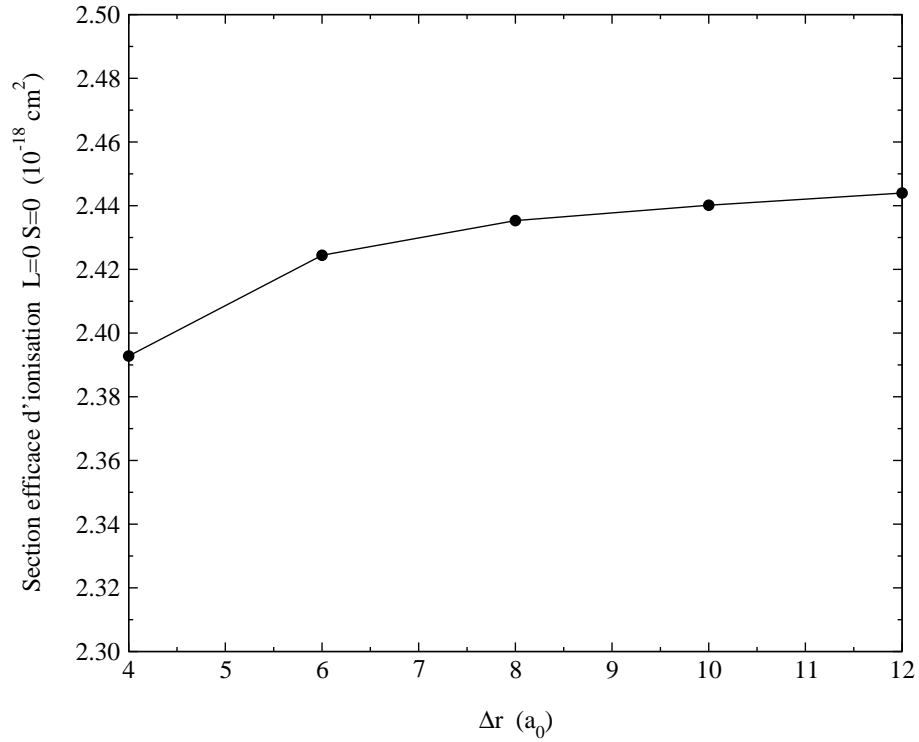


FIG. 3.17 – Section efficace d'ionisation en fonction de Δ_r dans la symétrie $L = 0, S = 0$, pour $\ell_{\max} = 4$, pour une énergie collisionnelle de 40 eV. Les valeurs des autres paramètres sont $\mathcal{Z} = 180$, $\kappa = 1.2 \text{ u.a.}$ et $r_{\max} = 140 a_0$ pour la grille, $r_0 = 70 a_0$ pour la position moyenne initiale de la gaussienne.

E_0 (eV)	r_{\max} (a ₀)	L_{\max}	Δ_r (a ₀)	r_0 (a ₀)	$\Delta_{E^{\text{coll}}}$ (eV)	τ (u.a.)	$N_{\Delta t}$
15	320	6	30	160	0.035	460	13040
17.6	250	8	15	75	0.075	288	5120
20	220	9	14	70	0.087	244	4520
24	200	12	13	65	0.102	200	3760
27	160	13	12	60	0.108	160	3040
30	120	15	12	60	0.124	124	2680
34	110	17	11	55	0.144	108	2360
40	100	19	10	50	0.171	92	2080

TAB. 3.4 – Paramètres des calculs en fonction de l'énergie collisionnelle, la valeur de r_0 donnée correspond au cas $L = 0$ soit $\ell_{\max} = 4$, les valeurs des paramètres de la grille coulombienne sont données dans le tableau 3.1.

La propagation temporelle est effectuée avec deux pas en temps, $\Delta t_1 = 0.1$ u.a. relativement grand lorsque le paquet d'ondes se trouve loin de la cible et $\Delta t_2 = 0.02$ u.a. plus faible lorsque le paquet d'ondes se trouve à petite distance de la cible. À 15 eV, le premier pas en temps doit être diminué à $\Delta t_1 = 0.05$ u.a., augmentant encore la taille des calculs à cette énergie. Les changements de pas en temps sont fixés par $t_{\text{ref}} = (r_0 - \Delta_r)/k_0$, correspondant en première approximation au temps mis par la composante située en $(r_0 - \Delta_r)$ pour atteindre l'origine. Pour $t < t_{\text{ref}}/2$, le pas de propagation temporelle vaut Δt_1 , puis pendant la collision, pour $t_{\text{ref}}/2 \leq t \leq 3t_{\text{ref}}/2$ le pas est Δt_2 , puis de nouveau Δt_1 pour $t > 3t_{\text{ref}}/2$ lorsque le paquet d'ondes s'éloigne de l'origine. Ces valeurs de Δt_1 et Δt_2 permettent d'obtenir des résultats convergés pour toutes les ondes partielles L . Le temps de propagation total τ et le nombre de pas $N_{\Delta t}$ correspondant sont donnés en dernières colonnes du tableau 3.4.

Les probabilités d'ionisation sont déterminées par la relation (3.103) impliquant une sommation sur les états exacts de l'hydrogène. Dans nos calculs, la sommation est effectuée sur tous les états $n \geq 45$, bien que cette valeur peut être choisie plus faible. Quelques tests montrent qu'il suffit d'inclure les états $n \leq 20$ à 25 pour obtenir des résultats convergés, au-delà de ces valeurs les projections de la fonction d'onde sur les états exacts sont nulles.

Les calculs ont été effectués sur différents types de machine. Les premiers tests incluant peu de canaux angulaires ont été réalisés sur des stations IBM RS6000. La quasi-totalité des résultats présentés ici a ensuite été obtenue sur les machines SUN Enterprise 6500 et SUN SUNFIRE 6800 du PCIO (Pôle de Calcul Intensif de l'Ouest, Rennes). Les résultats présentés à 15 eV ont été obtenus sur la machine IBM RS/6000 SP POWER4 de l'IDRIS (Institut du développement et des Ressources en Informatique Scientifique, Orsay). Les temps de calcul pour l'onde partielle 1S et une énergie collisionnelle de 30 eV sont présentés dans le tableau 3.5 pour ces différentes machines ainsi que pour l'IBM RS/6000 SP POWER3 de l'IDRIS. Les paramètres du calcul sont ceux des tableaux 3.1 et 3.4. Les chiffres notés entre parenthèses correspondent au gain obtenu par rapport à la ligne précédente du tableau. Notons également que les temps réels de calcul peuvent être considérablement réduits en utilisant les versions parallèles des bibliothèques scientifiques LAPACK et BLAS, sur 2 et 4 noeuds les gains en temps varient d'un facteur 2 à 3.

Bien que le nombre d'ondes partielles L nécessaires diminue lorsque l'énergie diminue,

	temps CPU	
IBM RS6000	180'	
SUN Enterprise 6500	62'	(2.9)
SUN SUNFIRE 6800	24'	(2.6)
IBM RS/6000 SP POWER3	12'	(2.0)
IBM RS/6000 SP POWER4	4.5'	(2.7)

TAB. 3.5 – Temps de calcul sur différentes machines, dans l'onde partielle 1S pour une énergie collisionnelle de 30 eV et les paramètres des tableaux 3.1 et 3.4.

les temps de calcul augmentent car le paquet d'ondes doit être propagé sur des grilles beaucoup plus étendues et doit être lancé à des distances r_0 plus éloignées. À énergie fixée, le temps de calcul est quasi proportionnel au nombre N_a de canaux angulaires ($\ell_1 \ell_2$), les calculs les plus coûteux correspondent aux ondes partielles $L = 6$ et $L \geq 14$ pour lesquelles le nombre de canaux angulaires est supérieur à 30. À titre d'exemple les calculs à 15 eV, tous effectués sur l'IBM RS/6000 SP POWER4 de l'IDRIS, ont pris environ 100 heures. Les calculs à 40 eV et 24 eV effectués sur le SUN Enterprise 6500 du PCIO ont pris respectivement environ 160 et 300 heures.

3.3.2 Ionisation et excitation de l'hydrogène par impact électronique

Nous présentons ici les résultats obtenus pour l'excitation et l'ionisation de l'hydrogène par impact électronique. Les sections efficaces sont comparées aux valeurs expérimentales, obtenues par des techniques de faisceaux croisés. Elles ont été mesurées par James *et al.* (1997) pour l'excitation de l'état fondamental vers l'état 2p, Mahan *et al.* (1976) pour l'excitation des niveaux $n = 3$ et Shah *et al.* pour l'ionisation (1987). Nous comparons également nos résultats à ceux obtenus par des méthodes théoriques indépendantes du temps : méthode de *Close-Coupling* standard (Callaway et Unnikrishnan 1993), *Convergent Close-Coupling* CCC (Bray et Stelbovics 1992a), méthode de la matrice R à double-continuum RM2D (Dunseath *et al.* 1996) et par la méthode dépendante du temps de Pindzola et Schultz (1996) : *Time-Dependent Close-Coupling* TDCC.

Callaway et Unnikrishnan (1993) calculent les sections efficaces d'excitation à l'aide d'un développement *Close-Coupling* standard du type (3.11, 3.12), donnant les équations intégro-différentielles couplées (3.15) pour la détermination de la fonction radiale collisionnelle. Les calculs reportés ici incluent 17 états pour la cible dont 7 exacts, évalués par diagonalisation de l'hamiltonien monoélectronique sur une base d'orbitales de Slater. Les équations intégro-différentielles sont résolues par différentes méthodes pour différentes gammes de valeurs du moment angulaire L .

Bray et Stelbovics (1992a) utilisent un développement *Close-Coupling* pour la détermination directe des éléments de la matrice T de transition à l'aide de l'équation de Lippmann-Schwinger. Les pseudo-états de la cible sont obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien dans une base de polynômes de Laguerre. La méthode converge avec le

nombre de pseudo-états utilisés dans le développement *Close-Coupling*. Pour le système électron-hydrogène, la convergence est testée pour 52, 70 et 80 canaux angulaires incluant des états $\ell \leq 4$. Les sections efficaces d'ionisation (Bray et Stelbovics 1992b, 1993) sont calculées à l'aide des pseudo-états du continuum et sont ensuite corrigées selon (3.104) (Gallaher 1974).

La méthode de la matrice R à double-continuum (RM2D) de Dunseath *et al.* (1996) repose sur le découpage de l'espace des configurations (r_1, r_2) de la région intérieure en domaines élémentaires sur lesquels la matrice R peut être propagée en deux dimensions. L'hamiltonien monoélectronique est diagonalisé dans la région intérieure, les vecteurs propres forment une base de pseudo-états. Des méthodes de propagation de matrice R à une dimension et de développements asymptotiques sont ensuite combinées dans la région extérieure. Les résultats présentés ici pour l'excitation et l'ionisation (Dunseath 2002, Mouret *et al.* 2002), sont obtenus avec des domaines élémentaires de $10 a_0$ et une région intérieure de $120 a_0$. Le calcul *Close-Coupling* de la région extérieure inclut 250 états et pseudo-états de moment angulaire $\ell \leq 5$, dont 45 sont d'énergie négative, les états $n \leq 6$ étant exacts. Les calculs sont effectués pour toutes les ondes partielles $L \leq 19$. Comme dans la méthode CCC, les sections efficaces d'ionisation obtenues pour le développement sur les pseudo-états sont corrigées selon la relation (3.104).

La méthode dépendante du temps de Pindzola et Schultz (1996) appliquée à l'étude de l'ionisation utilise un développement sur les harmoniques sphériques couplées du type (3.31) pour décrire la fonction d'onde. Cette forme est reportée dans l'équation de Schrödinger et conduit à un système d'équations couplées dépendantes du temps pour les fonctions radiales dans les différents canaux angulaires (*Time-Dependent Close-Coupling*). Le système est ensuite résolu utilisant un développement en série de Taylor de l'opérateur d'évolution sur les 10 à 20 premiers termes selon la valeur choisie pour le pas en temps Δt . L'application de l'hamiltonien est effectuée par une méthode de différences finies à trois points dans chaque dimension radiale, sur des grilles uniformes de 200 points s'étendant jusqu'à $40 a_0$. Le calcul des probabilité est effectué selon les equations (3.48) et (3.50) mais les probabilités d'excitation sont obtenues par projection sur les pseudo-états de grille et non sur les états exacts de l'hydrogène comme dans notre méthode. Les valeurs des sections efficaces d'ionisation sont calculées pour les ondes partielles $L = 0$ et $L = 1$. Pindzola et Robicheaux (1996) proposent une méthode hybride couplant un calcul TDCC $L \leq 4$ à une méthode de type onde-distordue pour les ondes partielles plus élevées. Le développement en série de Taylor de l'opérateur d'évolution est remplacé par une relation de type *Staggered Leapfrog* (Press *et al.* 1990, chapitre 17) équivalente à l'approche SOD pour l'évaluation de la dérivée temporelle. Les sections efficaces d'ionisation sont calculées pour les énergies collisionnelles 30, 40 et 50 eV. Dans ces méthodes, l'utilisation d'une grille uniforme, peu étendue, et d'un algorithme de propagation temporelle nécessitant un faible Δt , ne permet pas d'effectuer les calculs pour toutes les ondes partielles.

Excitation

Les résultats obtenus par la méthode dépendante du temps, pour les sections efficaces totales d'excitation vers les états $n = 2$, sont présentés en 3.18. Nous les comparons aux valeurs théoriques obtenues par les méthodes *Close-Coupling* standard et CCC (<http://atom.murdoch.edu.au/CCC-WWW/index.html>) ainsi que par la méthode RM2D. De façon générale l'accord de nos résultats avec ceux des méthodes théoriques CCC et RM2D est excellent sur toute la gamme d'énergie étudiée. Pour l'excitation vers l'état 2p,

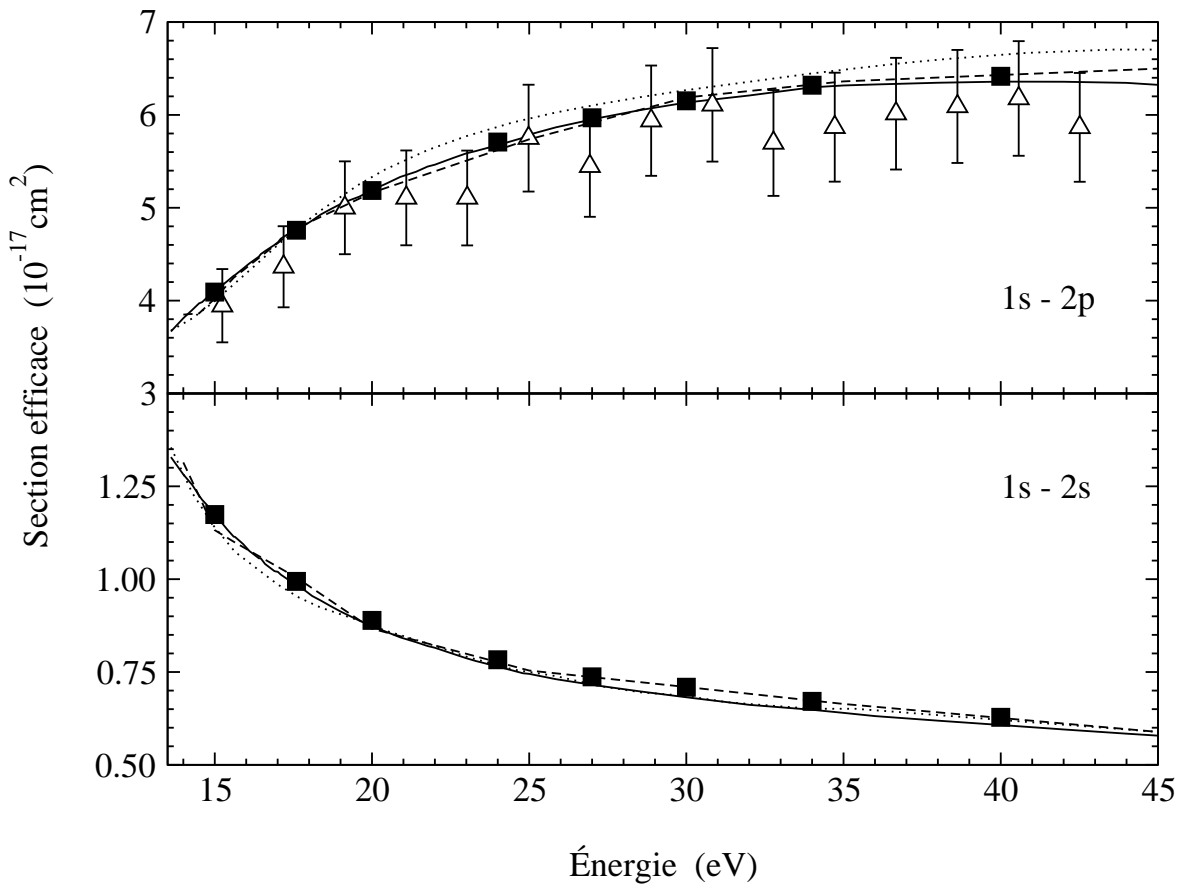


FIG. 3.18 – Sections efficaces totales d’excitation de l’état fondamental 1s de l’hydrogène vers les états $n = 2$. Résultats théoriques : ■ méthode dépendante du temps ; — méthode RM2D (Dunseath 2002) ; ... méthode *Close-Coupling* (Callaway et Unnikrishnan 1993) ; --- méthode CCC (Bray et Stelbovics 1992a). Résultats expérimentaux : Δ (James *et al.* 1997).

ces trois méthodes théoriques donnent toutes des résultats très légèrement supérieurs aux données expérimentales de James *et al.* (1997), mais restent cependant dans les incertitudes expérimentales de 10 % attribuées à l’erreur statistique, aux incertitudes sur la mesure et à la procédure de normalisation. Pour l’excitation vers l’état 2s, les résultats théoriques de la méthode *Close-Coupling* de Callaway sont en bon accord avec ceux des autres méthodes. Ils sont légèrement supérieurs aux trois autres méthodes ainsi qu’aux valeurs expérimentales pour l’excitation vers l’état 2p. Ceci peut être attribué à un nombre insuffisant de pseudo-états dans le développement *Close-Coupling*.

L’excitation vers les états $n = 3$ est présentée en figure 3.19 pour les mêmes méthodes théoriques et pour les deux séries de données expérimentales de Mahan *et al.* (1976) correspondant à deux procédures de normalisation différentes couplant deux types de mesures. La comparaison révèle les limites de la méthode *Close-Coupling* de Callaway et Unnikrishnan. L’accord de notre méthode avec les méthodes indépendantes du temps CCC et RM2D est de nouveau très bon. De petites structures associées à des pseudo-résonances apparaissent dans les résultats RM2D à basse énergie. L’accord avec les valeurs expérimentales est bon pour deux mesures dans le cas de l’excitation vers l’état 3s. Pour l’état 3p les valeurs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales données

en grisé, bien que Mahan *et al.* préconisent plutôt le second jeu de valeurs. Pour l'état 3d, les valeurs théoriques sont en-dessous des données expérimentales.

En figure 3.20, nous présentons les résultats obtenus pour l'excitation vers les états $n = 4$ par notre méthode et par les méthodes CCC et RM2D qui sont les seules valeurs disponibles pour ces transitions. L'accord entre les trois méthodes est encore une fois très bon. Comme précédemment, de petites structures dues à des pseudo-résonances apparaissent dans les calculs RM2D pour les énergies proches du seuil d'ionisation. Pour l'excitation vers le niveau 4f, nos valeurs sont inférieures d'environ 30 % à celles des deux autres méthodes à basse énergie, notons cependant que les sections efficaces sont extrêmement faibles pour cette transition. D'autre part, dans cette région énergétique, les pseudo-résonances artificielles de la méthode RM2D sont plus prononcées en valeurs relatives. Les calculs CCC présentent un creux à basse énergie pour la transition 4p et des pics pour les transitions 4s, 4d et 4f, qui ne sont pas reproduits par les calculs RM2D.

Les rapports des sections efficaces d'excitation $\sigma_{4\ell}/\sigma_{3\ell}$ obtenus par notre méthode et les méthodes CCC et RM2D sont présentés en figure 3.21. L'accord est très bon pour les valeurs $\ell = 0$ et $\ell = 1$. Pour $\ell = 2$, des écarts apparaissent. À haute énergie, ces trois jeux de résultats sont en bon accord avec les taux $\sigma_{4s}/\sigma_{3s} = 0.36$, $\sigma_{4p}/\sigma_{3p} = 0.36$ et $\sigma_{4d}/\sigma_{3d} = 0.47$ utilisés dans la procédure de normalisation de Mahan *et al.* (1976) correspondant aux données grisées de la figure 3.19.

Enfin dans les tableaux 3.6, 3.7 et 3.8, nous comparons nos valeurs des sections efficaces partielles d'excitation vers les états $n = 2, 3$ et 4, dans les ondes partielles $L \leq 5$, à celles de la méthode RM2D, pour les énergies collisionnelles 20, 30 et 40 eV. L'accord est généralement très bon, particulièrement pour les transitions 2p, 2s et 3p prédominantes et dans les ondes partielles significatives où les écarts n'excèdent pas 4 %. Pour les plus faibles valeurs des sections efficaces partielles ($\leq 0.5 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$), l'écart entre les résultats peut prendre des valeurs importantes, mais les ondes partielles concernées contribuent très faiblement au processus de transition. Les écarts les plus importants sont observés pour les processus d'excitation vers les états 4s et 4f, dont les sections efficaces partielles et totales sont très faibles. Les sections efficaces totales sont également reportées en dernière ligne du tableau pour les deux méthodes. Les écarts n'excèdent pas 4 % pour les sections efficaces vers les états 2p, 2s et 3p. Ils restent toujours inférieurs à 8 % pour les sections efficaces supérieures à $0.5 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$, pour les plus petites valeurs de section efficace, ils peuvent devenir plus importants, en particulier pour l'excitation vers le 4f, mais ils ne dépassent cependant jamais 30 %.

Ionisation

Les contributions des premières symétries L, S à la section efficace d'ionisation de l'hydrogène par impact électronique sont présentées dans le tableau 3.9. Nous les comparons à celles obtenues à l'aide des méthodes RM2D et CCC ainsi qu'aux résultats obtenus par la méthode dépendante du temps TDCC (Pindzola et Schultz 1996). Les résultats CCC pour les ondes partielles $L = 0$ et $L = 1$ sont ceux cités par Pindzola et Schultz (1996). D'une manière générale, l'accord entre nos résultats (WP) et ceux de la méthode RM2D est excellent, particulièrement au-dessus de 20 eV où la plus grande différence relative est d'environ 4 %. À 15 eV, elle n'excède pas 16 % sauf dans l'onde partielle 3S dont la contribution est cependant très petite. Pour les ondes partielles $L = 0$ et $L = 1$, l'accord est également bon avec les résultats des méthodes CCC et TDCC. Pour $L = 0$, les résultats

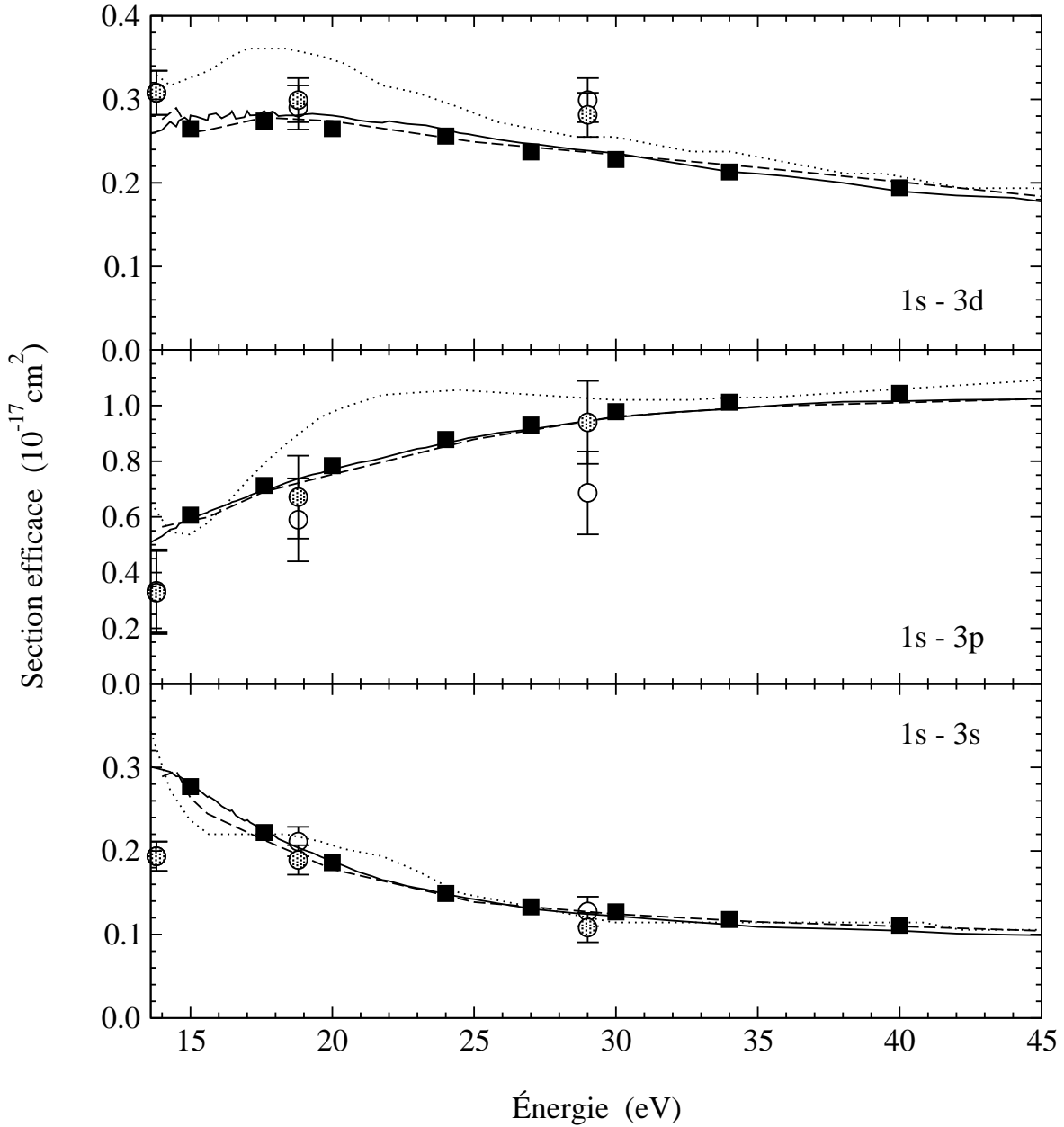


FIG. 3.19 – Sections efficaces totales d'excitation de l'état fondamental 1s de l'hydrogène vers les états $n = 3$. Résultats théoriques : ■ méthode dépendante du temps; — méthode RM2D (Dunseath 2002); ... méthode *Close-Coupling* (Callaway et Unnikrishnan 1993); --- méthode CCC (Bray et Stelbovics 1992a). Résultats expérimentaux : ○ (Mahan *et al.* 1976), les deux jeux de données en blanc et grisé correspondent à deux procédures de normalisation différentes.

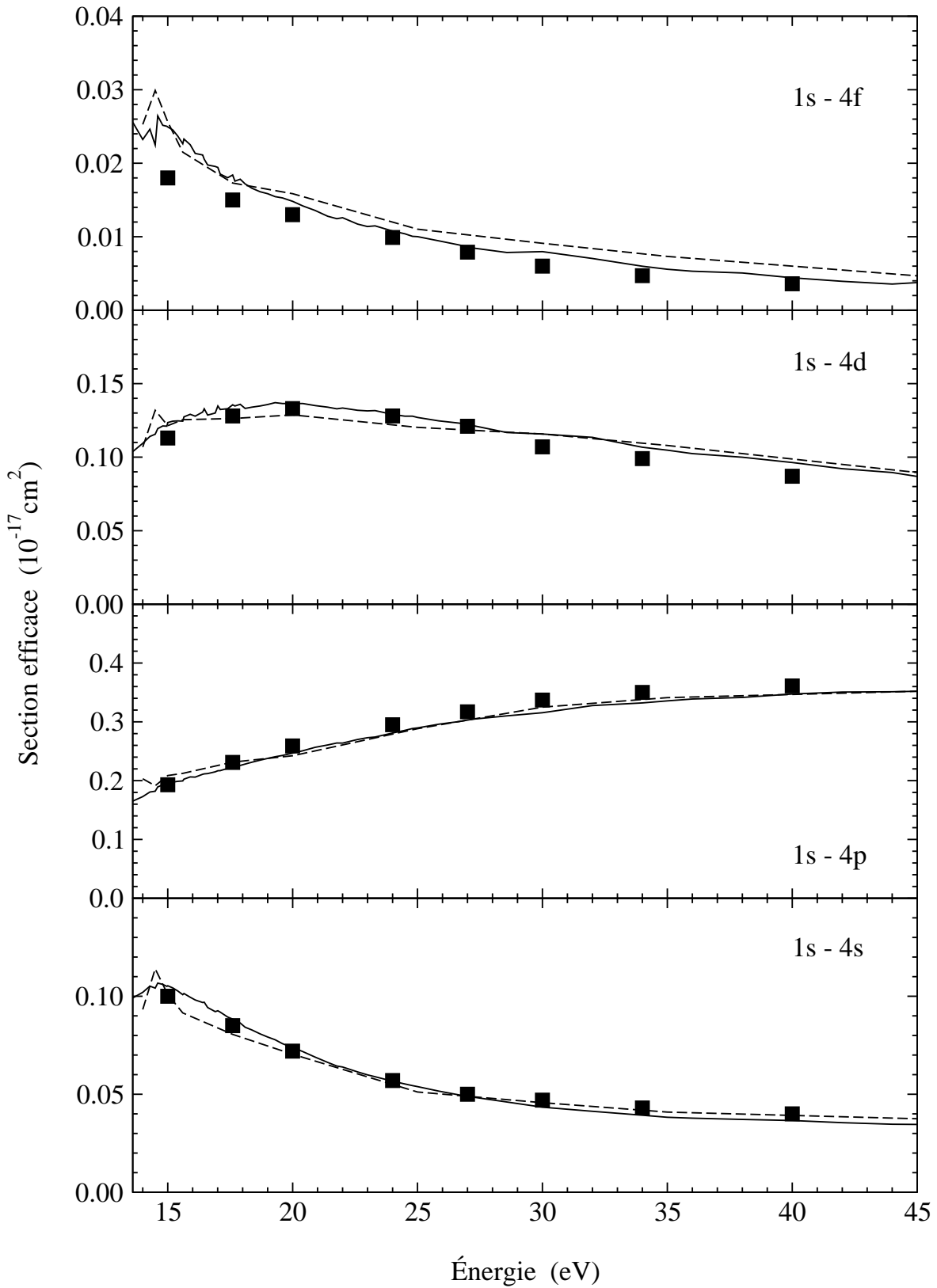


FIG. 3.20 – Sections efficaces totales d'excitation de l'état fondamental 1s de l'hydrogène vers les états $n = 4$. ■ méthode dépendante du temps; — méthode RM2D (Dunseath 2002); --- méthode CCC (Bray et Stelbovics 1992a).

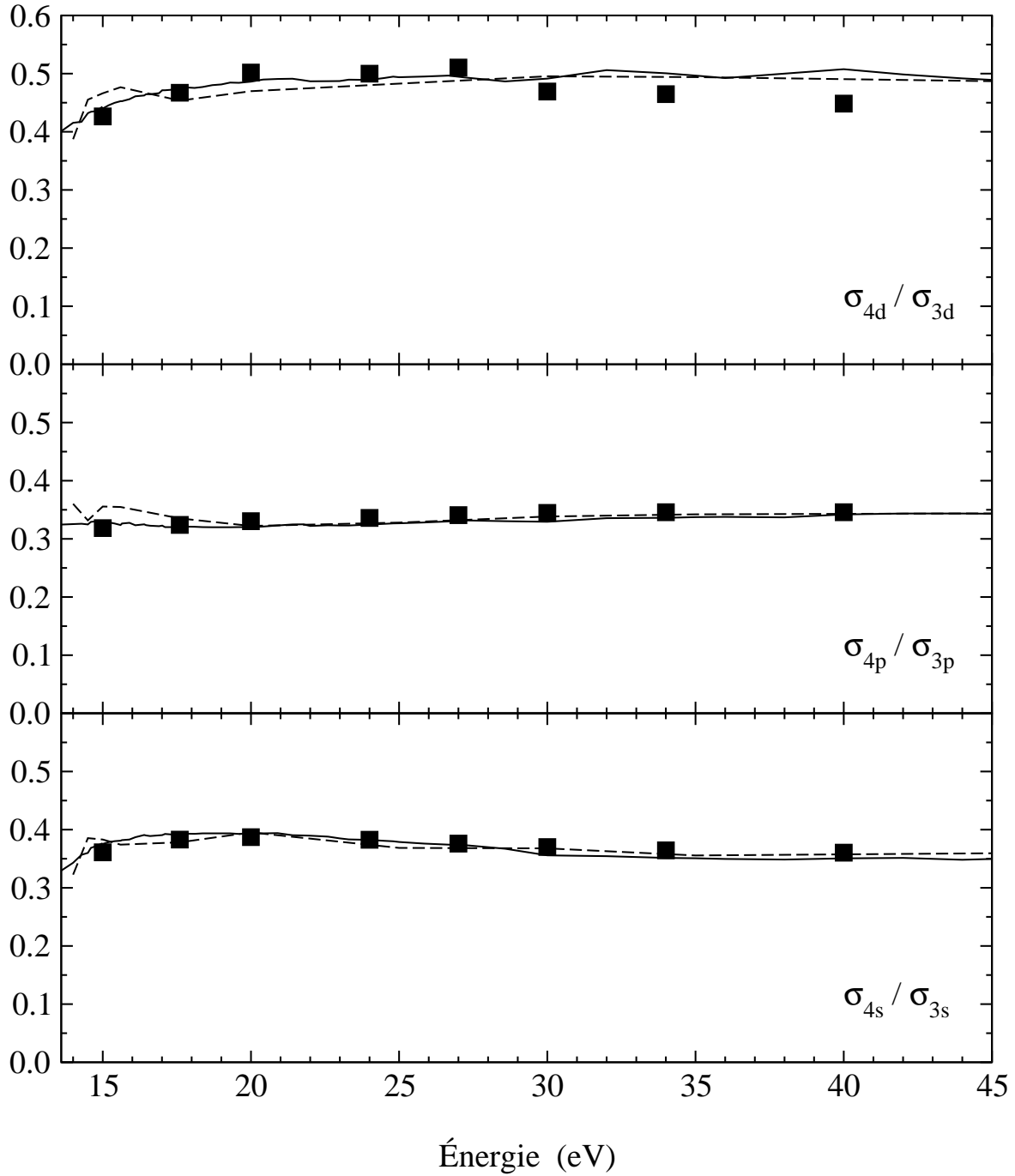


FIG. 3.21 – Taux σ_{4l}/σ_{3l} des sections efficaces d'excitation vers les niveaux $4l$ et $3l$. ■ méthode dépendante du temps; — méthode RM2D (Dunseath 2002); --- méthode CCC (Bray et Stelbovics 1992a).

Symétrie		État final								
		2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
1S	WP	1.09	1.73	0.30	0.42	0.07	0.13	0.17	0.04	0.002
	RM2D	1.06	1.74	0.31	0.42	0.07	0.14	0.16	0.04	0.002
3S	WP	0.30	0.72	0.04	0.08	0.01	0.01	0.02	0.005	0.0002
	RM2D	0.31	0.72	0.05	0.08	0.01	0.02	0.02	0.01	0.0002
$^1P^\circ$	WP	1.47	3.17	0.21	0.78	0.22	0.06	0.29	0.13	0.01
	RM2D	1.42	3.22	0.18	0.80	0.24	0.05	0.30	0.14	0.01
$^3P^\circ$	WP	2.09	1.20	0.34	0.32	0.03	0.12	0.13	0.02	0.001
	RM2D	2.04	1.22	0.33	0.33	0.04	0.10	0.13	0.03	0.001
1D	WP	0.29	8.02	0.23	1.71	0.46	0.12	0.61	0.27	0.02
	RM2D	0.28	7.99	0.25	1.67	0.49	0.14	0.58	0.27	0.02
3D	WP	1.62	2.82	0.23	0.48	0.17	0.07	0.16	0.09	0.006
	RM2D	1.57	2.91	0.20	0.51	0.17	0.06	0.18	0.09	0.006
$^1F^\circ$	WP	0.65	4.27	0.19	0.58	0.30	0.08	0.17	0.14	0.02
	RM2D	0.67	4.29	0.21	0.56	0.33	0.08	0.15	0.15	0.02
$^3F^\circ$	WP	0.04	8.96	0.04	1.53	0.33	0.03	0.51	0.19	0.01
	RM2D	0.02	9.01	0.06	1.53	0.33	0.05	0.50	0.18	0.01
1G	WP	0.27	1.88	0.04	0.17	0.24	0.01	0.04	0.10	0.013
	RM2D	0.27	1.86	0.04	0.16	0.25	0.01	0.04	0.10	0.015
3G	WP	0.33	7.57	0.12	0.94	0.20	0.05	0.27	0.10	0.015
	RM2D	0.35	7.57	0.14	0.90	0.22	0.06	0.25	0.11	0.017
∴ Total	WP	8.89	51.9	1.86	7.84	2.65	0.72	2.59	1.33	0.13
	RM2D	8.74	51.9	1.88	7.71	2.81	0.74	2.47	1.36	0.15

TAB. 3.6 – Sections efficaces partielles d’excitation (10^{-18} cm^2) de l’état fondamental 1s de l’hydrogène vers les états $n = 2, 3$ et 4, pour une énergie collisionnelle de 20 eV : WP méthode dépendante du temps (*Wave Packet*); RM2D méthode de la matrice R à double-continuum.

Symétrie		État final								
		2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
1S	WP	0.46	0.93	0.10	0.26	0.03	0.04	0.11	0.02	0.0004
	RM2D	0.44	0.95	0.10	0.26	0.03	0.04	0.10	0.02	0.001
3S	WP	0.26	0.80	0.04	0.14	0.01	0.01	0.05	0.01	0.0001
	RM2D	0.25	0.81	0.04	0.14	0.01	0.01	0.05	0.01	0.0001
$^1P^o$	WP	1.32	1.40	0.25	0.41	0.07	0.10	0.16	0.04	0.001
	RM2D	1.26	1.45	0.22	0.44	0.07	0.07	0.18	0.04	0.001
$^3P^o$	WP	1.50	0.82	0.26	0.19	0.17	0.10	0.07	0.01	0.0001
	RM2D	1.45	0.87	0.24	0.21	0.02	0.08	0.09	0.01	0.0002
1D	WP	0.10	3.82	0.003	0.99	0.15	0.002	0.39	0.09	0.002
	RM2D	0.08	3.80	0.001	0.97	0.16	0.005	0.37	0.09	0.003
3D	WP	1.57	2.46	0.26	0.49	0.09	0.09	0.17	0.05	0.001
	RM2D	1.50	2.55	0.22	0.54	0.09	0.07	0.20	0.05	0.002
$^1F^o$	WP	0.19	3.67	0.05	0.76	0.16	0.02	0.28	0.08	0.004
	RM2D	0.18	3.68	0.06	0.74	0.17	0.03	0.25	0.09	0.005
$^3F^o$	WP	0.32	6.68	0.02	1.34	0.15	0.004	0.49	0.09	0.002
	RM2D	0.28	6.73	0.01	1.35	0.15	0.001	0.48	0.09	0.003
1G	WP	0.21	2.60	0.05	0.41	0.17	0.02	0.14	0.08	0.004
	RM2D	0.21	2.61	0.05	0.40	0.18	0.02	0.12	0.09	0.005
3G	WP	0.10	8.03	0.02	1.41	0.16	0.01	0.50	0.08	0.005
	RM2D	0.09	8.05	0.04	1.39	0.18	0.02	0.46	0.09	0.005
⋮										
Total	WP	7.09	61.5	1.27	9.78	2.28	0.47	3.37	1.07	0.06
	RM2D	6.82	61.3	1.22	9.58	2.35	0.43	3.15	1.16	0.08

TAB. 3.7 – Sections efficaces partielles d’excitation (10^{-18} cm^2) de l’état fondamental $1s$ de l’hydrogène vers les états $n = 2, 3$ et 4 , pour une énergie collisionnelle de 30 eV : WP méthode dépendante du temps (*Wave Packet*); RM2D méthode de la matrice R à double-continuum.

Symétrie		État final								
		2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
1S	WP	0.30	0.54	0.06	0.15	0.01	0.02	0.06	0.01	0.0001
	RM2D	0.29	0.55	0.06	0.16	0.01	0.02	0.07	0.01	0.0001
3S	WP	0.23	0.65	0.04	0.13	0.01	0.01	0.05	0.004	0.0001
	RM2D	0.22	0.67	0.03	0.14	0.01	0.01	0.05	0.005	0.0001
$^1P^o$	WP	1.01	0.72	0.22	0.22	0.03	0.08	0.09	0.01	0.0002
	RM2D	0.99	0.74	0.20	0.23	0.02	0.07	0.10	0.02	0.0003
$^3P^o$	WP	1.20	0.62	0.22	0.14	0.01	0.08	0.05	0.006	0.0001
	RM2D	1.17	0.65	0.20	0.16	0.01	0.07	0.07	0.01	0.0001
1D	WP	0.27	2.04	0.03	0.56	0.06	0.009	0.23	0.03	0.0007
	RM2D	0.25	2.04	0.02	0.55	0.06	0.004	0.23	0.04	0.0009
3D	WP	1.36	1.84	0.24	0.40	0.06	0.09	0.15	0.03	0.0005
	RM2D	1.30	1.90	0.22	0.43	0.05	0.07	0.17	0.03	0.0007
$^1F^o$	WP	0.11	2.57	0.01	0.61	0.08	0.005	0.23	0.04	0.001
	RM2D	0.09	2.55	0.01	0.59	0.08	0.010	0.22	0.04	0.002
$^3F^o$	WP	0.55	4.66	0.06	1.00	0.09	0.02	0.38	0.04	0.0008
	RM2D	0.51	4.67	0.05	1.03	0.08	0.01	0.38	0.04	0.001
1G	WP	0.12	2.35	0.03	0.46	0.09	0.01	0.17	0.05	0.002
	RM2D	0.11	2.37	0.03	0.45	0.09	0.01	0.16	0.05	0.002
3G	WP	0.12	6.37	0.007	1.27	0.11	0.002	0.46	0.05	0.002
	RM2D	0.13	6.42	0.004	1.26	0.10	0.002	0.46	0.06	0.002
⋮										
Total	WP	6.28	64.2	1.11	10.4	1.94	0.40	3.61	0.87	0.04
	RM2D	6.07	63.6	1.04	10.2	1.90	0.37	3.47	0.96	0.04

TAB. 3.8 – Sections efficaces partielles d’excitation (10^{-18} cm^2) de l’état fondamental 1s de l’hydrogène vers les états $n = 2, 3$ et 4, pour une énergie collisionnelle de 40 eV : WP méthode dépendante du temps (*Wave Packet*); RM2D méthode de la matrice R à double-continuum.

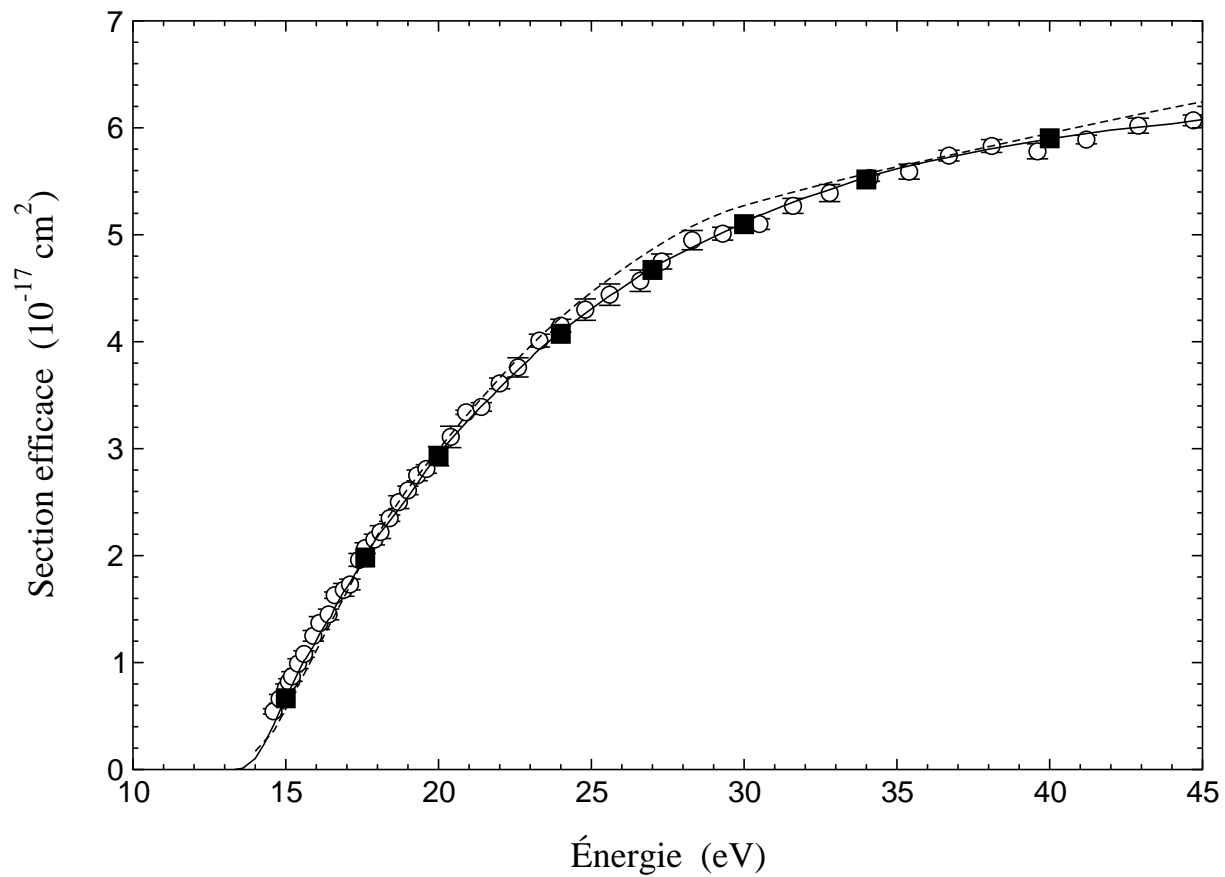


FIG. 3.22 – Section efficace totale d’ionisation de l’état fondamental de l’hydrogène par impact électronique. Résultats théoriques : ■ méthode dépendante du temps; — méthode RM2D (Dunseath 2002); --- méthode CCC (Bray et Stelbovics 1992a). Résultats expérimentaux : O (Shah *et al.* 1987).

TDCC à 30 eV et 40 eV sont un peu plus proches de ceux de CCC que les résultats WP et RM2D, alors qu’à 20 eV l’inverse est vrai. Pour $L = 1$ nos résultats sont en meilleur accord avec ceux de CCC que TDCC. Les sections efficaces totales d’ionisation sont reportées en dernière ligne du tableau pour ces deux méthodes ainsi que pour la méthode hybride de Pindzola et Robicheaux (1996), notée TDCC2, combinant un calcul TDCC à un calcul de type onde-distordue. Les différences relatives des sections efficaces totales de notre méthode et de la méthode RM2D sont toujours inférieure à 1%. L’accord est un peu moins bon avec les résultats TDCC2 pour lesquels l’écart est d’environ 2%.

Dans la figure 3.22, nous comparons nos valeurs des sections efficaces totales avec les données expérimentales de Shah *et al.* (1987) obtenues par une technique de faisceaux pulsés croisés. L’accord est excellent, la plupart de nos valeurs se situant dans les barres d’erreur expérimentale qui correspondent à un intervalle de confiance de 67%, avec une incertitude supplémentaire de 6.8% en valeur absolue associée à la procédure de normalisation. Nous comparons également les sections efficaces avec celles des méthodes RM2D et CCC (<http://atom.murdoch.edu.au/CCC-WWW/index.html>). Comme déjà indiqué dans le tableau 3.9, l’accord avec RM2D est excellent, les différences étant à peine visibles à l’échelle de la figure, même aux plus basses énergies. De petites différences avec les résultats CCC sont constatées, notamment dans la région de 30 eV et 45 eV.

Symétrie		15 eV	20 eV	30 eV	40 eV
1S	WP	0.79	2.57	2.93	2.44
	RM2D	0.80	2.64	2.97	2.44
	CCC		2.72	2.91	2.53
	TDCC		2.17	2.90	2.57
3S	WP	0.003	0.07	0.32	0.47
	RM2D	0.001	0.07	0.33	0.48
	CCC		0.06	0.33	0.50
	TDCC		0.09	0.33	0.53
$^1P^o$	WP	0.85	3.53	4.93	4.50
	RM2D	0.86	3.59	4.97	4.53
	CCC			5.04	4.41
	TDCC			4.07	3.94
$^3P^o$	WP	0.65	1.67	1.65	1.52
	RM2D	0.69	1.73	1.66	1.53
	CCC			1.65	1.51
	TDCC			1.56	1.46
1D	WP	2.23	7.74	9.00	7.51
	RM2D	2.27	7.94	9.09	7.48
3D	WP	0.37	1.91	3.17	3.33
	RM2D	0.37	1.94	3.21	3.36
$^1F^o$	WP	0.27	2.41	5.28	5.73
	RM2D	0.25	2.36	5.30	5.73
$^3F^o$	WP	1.13	4.64	6.32	5.99
	RM2D	1.15	4.69	6.34	6.06
1G	WP	0.14	1.06	2.77	3.59
	RM2D	0.13	1.02	2.75	3.62
3G	WP	0.15	1.91	4.97	5.88
	RM2D	0.13	1.85	5.00	5.94
⋮					
Total	WP	6.66	29.30	50.99	59.02
	RM2D	6.73	29.48	51.13	58.97
	TDCC2			50.2	60.1

TAB. 3.9 – Sections efficaces partielles d’ionisation (10^{-18} cm^2) : WP méthode dépendante du temps (*Wave Packet*) ; RM2D méthode de la matrice R à double-continuum ; CCC méthode *Converged Close-Coupling* ; TDCC méthode *Time-Dependent Close-Coupling* (Pindzola et Schultz 1996) ; TDCC2 méthode TDCC couplée à un calcul de type onde-distordue (Pindzola et Robicheaux 1996).

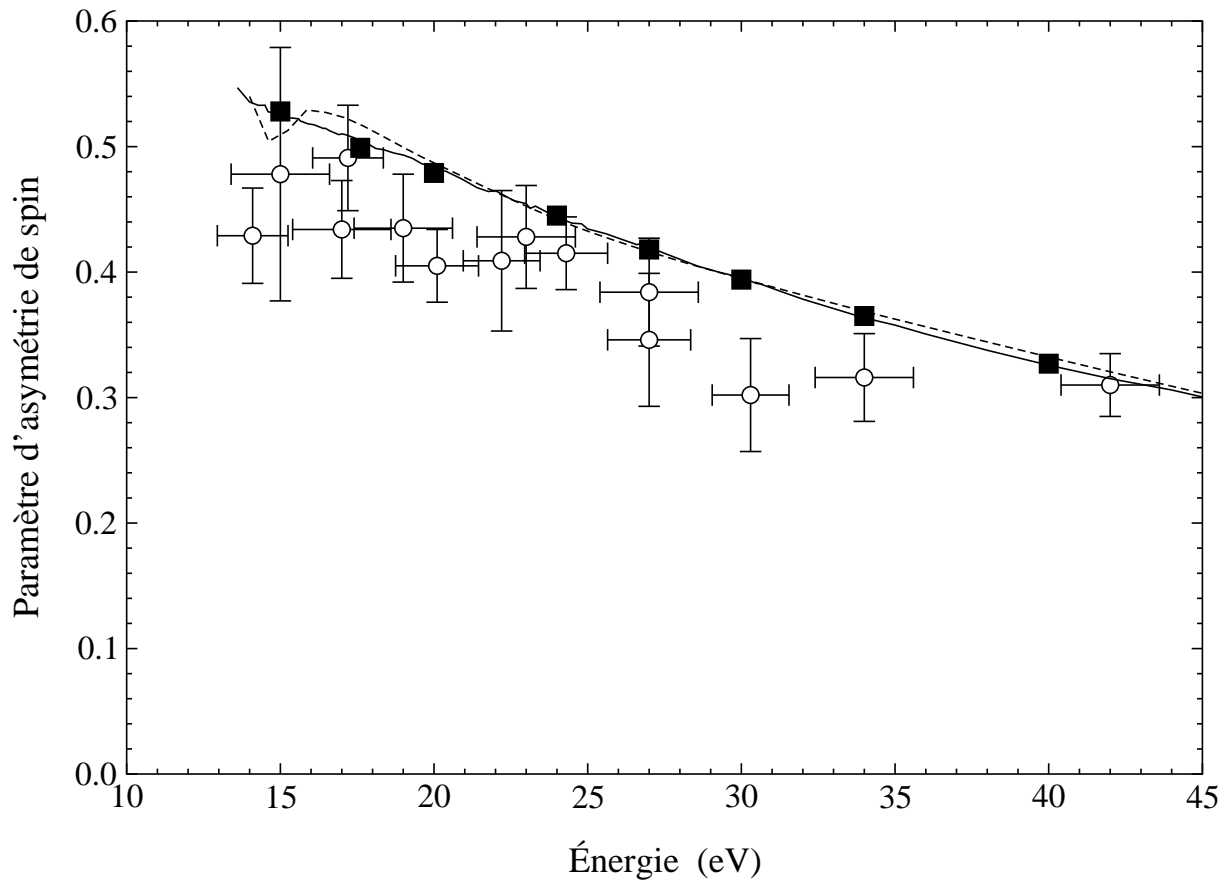


FIG. 3.23 – Paramètre d’asymétrie de spin pour l’ionisation de l’état fondamental de l’hydrogène par impact électronique. Résultats théoriques : ■ méthode dépendante du temps ; — méthode RM2D (Dunseath 2002) ; --- méthode CCC (Bray et Stelbovics 1992a). Résultats expérimentaux : ○ (Fletcher *et al.* 1985).

Un test plus sévère consiste à comparer les paramètres d’asymétrie de spin définis par

$$A_I(E) = \frac{\sigma_{\text{ion}}^{S=0} - \sigma_{\text{ion}}^{S=1}/3}{\sigma_{\text{ion}}}. \quad (3.108)$$

Nos résultats sont présentés en figure 3.23, avec les données expérimentales de Fletcher *et al.* (1985) ainsi que les résultats RM2D et CCC. L’accord est relativement satisfaisant bien que les résultats théoriques sont tous légèrement supérieurs aux valeurs expérimentales, particulièrement autour de 30 eV. De nouveau, l’accord est généralement bon entre les trois ensembles de résultats théoriques, bien que de petites différences apparaissent à basse énergie de collision. La courbe CCC présente un creux près de 15 eV qui n’apparaît pas dans les autres méthodes théoriques, ni d’ailleurs dans un calcul de type matrice R avec pseudo-états (RMPS) présenté par Bartschat et Bray (1996). Comme dans les résultats présentés pour l’excitation, en dessous de 25 eV, de très petites structures, dues à des pseudo-résonances, sont présentes dans la courbe RM2D.

3.4 Conclusion

Nous avons développé une méthode de paquets d'ondes permettant d'obtenir de très bons résultats pour les sections efficaces totales d'excitation et d'ionisation de l'hydrogène par impact électronique, dans le domaine des énergies intermédiaires, entre 15 eV et 40 eV. La grille non-uniforme de Coulomb est particulièrement bien adaptée à l'étude de ce système et permet de décrire une grande portion de l'espace des configurations avec un nombre de points raisonnable. Nous obtenons ainsi des résultats convergés, même à énergie collisionnelle relativement basse. L'efficacité de la méthode permet d'effectuer les calculs dans toutes les ondes partielles participant à la réaction.

Chapitre 4

Collisions réactives atome-dihydrogène

Les collisions réactives, au cours desquelles la modification des liaisons chimiques entre atomes conduit à la formation de nouvelles molécules, ont fait l'objet de nombreux développements, tant expérimentaux que théoriques, ces quinze dernières années. L'étude de ces processus joue un rôle fondamental pour la compréhension des différents mécanismes mis en jeu dans les réactions chimiques.

Le couplage de techniques de jets moléculaires croisés et de méthodes de détection sophistiquées permet aujourd'hui l'étude expérimentale très précise de ces collisions (Cassavecchia 2000). Les réactifs peuvent ainsi être préparés dans un état quantique bien défini et les sections efficaces différentielles de réaction vers un état quantique donné des produits peuvent être déterminées.

La modélisation théorique de ces réactions nécessite dans un premier temps la détermination des surfaces de potentiel électronique mises en jeu dans la collision. La dynamique des noyaux le long de ces surfaces peut ensuite être décrite par des méthodes quasi-classiques, quantiques exactes ou semi-classiques.

La méthode des trajectoires classiques (*Quasi-Classical Trajectory* QCT) repose sur l'utilisation des équations classiques du mouvement pour décrire la dynamique des noyaux dans le potentiel électronique. Cette approche, plus simple à mettre en œuvre numériquement que les approches quantiques exactes, donne des résultats relativement satisfaisants. Elle ne permet cependant pas de décrire les effets purement quantiques. Ces effets sont particulièrement importants pour les collisions mettant en jeu des atomes légers à basse énergie où seuls quelques états sont accessibles pour le système.

Dans les méthodes quantiques exactes, les mouvements nucléaires sont décrits par l'équation de Schrödinger. Utilisant le formalisme indépendant du temps, Schatz et Kuppermann (1976) étudient la collision réactive $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ et obtiennent les premiers résultats prenant en compte les trois degrés de liberté du système. Il faut ensuite attendre plus d'une dizaine d'années avant la présentation de résultats semblables pour les réactions $\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClH} + \text{Cl}$ (Schatz 1988) et $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FH} + \text{H}$ (Launay et Le Dourneuf 1990), également obtenus dans l'approche indépendante du temps, à l'aide d'une description en coordonnées hypersphériques. De nombreux développements ont été réalisés depuis, dans les formalismes dépendant et indépendant du temps.

Les principales méthodes indépendantes du temps reposent sur l'utilisation de coordonnées hypersphériques qui présentent l'avantage d'être aussi bien adaptées à la description des réactifs qu'à celle des produits. Ces méthodes ont été largement utilisées pour l'étude

des systèmes triatomiques mais leur extension aux plus grands systèmes est relativement difficile car elle implique un nombre d'équations couplées très important.

L'utilisation des méthodes dépendantes du temps pour l'étude des collisions réactives s'est particulièrement développée ces quinze dernières années. De nombreux systèmes triatomiques ont été étudiés par ces approches. Les sections efficaces différentielles de réaction d'état à état n'ont cependant été obtenues que très récemment pour le système (H, H₂) (Althorpe 2001). Les analyses d'état à état restent principalement limitées au moment angulaire total $J = 0$. Les sections efficaces totales de réaction de quelques systèmes ont été récemment déterminées par des calculs $J \neq 0$ exacts (Zhang *et al.* 2000b, Sukiasyan et Meyer 2001), la plupart des calculs repose cependant sur des approximations telles que l'*Helicity Decoupling* (ou *Centrifugal Sudden approximation*) négligeant les couplages de Coriolis (Gray *et al.* 1999, 2000, Hankel *et al.* 2000, Carroll et Goldfield 2001), et sur des approximations de type *J-Shifting* (Bowman 1991) permettant l'extrapolation des résultats obtenus à $J = 0$ (Jaquet et Heinen 2001) ou l'interpolation entre quelques valeurs $J \neq 0$ calculées exactement (Goldfield et Meijer 2000, Tang *et al.* 2001). Les ressources informatiques nécessaires pour les méthodes dépendantes du temps augmentent généralement moins vite avec le nombre de degrés de liberté du système que pour les méthodes indépendantes du temps. Le traitement quantique complet des réactions à quatre atomes, faisant intervenir six degrés de liberté, est essentiellement réalisé par ces approches (Zhang et Zhang 1994a, 1994b, Matzkies et Manthe 1998, Zhang et Lee 2000, Zhang *et al.* 2000a, Goldfield et Gray 2002).

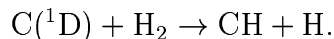
Pour les plus gros systèmes réactionnels, dans lesquels le nombre de degrés de liberté devient très important, différentes approches sont utilisées telles les méthodes de type Hartree-Fock, les approximations semi-classiques et les méthodes de réduction de dimensionnalité dans lesquelles certains degrés de liberté sont gelés. Une revue générale des différents développements réalisés pour l'étude des collisions réactives est donnée par Nyman et Yu (2000).

Ce chapitre présente la seconde partie du travail effectué dans cette thèse, où nous avons appliqué la méthode des paquets d'ondes à l'étude des collisions réactives atome-diatome $A + BC \rightarrow AB + C$.

La dynamique de ces réactions est gouvernée par deux types de mécanismes, arrachement et insertion. Les processus d'arrachement mettent en jeu des surfaces de potentiel ne présentant pas de puits. L'atome A s'approche de l'atome B , formant une nouvelle liaison chimique AB tandis que la liaison BC disparaît progressivement. Les processus d'insertion font intervenir un complexe intermédiaire ABC , de longue durée de vie devant sa période de rotation. Ils se produisent quand la surface de potentiel présente un puits important, permettant la formation du complexe triatomique stable. Les réactions sont dites directes ou indirectes selon qu'elles sont principalement dominées par les mécanismes d'arrachement ou d'insertion respectivement. La description théorique des réactions indirectes est très difficile et il existe peu d'études précises de dynamique quantique pour ces processus, quelle que soit l'approche utilisée (dépendante ou indépendante du temps). Les calculs correspondants sont en effet de taille considérable et très souvent seule l'onde partielle $J = 0$ peut être étudiée sans approximations. Les sections efficaces intégrales sont généralement obtenues avec les méthodes *Helicity Decoupling* ou *J-Shifting*.

Notre étude a été motivée par le récent calcul, réalisé au laboratoire, de la surface d'énergie potentielle électronique de la molécule CH₂ dans le premier état excité (Bussery-

Honvault *et al.* 2001), selon laquelle se produit la réaction



Cette réaction a récemment fait l'objet d'études expérimentales très pointues par une technique de faisceaux moléculaires croisés (Bergeat *et al.* 2000).

La surface de potentiel électronique a permis la réalisation des premiers calculs de dynamique quantique pour cette réaction par une méthode indépendante du temps reposant sur l'utilisation de coordonnées hypersphériques (Bussery-Honvault *et al.* 2001). La réaction suit principalement un processus d'insertion, favorisé par la présence d'un puits dans la surface de potentiel. Les probabilités de réaction, calculées par la méthode indépendante du temps pour une grille énergétique très fine étendue de 0 à 500 meV dans l'onde partielle $J = 0$, présentent une structure extrêmement résonante du même type que celle précédemment obtenue dans certaines réactions entre espèces ionisées (voir par exemple Huarte-Larrañaga *et al.* 1999, Russell et Manolopoulos 1999). Une telle densité de résonances n'avait cependant jamais été observée pour des collisions réactives entre espèces neutres. En particulier ce type de résultats n'apparaît pas dans les réactions $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$ et $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ précédemment étudiées par la même approche indépendante du temps (Honvault et Launay 1999b, 2001b), caractérisées par un puits profond dans la surface de potentiel électronique et largement dominées par le processus d'insertion.

La méthode indépendante du temps devient numériquement très coûteuse pour l'évaluation des matrices S de réaction dans les ondes partielles $J \geq 0$, indispensables pour la comparaison avec les résultats expérimentaux. L'utilisation de méthodes dépendantes du temps peut alors devenir avantageuse. Pour un état initial donné ces méthodes permettent en effet la détermination de la colonne correspondante de la matrice S de réaction sur une large gamme énergétique en un seul calcul. Dans ce chapitre nous présentons la première étape du développement d'une méthode de ce type, pour l'onde partielle $J = 0$.

Les temps de réaction des processus d'insertion sont extrêmement longs, la méthode a donc dans un premier temps été testée pour la réaction $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FH} + \text{H}$, nécessitant un temps de propagation moins important. Cette réaction est dite quasi-directe, elle conduit à la formation d'un complexe faiblement lié dû à la présence de puits de van der Waals dans la surface de potentiel électronique mais elle reste dominée par le processus d'arrachement. Elle a été étudiée par de nombreux auteurs et constitue une référence pour les processus collisionnels à trois atomes (Manolopoulos 1997).

Le chapitre se décompose en trois parties : dans la première nous présentons la théorie générale, la méthode est ensuite exposée en détail dans la seconde partie, dans la troisième partie nous donnons les résultats obtenus pour les réactions $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FH} + \text{H}$ et $\text{C}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$.

4.1 Théorie

4.1.1 Hamiltonien pour le système triatomique

Pour le système à trois noyaux A, B, C et N électrons qui nous intéresse, l'hamiltonien est donné par

$$H = \sum_{\alpha=A,B,C} -\frac{1}{2m_\alpha} \nabla_{\vec{r}_\alpha}^2 + \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (4.1)$$

où nous avons noté \vec{r}_α et \vec{r}_i les positions respectives des noyaux et des électrons dans le référentiel du laboratoire. La masse de l'électron $m_i = m_e$ vaut 1 en unités atomiques. Le potentiel $V(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ est donné par

$$\begin{aligned} V(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= V_{\text{nn}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{ne}} \\ &= \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_i|}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

les termes V_{nn} , V_{ee} et V_{ne} désignent respectivement les potentiels coulombiens noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron, Z_α est la charge du noyau α . Notons \vec{r}_{cdm} la position du centre de masse

$$\vec{r}_{\text{cdm}} = \frac{1}{M} \left(\sum_{\alpha} m_\alpha \vec{r}_\alpha + \sum_{i=1}^N m_i \vec{r}_i \right) \quad (4.3)$$

où $M = m_A + m_B + m_C + Nm_i$ est la masse totale du système. Le choix du nouveau système de coordonnées $(\vec{r}_{\text{cdm}}, \vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho}_i, i = 1, \dots, N)$ défini par

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{r}_B - \vec{r}_A \\ \vec{R} &= \vec{r}_C - \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B}{m_A + m_B} \\ \vec{\rho}_1 &= \vec{r}_1 - \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B + m_C \vec{r}_C}{m_A + m_B + m_C} \\ \vec{\rho}_2 &= \vec{r}_2 - \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B + m_C \vec{r}_C + m_1 \vec{r}_1}{m_A + m_B + m_C + m_1} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.4)$$

permet de séparer le mouvement du centre de masse du système. Les coordonnées \vec{r}, \vec{R} des noyaux sont les coordonnées de Jacobi.

Nous nous plaçons dans l'approximation où le centre de masse du système est confondu avec celui des noyaux ($m_i \ll m_\alpha$)

$$\vec{r}_{\text{cdm}} \approx \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B + m_C \vec{r}_C}{m_A + m_B + m_C}. \quad (4.5)$$

Les coordonnées $\vec{\rho}_i$ correspondent alors aux positions des électrons par rapport au centre de masse du système $\vec{\rho}_i \approx \vec{r}_i - \vec{r}_{\text{cdm}}$. L'hamiltonien dans le référentiel du centre de masse s'écrit

$$H = -\frac{1}{2\mu_r} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{2\mu_R} \nabla_{\vec{R}}^2 + \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2m_i} \nabla_{\vec{\rho}_i}^2 + V(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho}_1, \dots, \vec{\rho}_N), \quad (4.6)$$

où μ_r et μ_R désignent les masses réduites

$$\begin{aligned}\frac{1}{\mu_r} &= \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \\ \frac{1}{\mu_R} &= \frac{1}{m_A + m_B} + \frac{1}{m_C}.\end{aligned}\tag{4.7}$$

Le système est ainsi décrit par les coordonnées de Jacobi des noyaux

$$\begin{aligned}\vec{r} &= \vec{r}_B - \vec{r}_A \\ \vec{R} &= \vec{r}_C - \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B}{m_A + m_B}\end{aligned}\tag{4.8}$$

et les positions des électrons par rapport au centre de masse. Bien sûr une permutation des noyaux A, B, C dans (4.4) conduit au même type d'hamiltonien. Il existe ainsi trois systèmes de coordonnées de Jacobi pour les noyaux, obtenus par permutations circulaires de A, B, C dans (4.8). Nous notons respectivement a, b, c les systèmes correspondant aux couples (A, BC) , (B, AC) et (C, AB) , ce dernier étant celui de (4.8). Les masses réduites des systèmes a et b se déduisent de celles données en (4.7) pour le système c .

L'équation de Schrödinger indépendante du temps dans le référentiel du centre de masse s'écrit

$$H\Psi(\vec{\rho}; \vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{\rho}; \vec{r}, \vec{R})\tag{4.9}$$

avec l'hamiltonien (4.6) et où $\vec{\rho}$ désigne l'ensemble des positions $\vec{\rho}_i$ des électrons. Cet hamiltonien est décomposé en une partie nucléaire H_n et une partie électronique H_e

$$H_n = -\frac{1}{2\mu_r} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{2\mu_R} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2\tag{4.10}$$

$$\begin{aligned}H_e &= T_e + V(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho}_1, \dots, \vec{\rho}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2m_i} \vec{\nabla}_{\vec{\rho}_i}^2 + V(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho}_1, \dots, \vec{\rho}_N).\end{aligned}\tag{4.11}$$

Nous notons $\xi_n(\vec{\rho}; \vec{r}, \vec{R})$ les solutions de l'équation électronique obtenues pour une géométrie (\vec{R}, \vec{r}) fixe des noyaux

$$\left(T_e + V(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho})\right) \xi_n(\vec{\rho}; \vec{r}, \vec{R}) = W_n(\vec{r}, \vec{R}) \xi_n(\vec{\rho}; \vec{r}, \vec{R}).\tag{4.12}$$

Ces fonctions constituent une base dite adiabatique sur laquelle peut être développée la fonction d'onde totale du système

$$\Psi(\vec{\rho}; \vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \Psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \xi_n(\vec{\rho}; \vec{r}, \vec{R}).\tag{4.13}$$

Reportant (4.13) dans l'équation de Schrödinger et projetant sur un état électronique $\xi_m(\vec{\rho}; \vec{r}, \vec{R})$, nous obtenons

$$\left(-\frac{1}{2\mu_r} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{2\mu_R} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 + W_m(\vec{r}, \vec{R})\right) \Psi_m(\vec{r}, \vec{R}) + \sum_n \Lambda_{mn} \Psi_n(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi_m(\vec{r}, \vec{R})\tag{4.14}$$

avec les termes de couplages

$$\begin{aligned}
\Lambda_{mn} &= -\sum_k \frac{1}{\mu_k} \left(A_{mn}^k \vec{\nabla}_k + \frac{1}{2} B_{mn}^k \right) \\
A_{mn}^k &= \int \xi_m \vec{\nabla}_k \xi_n d\vec{\rho} \\
B_{mn}^k &= \int \xi_m \vec{\nabla}_k^2 \xi_n d\vec{\rho}
\end{aligned} \tag{4.15}$$

où l'indice k dans les Λ_{mn} correspond aux coordonnées de Jacobi \vec{r} et \vec{R} . Les termes $W_m(\vec{r}, \vec{R})$ interviennent comme des termes de potentiel pour la fonction d'onde nucléaire $\Psi_m(\vec{r}, \vec{R})$.

Nous nous plaçons ensuite dans le cadre de l'approximation adiabatique qui repose sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Les noyaux, beaucoup plus lourds, se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. On peut alors négliger les termes de couplages non-adiabatiques entre deux états électroniques différents Λ_{mn} pour $m \neq n$. Ceci revient à considérer que les noyaux évoluent sur une seule surface de potentiel électronique $W_m(\vec{r}, \vec{R})$, que nous notons simplement $W(\vec{r}, \vec{R})$. Cette approximation reste valable tant que l'énergie cinétique des noyaux reste faible devant l'écart entre les différentes surfaces de potentiel électronique.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste ensuite à considérer que les électrons s'ajustent instantanément à la distribution spatiale des noyaux. La distribution électronique correspond ainsi à tout moment à celle en présence de noyaux fixes. Les fonctions électroniques $\xi_n(\vec{\rho}; \vec{r}, \vec{R})$ varient lentement en fonction des coordonnées nucléaires \vec{r}, \vec{R} et les termes Λ_{mm} sont négligeables. Nous obtenons alors l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour la fonction d'onde nucléaire

$$\left(-\frac{1}{2\mu_r} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{2\mu_R} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 + W(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \tag{4.16}$$

soit en notant respectivement \vec{j} et $\vec{\ell}$ les moments cinétiques angulaires relatifs aux coordonnées \vec{r} et \vec{R} ,

$$\left(-\frac{1}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{j}^2}{2\mu_r r^2} - \frac{1}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{\ell}^2}{2\mu_R R^2} + W(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \tag{4.17}$$

4.1.2 Fonctions angulaires

Le moment angulaire nucléaire total $\vec{J} = \vec{j} + \vec{\ell}$ se conserve de même que la parité Π du système sous inversion des coordonnées par rapport à l'origine. La fonction d'onde nucléaire du système peut être développée sur une base de moment angulaires couplés. Dans le référentiel du centre de masse, les fonctions de base choisies sont formées par couplage d'harmoniques sphériques, fonctions propres des opérateurs $(\vec{J}^2, J_Z, \vec{j}^2, \vec{\ell}^2)$ où J_Z est la projection de \vec{J} sur l'axe Z

$$\mathcal{Y}_{j\ell}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) = \sum_{m_j m_\ell} \langle j m_j \ell m_\ell | J M \rangle Y_{j m_j}(\hat{r}) Y_{\ell m_\ell}(\hat{R}). \tag{4.18}$$

Ces fonctions sont également fonctions propres de l'opérateur I d'inversion par rapport à l'origine, avec la valeur propre $(-1)^\Pi = (-1)^{j+\ell}$.

Le système peut également être décrit dans un référentiel tournant, encore appelé *Body-Fixed* (BF), lié à la molécule. Il existe bien sûr une infinité de référentiels de ce type, chacun pouvant être défini par trois angles d'Euler (ψ, θ, χ) tels que les coordonnées cartésiennes (X, Y, Z) d'un vecteur dans le référentiel du centre de masse, encore appelé référentiel *Space-Fixed* (SF), sont transformées en (x, y, z) dans le référentiel BF par les trois rotations suivantes

$$(X, Y, Z)_{SF} \xrightarrow{R_{\psi, \vec{u}_Z}} (X', Y', Z) \xrightarrow{R_{\theta, \vec{u}_{Y'}}} (X'', Y', z) \xrightarrow{R_{\chi, \vec{u}_z}} (x, y, z)_{BF}, \quad (4.19)$$

où nous avons noté $R_{\psi, \vec{u}}$ la rotation des axes de coordonnées d'un angle ψ autour du vecteur unitaire \vec{u} . Cette rotation des axes est équivalente à une rotation d'un angle $-\psi$ du système physique autour de \vec{u} . Nous choisissons le référentiel BF défini par les trois angles d'Euler (ψ_R, θ_R, χ) , où ψ_R et θ_R sont les coordonnées angulaires de \vec{R} dans le référentiel SF. L'axe z du référentiel BF est alors porté par le vecteur \vec{R} . L'angle χ est tel que le plan (xOz) contient le vecteur \vec{r} . Dans le référentiel BF les coordonnées sphériques des deux vecteurs \vec{R} et \vec{r} sont alors $(R, 0, 0)$ et $(r, \gamma, 0)$.

Si le système physique est tourné selon les trois angles (ψ_R, θ_R, χ) , la fonction (4.18) devient $\tilde{\mathcal{Y}}_{j\ell}^{JM}(\hat{r}, \hat{R})$, fonction propre des opérateurs $(\vec{J}^2, J_z, \vec{j}^2, \vec{\ell}^2)$, où J_z est la projection de \vec{J} sur l'axe z du référentiel BF. Dans les coordonnées BF, $\tilde{\mathcal{Y}}_{j\ell}^{JM}(\hat{r}, \hat{R})$ s'écrit

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{Y}}_{j\ell}^{JM}(\gamma, 0, 0) &= \sum_{m_j m_\ell} \langle j m_j \ell m_\ell | JM \rangle Y_{j m_j}(\gamma, 0) Y_{\ell m_\ell}(0, 0) \\ &= \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \langle j M \ell 0 | JM \rangle Y_{j M}(\gamma, 0). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Les deux fonctions sont liées par la relation

$$\mathcal{Y}_{j\ell}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) = \mathcal{R} \tilde{\mathcal{Y}}_{j\ell}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) \quad (4.21)$$

où \mathcal{R} est l'opérateur de rotation du système physique selon les angles $(-\chi, -\theta_R, -\psi_R)$ autour des axes z, Y' et Z respectivement, correspondant à une rotation des axes de coordonnées selon les angles (ψ_R, θ_R, χ) . Cet opérateur s'écrit

$$\mathcal{R} = e^{i\chi J_z} e^{i\theta_R J_{Y'}} e^{i\psi_R J_Z}. \quad (4.22)$$

Utilisant la notation $D_{KM}^J(\psi_R, \theta_R, \chi) = \langle \tilde{\mathcal{Y}}_{j\ell}^{JK} | \mathcal{R} | \tilde{\mathcal{Y}}_{j\ell}^{JM} \rangle$ pour les éléments de matrice de rotation, nous pouvons écrire (4.21) sous la forme

$$\mathcal{Y}_{j\ell}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) = \sum_K D_{KM}^J(\psi_R, \theta_R, \chi) \tilde{\mathcal{Y}}_{j\ell}^{JK}(\hat{r}, \hat{R}), \quad (4.23)$$

la forme explicite des $D_{KM}^J(\psi_R, \theta_R, \chi)$ est donnée par exemple par Brink et Satchler (1993, chapitre 2).

Dans le référentiel BF, les fonctions de base choisies pour le développement de la fonction d'onde nucléaire sont les fonctions propres des opérateurs $(\vec{J}^2, J_Z, \vec{j}^2, J_z)$, où J_z

est la projection de \vec{J} sur l'axe z du référentiel BF. L'hamiltonien nucléaire peut s'écrire sous la forme

$$H_N = -\frac{1}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{j}^2}{2\mu_r r^2} - \frac{1}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\vec{J} - \vec{j})^2}{2\mu_R R^2} + W(\vec{r}, \vec{R}). \quad (4.24)$$

Nous nous sommes placés dans le cas usuel où les coordonnées angulaires de \vec{r} et \vec{R} dans le référentiel BF sont simplement données par $\hat{r} = (\gamma, 0)$ et $\hat{R} = (0, 0)$. Notons que dans ce cas, la projection de \vec{J} sur l'axe z est la même que celle de \vec{j} puisque le moment angulaire $\vec{\ell}$ est perpendiculaire à \vec{R} portant l'axe z . Notant M et K les nombres quantiques correspondant aux projections respectives de \vec{J} sur les axes Z et z des référentiels SF et BF, les fonctions angulaires BF sont définies par (Zhang 1999, appendice D)

$$\mathcal{Y}_{jK}^{JM}(\gamma, 0, 0) = \tilde{D}_{KM}^J \mathcal{P}_j^K(\cos \gamma) \quad (4.25)$$

où $\mathcal{P}_j^K(\cos \gamma)$ est un polynôme de Legendre associé renormalisé

$$\mathcal{P}_j^K(\cos \gamma) = \sqrt{\frac{2j+1}{2} \frac{(j-K)!}{(j+K)!}} P_j^K(\cos \gamma) = \sqrt{2\pi} Y_{jK}(\gamma, 0) \quad (4.26)$$

et où \tilde{D}_{KM}^J est l'élément de matrice de rotation renormalisé

$$\tilde{D}_{KM}^J = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{KM}^J. \quad (4.27)$$

Utilisant (4.20) et (4.23), nous obtenons la relation donnant la transformation du référentiel SF vers le référentiel BF

$$\mathcal{Y}_{j\ell}^{JM} = \sum_K C_{\ell K} \mathcal{Y}_{jK}^{JM}, \quad (4.28)$$

avec les éléments $C_{\ell K}$ donnés par

$$C_{\ell K} = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2J+1}} \langle jK\ell 0 | JK \rangle, \quad (4.29)$$

et réciproquement

$$\mathcal{Y}_{jK}^{JM} = \sum_{\ell} C_{\ell K} \mathcal{Y}_{j\ell}^{JM}. \quad (4.30)$$

Applicant l'opérateur I d'inversion des coordonnées par rapport à l'origine sur les fonctions propres BF, nous obtenons

$$\begin{aligned} I\mathcal{Y}_{jK}^{JM} &= \sum_{\ell} C_{\ell K} I\mathcal{Y}_{j\ell}^{JM} \\ &= \sum_{\ell} C_{\ell K} (-1)^{j+\ell} \mathcal{Y}_{j\ell}^{JM}, \end{aligned} \quad (4.31)$$

puis utilisant la relation $\langle jK\ell 0 | JK \rangle = (-1)^{j+\ell+J} \langle j-K\ell 0 | J-K \rangle$ (Edmonds 1960, chapitre 3)

$$\begin{aligned} I\mathcal{Y}_{jK}^{JM} &= (-1)^J \sum_{\ell} C_{\ell-K} \mathcal{Y}_{j\ell}^{JM} \\ &= (-1)^J \mathcal{Y}_{j-K}^{JM}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Les fonctions angulaires BF ne sont pas fonctions propres de I . Les fonctions propres communes des opérateurs \vec{J}^2 , J_Z et I , associées aux valeurs propres J , M , Π sont alors construites de la façon suivante

$$y_{jK}^{JM\Pi} = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{K0})}} (y_{jK}^{JM} + (-1)^{J+\Pi} y_{j-K}^{JM}). \quad (4.33)$$

Notant $(-1)^P = (-1)^{J+\Pi}$, nous remarquons que pour $K = 0$, seuls les états de P pair existent. Cette définition des fonctions angulaires BF permet de restreindre le nombre quantique K aux valeurs positives.

Les relations de transformation entre les fonctions angulaires SF et BF de nombres quantiques $\Gamma = (J, M, \Pi)$ fixés sont obtenues en utilisant les relations (4.28, 4.30). Elles s'écrivent

$$y_{j\ell}^{JM} = \sum_{K \geq 0} \sqrt{\frac{2}{1+\delta_{K0}}} C_{\ell K} y_{jK}^{JM\Pi} \quad (4.34)$$

avec $(-1)^\Pi = (-1)^{j+\ell}$ et où les $C_{\ell K}$ sont donnés par (4.29), et réciproquement

$$y_{jK}^{JM\Pi} = \sum_{\ell} \sqrt{\frac{2}{1+\delta_{K0}}} C_{\ell K} y_{j\ell}^{JM}, \quad (4.35)$$

où la sommation porte sur les ℓ tels que $(-1)^{j+\ell} = (-1)^\Pi$.

La fonction d'onde du système, pour une symétrie $\Gamma = (J, M, \Pi)$ fixée, peut être écrite indifféremment dans l'un ou l'autre référentiel. Le référentiel BF présente cependant certains avantages. L'énergie potentielle électronique $W(\vec{r}, \vec{R})$ est invariante sous une rotation globale du système, elle est donc indépendante des angles d'Euler et fonction uniquement des coordonnées internes du système $W(\vec{r}, \vec{R}) = W(r, R, \gamma)$. D'après les relations d'orthogonalité sur les matrices de rotation

$$\langle \tilde{D}_{KM}^J | \tilde{D}_{K'M'}^{J'} \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{KK'} \delta_{MM'}, \quad (4.36)$$

la représentation BF de $W(r, R, \gamma)$ est diagonale en K . Ceci constitue l'attrait essentiel du référentiel BF, utilisé par la plupart des auteurs. D'autre part, pour les réactions dominées par le processus colinéaire, ce référentiel permet de décrire le système à l'aide d'un nombre relativement restreint de fonctions angulaires. En effet, l'axe z correspond alors à l'axe moléculaire et le nombre quantique K , projection du moment angulaire total le long de cet axe, est limité aux quelques premières valeurs supérieures ou égales à zéro.

4.1.3 Formalisme dépendant du temps

Collisions réactives atome-diatome, généralités

Dans le formalisme dépendant du temps, on reprend les hypothèses précédentes et on s'intéresse au mouvement des noyaux dans le potentiel électronique $W(\vec{r}, \vec{R})$, décrit par l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (4.37)$$

avec l'hamiltonien nucléaire défini comme en (4.16), dans l'approximation de Born-Oppenheimer

$$H = -\frac{1}{2\mu_r}\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{2\mu_R}\vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 + W(\vec{r}, \vec{R}). \quad (4.38)$$

Cet hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps, la solution peut s'écrire formellement

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = e^{-iHt}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t=0) = U(t, 0)\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t=0). \quad (4.39)$$

Nous nous intéressons à la description de la collision réactive



Dans la discussion précédente, nous avons vu qu'il existait trois systèmes de coordonnées de Jacobi pour les noyaux. Ici deux d'entre eux sont intéressants, celui des réactifs a , que nous notons (\vec{r}_a, \vec{R}_a) et celui des produits c , que nous notons (\vec{r}_c, \vec{R}_c) , correspondant à la définition (4.8).

Notons que les référentiels BF(a) et BF(c) associés à ces deux systèmes sont différents. Les vecteurs (\vec{r}_a, \vec{R}_a) et (\vec{r}_c, \vec{R}_c) sont dans un même plan, le système d'axes BF(c) des produits est obtenu par une rotation des axes BF(a) des réactifs, d'angle Γ_{ac} autour de l'axe y , cet axe étant commun aux deux référentiels. L'angle Γ_{ac} est simplement l'angle entre les vecteurs \vec{R}_a et \vec{R}_c correspondant aux axes z_a et z_c des deux référentiels. Les fonctions angulaires BF des deux référentiels sont liées par la relation

$$\mathcal{Y}_{jK}^{JM\Pi}(\hat{r}_a, \hat{R}_a) = \sum_{j'K'} \langle \mathcal{P}_{j'}^{K'}(a) | \tilde{d}_{K'K}^J | \mathcal{P}_j^K(c) \rangle \mathcal{Y}_{j'K'}^{JM\Pi}(\hat{r}_c, \hat{R}_c) \quad (4.41)$$

avec

$$\tilde{d}_{KK'}^J(\Gamma_{ac}) = \sqrt{\frac{1}{(1+\delta_{K0})(1+\delta_{K'0})}} (d_{KK'}^J(\Gamma_{ac}) + (-1)^{P+K} d_{-KK'}^J(\Gamma_{ac})) \quad (4.42)$$

et où les matrices réduites de rotation $d_{KK'}^J(\Gamma_{ac}) = \langle JK | e^{i\Gamma_{ac}J_y} | JK' \rangle$ sont données par Brink et Satchler (1993, chapitre 2).

L'existence de ces deux systèmes de coordonnées de Jacobi, adaptés l'un à l'arrangement initial, l'autre à l'arrangement final du système, constitue la difficulté majeure de l'étude des collisions réactives. Il est en effet difficile de représenter efficacement l'état des réactifs dans les coordonnées des produits et réciproquement. Typiquement, le nombre de fonctions de base requises pour une représentation correcte est beaucoup plus important lorsqu'on ne travaille pas dans le système de coordonnées de Jacobi correspondant à la configuration du système.

La fonction d'onde nucléaire est décomposée en ondes partielles comme nous l'avons vu dans le cas des collisions électron-hydrogène. Ainsi pour des nombres quantiques nucléaires $\Gamma = (J, M, \Pi)$ fixés, la composante de la fonction d'onde totale dans la symétrie Γ , dans le référentiel BF, peut être écrite sous la forme

$$\Psi^\Gamma(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_{jK} \frac{\psi_{jK}^\Gamma(r, R, t)}{rR} \mathcal{Y}_{jK}^{JM\Pi}(\hat{r}, \hat{R}). \quad (4.43)$$

Au temps $t = 0$, cette fonction correspond au produit de la fonction d'onde de la molécule diatomique BC par un paquet d'ondes gaussien décrivant la coordonnée R_a du mouvement relatif entre A et BC .

Les fonctions d'onde diatomiques sont évaluées dans les mêmes approximations que celles présentées pour le cas à trois atomes (approximation adiabatique et approximation de Born-Oppenheimer) et sont données, dans le référentiel SF, par

$$\phi_{vjm_j}(\vec{r}_a) = \frac{v_{vj}(r_a)}{r_a} Y_{jm_j}(\hat{r}_a) \quad (4.44)$$

où $v_{vj}(r_a)$ est solution de

$$\left(-\frac{1}{2\mu_{r_a}} \frac{\partial^2}{\partial r_a^2} + \frac{j(j+1)}{2\mu_{r_a} r_a^2} + W_a(r_a) \right) v_{vj}(r_a) = \epsilon_{vj}^a v_{vj}(r_a), \quad (4.45)$$

avec W_a le potentiel électronique de la molécule diatomique BC .

Nous nous intéressons aux collisions dans lesquelles la molécule diatomique BC est dans l'état rovibrationnel initial $v_I = 0$, $j_I = 0$. Le moment angulaire ℓ_I ne peut prendre qu'une seule valeur dans la symétrie $\Gamma = (J, M, \Pi)$, $\ell_I = J$.

Au temps $t = 0$, la composante dans la symétrie Γ de la fonction d'onde du système, dans le référentiel SF et en coordonnées des réactifs s'écrit

$$\Psi^\Gamma(\vec{r}_a, \vec{R}_a, t = 0) = \frac{v_{00}(r_a)}{r_a} \frac{g(R_a)}{R_a} \mathcal{Y}_{0J}^{JM}(\hat{r}_a, \hat{R}_a), \quad (4.46)$$

avec $(-1)^\Pi = (-1)^J$.

Comme dans le cas électron-hydrogène, $g(R)/R$ est un paquet d'ondes sphériques gaussien

$$g(R) = \frac{1}{(\pi)^{\frac{1}{4}} (\sigma_R)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{(R - R_0)^2}{2(\sigma_R)^2}} e^{ik_0 R}, \quad (4.47)$$

où $k_0 < 0$ est la valeur moyenne du vecteur d'onde collisionnel et σ_R la largeur de la distribution définie comme en (3.34). L'énergie collisionnelle moyenne de ce paquet d'ondes est donnée par

$$\langle E^{\text{coll}} \rangle = E_0 = \frac{k_0^2}{2\mu_{R_a}} + \frac{1}{4\sigma_R^2 \mu_{R_a}}. \quad (4.48)$$

La fonction d'onde initiale (4.46) peut aisément être écrite dans le référentiel BF(a) des réactifs à l'aide de la relation (4.34). Si nécessaire, elle peut être écrite dans le référentiel BF(c) des produits selon (4.41). Elle est ensuite propagée selon l'équation (4.39) et analysée pour obtenir l'information souhaitée.

Analyse du paquet d'ondes

Nous utilisons ici une méthode d'analyse différente de celle présentée dans le cas électron-hydrogène, reposant sur la transformation de Fourier temps-énergie de la fonction d'onde. Cette méthode, initialement développée par Balint-Kurti *et al.* (1990) pour l'étude des processus de photofragmentation, présente l'avantage de fournir des résultats résolus vibrationnellement et rotationnellement sur une large gamme énergétique en un seul calcul. Marston *et al.* (1991) l'appliquent à l'étude de la collision réactive $F + H_2 \rightarrow FH + H$ dans un modèle linéaire. Balint-Kurti *et al.* (1993) l'utilisent ensuite pour l'étude de la collision à deux atomes lourds $Li + HF \rightarrow LiF + H$, dans un modèle à géométrie angulaire fixée. Elle est ensuite utilisée pour traiter différentes collisions réactives

triatomiques dans le cas $J = 0$ en prenant en compte les trois dimensions du système (Gögtas *et al.* 1996, Gray et Balint-Kurti 1998, Monnerville *et al.* 2000), mais également des processus de fragmentation d'états résonants (Gray 1992) ou de photodissociation (Brown et Balint-Kurti 2000a, 2000b).

L'analyse est réalisée le long d'une ligne $R_c = R_\infty$ fixe située hors de la région d'interaction. La partie de la fonction d'onde traversant cette ligne correspond à la partie ayant réagi selon (4.40). Notant $v_{v_F j_F}(r_c)$ la fonction vibrationnelle réduite de la molécule AB , les coefficients

$$C_{FI}(t) = \int \frac{v_{v_F j_F}^*(r_c)}{r_c} \mathcal{Y}_{j_F \ell_F}^{JM*}(\hat{r}_c, \hat{R}_c) \Psi^\Gamma(\vec{r}_c, R_c = R_\infty, \hat{R}_c, t) d\vec{r}_c d\hat{R}_c \quad (4.49)$$

sont calculés au cours de la propagation. Les indices F et I de ces coefficients sont des notations collectives pour les indices $F = (v_F, j_F, \ell_F)$ et $I = (v_I, j_I, \ell_I)$. Les $C_{FI}(t)$ dépendent bien sûr de la symétrie Γ , nous ne faisons cependant pas figurer cet indice afin d'alléger les notations. Balint-Kurti montre que la demi-transformée de Fourier

$$A_{FI}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{iEt} C_{FI}(t) dt \quad (4.50)$$

de ces coefficients est liée à la matrice S par la relation

$$S_{F,I}^{c,a}(E) = - \left(\frac{k_F^c k_I^a}{\mu_{R_c} \mu_{R_a}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-ik_F^c R_\infty} \frac{A_{FI}(E)}{\bar{g}(-k_I^a)}, \quad (4.51)$$

où les vecteurs d'onde sont donnés par

$$k_I^a = \sqrt{2\mu_{R_a}(E - \epsilon_{v_I j_I}^a)} \quad \text{et} \quad k_F^c = \sqrt{2\mu_{R_c}(E - \epsilon_{v_F j_F}^c)}, \quad (4.52)$$

avec $\epsilon_{v_I j_I}^a$ et $\epsilon_{v_F j_F}^c$ les énergies des diatomiques BC et AB .

La démonstration est donnée par exemple par Gray et Balint-Kurti (1998) pour le cas colinéaire ($j = \ell = J = 0$). Nous présentons ici la démonstration pour le cas général.

Reportant les coefficients $C_{FI}(t)$ dans la demi-transformée de Fourier, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} A_{FI}(E) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty dt \int_0^\infty R_c^2 dR_c e^{iEt} \frac{\delta(R_c - R_\infty)}{R_c} \\ &\quad \int d\vec{r}_c d\hat{R}_c \frac{v_{v_F j_F}^*(r_c)}{r_c} \mathcal{Y}_{j_F \ell_F}^{JM*}(\hat{r}_c, \hat{R}_c) e^{-iHt} \Psi^\Gamma(\vec{r}_c, \vec{R}_c, t = 0) \end{aligned} \quad (4.53)$$

où nous avons utilisé l'équation d'évolution de la fonction d'onde et où nous avons introduit une intégration sur la coordonnée R_c à l'aide d'une fonction de Dirac. Nous utilisons ensuite les fonctions de diffusion $\psi_F^-(\vec{r}, \vec{R}, E)$, fonctions propres d'énergies E de l'hamiltonien du système, pour une symétrie $\Gamma = (J, M, \Pi)$ fixée. Ces fonctions sont normalisées en énergie par la relation

$$\int d\vec{r} d\vec{R} \psi_F^{-*}(\vec{r}, \vec{R}, E') \psi_F^-(\vec{r}, \vec{R}, E) = \delta(E - E'). \quad (4.54)$$

Selon le système de coordonnées de Jacobi utilisé pour les noyaux, ces fonctions, exprimées dans le référentiel SF, ont les comportements asymptotiques

$$\begin{aligned} \psi_F^-(\vec{r}_c, \vec{R}_c, E) &\underset{R_c \rightarrow \infty}{\sim} \left(\frac{\mu_{R_c}}{2\pi k_F^c} \right)^{\frac{1}{2}} \left[e^{ik_F^c R_c} \frac{v_{v_F j_F}(r_c)}{r_c R_c} \mathcal{Y}_{j_F \ell_F}^{JM}(\hat{r}_c, \hat{R}_c) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{F'} (S_{F, F'}^{c,c})^* \left(\frac{k_F^c}{k_{F'}^c} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-ik_{F'}^c R_c} \frac{v_{v_{F'} j_{F'}}(r_c)}{r_c R_c} \mathcal{Y}_{j_{F'} \ell_{F'}}^{JM}(\hat{r}_c, \hat{R}_c) \right] \\ \psi_F^-(\vec{r}_a, \vec{R}_a, E) &\underset{R_a \rightarrow \infty}{\sim} - \left(\frac{\mu_{R_a}}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{I'} (S_{F, I'}^{c,a})^* \left(\frac{k_F^c}{k_{I'}^a} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-ik_{I'}^a R_a} \frac{v_{v_{I'} j_{I'}}(r_a)}{r_a R_a} \mathcal{Y}_{j_{I'} \ell_{I'}}^{JM}(\hat{r}_a, \hat{R}_a), \end{aligned} \quad (4.55)$$

où les vecteurs d'onde sont définis en (4.52). Ces formes asymptotiques des fonctions de diffusion $\psi_F^-(\vec{r}, \vec{R}, E)$ sont obtenues par résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire indépendante du temps en suivant le même raisonnement que celui présenté dans la première partie du chapitre précédent pour le système électron-hydrogène. Ces fonctions satisfont la relation

$$\text{Id} = \int_{-\infty}^{\infty} dE' \sum_F |\psi_F^-(E')\rangle \langle \psi_F^-(E')| \quad (4.56)$$

où nous avons noté Id l'opérateur identité. Reportant (4.56) dans (4.53), nous obtenons

$$\begin{aligned} A_{FI}(E) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dE' \sum_{F'} e^{i(E-E')t} \int_0^{\infty} R_c dR_c \delta(R_c - R_{\infty}) \\ &\quad \int d\vec{r}_c d\hat{R}_c \frac{v_{v_F j_F}^*(r_c)}{r_c} \mathcal{Y}_{j_F \ell_F}^{JM*}(\hat{r}_c, \hat{R}_c) \psi_{F'}^-(\vec{r}_c, \vec{R}_c, E') \langle \psi_{F'}^-(\vec{r}_c, \vec{R}_c, E') | \Psi^{\Gamma \ell_I}(\vec{r}_c, \vec{R}_c, t=0) \rangle. \end{aligned} \quad (4.57)$$

Considérant qu'au temps $t = 0$, la fonction d'onde du système n'a de valeurs significatives que pour $R_a \rightarrow \infty$, la dernière intégrale à droite de cette équation, portant sur l'ensemble des coordonnées nucléaires, peut être facilement évaluée dans les coordonnées des réactifs (a) en utilisant la forme asymptotique correspondante de la fonction de diffusion. Utilisant les propriétés d'orthonormalité des fonctions vibrationnelles et angulaires, nous obtenons

$$\langle \psi_{F'}^-(\vec{r}_c, \vec{R}_c, E') | \Psi^{\Gamma}(\vec{r}_c, \vec{R}_c, t=0) \rangle = -(\mu_{R_a})^{\frac{1}{2}} S_{F', I}^{c,a} \frac{\bar{g}(-k_I^{a'})}{(k_I^{a'})^{\frac{1}{2}}} \quad (4.58)$$

où $\bar{g}(-k_I^{a'})$ est la transformée de Fourier du paquet d'ondes initial en $-k_I^{a'} < 0$

$$\bar{g}(-k_I^{a'}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(R_a) e^{ik_I^{a'} R_a} dR_a, \quad (4.59)$$

et où nous avons utilisé l'approximation

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(R_a) e^{ik_I^{a'} R_a} dR_a \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} g(R_a) e^{ik_I^{a'} R_a} dR_a, \quad (4.60)$$

correcte si la largeur spatiale σ_R du paquet d'ondes est suffisamment faible compte tenu de la distance initiale moyenne R_0 .

Reportant (4.58) dans les $A_{FI}(E)$ et effectuant l'intégration sur R_c nous obtenons

$$A_{FI}(E) = - \left(\frac{\mu_{R_a}}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty dE' \sum_{F'} e^{i(E-E')t} S_{F',I}^{c,a} \frac{\bar{g}(-k_I^a)}{(k_I^a)^{\frac{1}{2}}} \int d\vec{r}_c d\hat{R}_c R_\infty \frac{v_{v_F j_F}^*(r_c)}{r_c} \mathcal{Y}_{j_F \ell_F}^{JM*}(\hat{r}_c, \hat{R}_c) \psi_{F'}^-(\vec{r}_c, R_\infty, \hat{R}_c, E'). \quad (4.61)$$

Les $\psi_{F'}^-(\vec{r}_c, R_\infty, \hat{R}_c, E')$ sont donnés par les formes asymptotiques (4.55) pour $R_c \rightarrow \infty$, nous pouvons alors effectuer les intégrations selon \vec{r}_c et \hat{R}_c . L'intégration sur l'énergie E' est ensuite réalisée en utilisant la relation

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dt e^{i(E-E')t} = \frac{\delta(E-E')}{2} + \frac{i}{2\pi} \wp \left(\frac{1}{E-E'} \right) \quad (4.62)$$

où \wp désigne l'intégrale en valeur principale. Comme $R_\infty \rightarrow \infty$, les termes $e^{\pm ik' R_\infty} / (E-E')$ intervenant dans les $A_{FI}(E)$ oscillent très rapidement et sont peu étendus en énergie. Pour une fonction $s(E')$ variant plus lentement que ces termes au voisinage de $E' = E$, on peut écrire

$$\begin{aligned} \wp \int_{-\infty}^\infty dE' \frac{i e^{\pm ik' R_\infty}}{2\pi(E-E')} s(E') &\approx s(E) \wp \int_{-\infty}^\infty dE' \frac{i e^{\pm ik' R_\infty}}{2\pi(E-E')} \\ &\approx \pm \frac{1}{2} e^{\pm ik R_\infty} s(E), \end{aligned} \quad (4.63)$$

où l'intégration est effectuée par le théorème des résidus, pour un contour formé d'un demi-cercle centré en l'origine et de la portion correspondante de l'axe réel, dans le demi-plan complexe où l'exponentielle est bornée.

Nous obtenons alors le résultat attendu pour les coefficients $A_{FI}(E)$

$$A_{FI}(E) = - \left(\frac{\mu_{R_c} \mu_{R_a}}{k_F^c k_I^a} \right)^{\frac{1}{2}} S_{F,I}^{c,a}(E) \bar{g}(-k_I^a) e^{ik_F^c R_\infty}, \quad (4.64)$$

conduisant à la relation (4.51).

En pratique, les calculs des coefficients $C_{FI}(t)$ peuvent être effectués dans l'un ou l'autre des référentiels en utilisant les relations de transformation (4.34) et (4.35) entre les fonctions de bases SF et BF. En coordonnées SF, les intégrales angulaires sont réalisées selon les angles (θ_r, ψ_r) et (θ_R, ψ_R) alors qu'en coordonnées BF, elles sont réalisées selon l'angle γ et les trois angles d'Euler (ψ_R, θ_R, χ) .

La probabilité $\mathcal{P}_{v_F, j_F}^\Gamma(E)$ de réaction de l'état initial (v_I, j_I) de la molécule BC , vers l'état final (v_F, j_F) de la molécule AB , en fonction de l'énergie, pour la symétrie $\Gamma = (J, M, \Pi)$ est donnée par la sommation sur ℓ_F des modules au carré des matrices S correspondantes

$$\mathcal{P}_{v_F, j_F}^\Gamma = \sum_{\ell_F} |S_{F,I}^{c,a}(E)|^2 = \sum_{\ell_F} \frac{k_F^c k_I^a}{\mu_{R_c} \mu_{R_a}} \left| \frac{A_{FI}(E)}{\bar{g}(-k_I^a)} \right|^2. \quad (4.65)$$

Sommant sur toutes les valeurs possibles de j_F , nous obtenons une résolution simplement vibrationnelle

$$\mathcal{P}_{v_F}^\Gamma = \sum_{j_F} \mathcal{P}_{v_F, j_F}^\Gamma. \quad (4.66)$$

La probabilité totale de réaction $A + BC \rightarrow AB + C$ est obtenue en sommant sur toutes les valeurs de v_F

$$\mathcal{P}_{\text{tot}}^\Gamma = \sum_{v_F} \mathcal{P}_{v_F}^\Gamma. \quad (4.67)$$

Notons que les résultats précédents sont valables sur des gammes énergétiques pour lesquelles les voies de réaction conduisant à une dissociation totale $A + BC \rightarrow A + B + C$, ou à la formation de la diatomique AC sont fermées. Dans le cas contraire, ces voies de sortie possibles doivent être prises en compte dans la forme asymptotique des fonctions de diffusion (4.55). Pour les systèmes que nous avons étudiés où les atomes B et C sont identiques, la voie de réaction conduisant à la formation de la diatomique AC n'est bien entendu pas fermée. Elle peut cependant facilement être prise en compte dans les calculs puisque par symétrie, la probabilité de réaction conduisant au système $(AC + B)$ est égale à celle conduisant au système $(AB + C)$ calculée comme précédemment. Nous travaillons dans des gammes énergétiques ne permettant pas la dissociation totale du système.

En pratique, les coefficients $C_{FI}(t)$ sont calculés puis stockés à chaque étape de la propagation temporelle pour l'évaluation de la transformée de Fourier en fin de propagation. Nous choisissons de propager le paquet d'ondes dans le système de coordonnées des produits, ceci permet d'effectuer les calculs des $C_{FI}(t)$ sans transformations de coordonnées préalables. En contrepartie, la fonction d'onde initiale correspondant aux réactifs doit être exprimée dans le système de coordonnées des produits, ceci nécessite un grand nombre de fonctions de base angulaire.

Cette méthode d'analyse ne requiert pas, comme dans le chapitre précédent, la connaissance de la fonction d'onde dans tout l'espace, seule la partie située le long de la ligne d'analyse est utilisée pour le calcul des coefficients $C_{FI}(t)$. Les composantes du paquet d'ondes ayant traversé cette ligne peuvent donc être éliminées par l'une des méthodes d'absorption présentées dans le premier chapitre. Pour les collisions réactives, le nombre de voies de sorties possibles est très important, les différences d'énergie cinétique résiduelle dans ces voies créent de grandes différences de temps de propagation entre les composantes du paquet d'ondes. Si le système passe au cours de la collision dans un état résonant, de longue durée de vie, les composantes énergétiques correspondantes sortent de la région d'interaction beaucoup plus tard que le reste du paquet d'ondes. À moins d'utiliser des grilles extrêmement étendues, les composantes rapides de la fonction d'onde atteignent les bords, sont réfléchies et viennent artificiellement retraverser la ligne d'analyse bien avant que les composantes lentes ne soient sorties. De telles grilles ne sont pas numériquement envisageables et l'atténuation du paquet d'ondes en bordure de grille est indispensable pour l'étude de ce type de processus.

Cas des collisions réactives du type $A + H_2 \rightarrow AH + H$

Les deux réactions que nous avons étudiées concernent des systèmes du type $A+H_2$. Les probabilités de réaction (4.65) doivent être multipliées par deux puisqu'il existe deux voies de sortie équivalentes $AH + H$ et que le calcul des coefficients $C_{FI}(t)$ n'en considère qu'une

$$\mathcal{P}_{v_F, j_F}^\Gamma = 2 \sum_{\ell_F} \frac{k_F^c k_I^a}{\mu_{R_c} \mu_{R_a}} \left| \frac{A_{FI}(E)}{\bar{g}(-k_I^a)} \right|^2. \quad (4.68)$$

Dans notre étude, nous nous sommes restreints au cas où le moment angulaire nucléaire total J est nul. Par suite, ses projections M et K sur les axes respectifs Z et z des

référentiels SF et BF sont nulles et Π est pair. Dans ce cas particulier, les fonctions de base angulaires BF deviennent

$$y_{j0}^{00\Pi} = \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} \mathcal{P}_j(\cos \gamma), \quad (4.69)$$

avec les polynômes de Legendre normalisés $\mathcal{P}_j(\cos \gamma) = \sqrt{(2j+1)/2} P_j(\cos \gamma)$. Les fonctions angulaires BF et SF sont liées par la relation

$$y_{j0}^{00\Pi} = (-1)^j \mathcal{Y}_{jj}^{00} \quad (4.70)$$

et le passage d'un référentiel à l'autre est immédiat. Dans ce cas particulier, les trois coordonnées (r, R, γ) suffisent pour décrire le système, la fonction d'onde est indépendante des angles d'Euler. Nous travaillons dans le référentiel BF, la fonction d'onde est donnée par

$$\Psi^{\Gamma_0}(r, R, \gamma, t) = \sum_j \frac{\psi_j^{\Gamma_0}(r, R, t)}{rR} \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} \mathcal{P}_j(\cos \gamma), \quad (4.71)$$

où nous avons noté Γ_0 la symétrie $\Gamma_0 = (J = 0, M = 0, \Pi \text{ pair})$. Dans la suite nous ne reportons plus cet indice afin de simplifier les notations, tous les calculs sont présentés pour cette symétrie. D'autre part comme $J = 0$, ℓ_F ne peut prendre d'autres valeurs que j_F et l'expression des probabilités de réaction se simplifie en

$$\mathcal{P}_{v_F, j_F} = 2 \frac{k_F^c k_I^a}{\mu_{R_c} \mu_{R_a}} \left| \frac{A_{FI}(E)}{\bar{g}(-k_I^a)} \right|^2. \quad (4.72)$$

Dans la suite du texte, les coordonnées de Jacobi des produits sont simplement notées (\vec{r}, \vec{R}) afin d'alléger les équations.

4.2 Méthode

4.2.1 Représentation spatiale

La fonction d'onde radiale de l'expression (4.71) est développée sur des fonctions DVR $\varphi_m(r)$ et $\varphi_n(R)$ associées à des grilles régulières selon les deux coordonnées radiales

$$\Psi(r, R, \gamma, t) = \sum_j \sum_{mn} \alpha_{mnj}(t) \frac{\varphi_m(r)}{r} \frac{\varphi_n(R)}{R} \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} \mathcal{P}_j(\cos \gamma). \quad (4.73)$$

Les fonctions DVR sont normalisées et satisfont les relations

$$\varphi_m(r_n) = \frac{\delta_{mn}}{\sqrt{\omega_m}} \quad (4.74)$$

où les ω_m sont les poids de la quadrature associée aux points r_m de la grille et utilisée pour les calculs d'intégrales. Rappelons que les intégrations effectuées sur tout l'espace comprennent les intégrations sur les trois angles d'Euler (ψ_R, θ_R, χ) . Si les fonctions à intégrer ne dépendent pas de ces angles les trois intégrales correspondantes interviennent comme un facteur $8\pi^2$. Ainsi le terme en $1/\sqrt{8\pi^2}$ des fonctions (4.73) garantit leur normalisation.

Nous utilisons les fonctions $\varphi_m(r)$ de la DVR régulière proposée par Colbert et Miller (1992) pour l'intervalle $]0, \infty[$. Les auteurs construisent d'abord une DVR régulière sur l'intervalle $]a, b[$ à l'aide de fonctions sinusoïdales orthonormées

$$\Phi_k(r) = \left(\frac{2}{b-a}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{k\pi(r-a)}{b-a}\right) \quad i = 1, \dots, N-1. \quad (4.75)$$

Les fonctions DVR $\varphi_m(r)$ satisfaisant les relations (4.74) sont développées sur la base des $\Phi_k(r)$

$$\varphi_m(r) = \sum_k \sqrt{\omega_m} \Phi_k(r_m) \Phi_k(r) \quad m = 1, \dots, N-1. \quad (4.76)$$

Les poids de la quadrature associée valent $\omega_m = (b-a)/N = \Delta$, l'écart entre les points $r_m = m\Delta$ de la grille. La quadrature est équivalente à une intégration par la méthode des rectangles, elle est exacte pour les éléments de matrice d'énergie cinétique dans la base des $\Phi_k(r)$. Dans la DVR, les matrices de type potentiel sont diagonales, Colbert et Miller calculent les éléments de matrice d'énergie cinétique en utilisant le développement (4.76). La DVR correspondant à l'intervalle $]0, \infty[$ qui nous intéresse est ensuite obtenue par passage à la limite $a \rightarrow 0$ et $b \rightarrow \infty$. Les éléments de la matrice d'énergie cinétique

$$T = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \quad \text{où } \mu \text{ est la masse du système} \quad (4.77)$$

s'écrivent alors

$$T_{mn}]0, \infty[= \frac{(-1)^{(m-n)}}{2\mu\Delta^2} \begin{cases} \pi^2/3 - 1/2m^2 & m = n \\ \frac{2}{(m-n)^2} - \frac{2}{(m+n)^2} & m \neq n. \end{cases} \quad (4.78)$$

Notons que ces éléments de matrice sont différents de ceux correspondant à l'intervalle $] - \infty, \infty[$ obtenus par la même méthode et donnés par

$$T_{mn}] - \infty, \infty[= \frac{(-1)^{(m-n)}}{2\mu\Delta^2} \begin{cases} \pi^2/3 & m = n \\ \frac{2}{(m-n)^2} & m \neq n. \end{cases} \quad (4.79)$$

Cependant, les différences importantes entre ces deux expressions correspondent aux faibles valeurs de m et n , soit aux points de grille $r_m = m\Delta$, $r_n = n\Delta$ proches de l'origine. Pour ces points, l'énergie potentielle est élevée en raison de la forte répulsion entre les noyaux, aussi nous pouvons supposer que des calculs effectués en utilisant l'expression (4.78) ne doivent pas donner des résultats très différents de ceux qui seraient obtenus avec l'expression (4.79).

Ces éléments de matrice pour l'intervalle $] - \infty, \infty[$ sont identiques à ceux obtenus par une méthode de différences finies d'ordre $n \rightarrow \infty$. Ils correspondent également à ceux calculés par la méthode de Schwartz (1985). Celui-ci propose une fonction de référence $v(r) = \sin((\pi x)/\Delta)$ définissant une grille régulière de pas Δ . Pour les fonctions de base

$$\varphi_m(r) = \frac{1}{\sqrt{\omega_m}} \frac{v(r)}{a_m(r-r_m)} \quad \text{avec } a_m = v'(r_m), \quad (4.80)$$

la matrice d'énergie cinétique est donnée par

$$T_{mn} = \frac{(-1)^{(m-n)}}{2\mu\Delta^2} \begin{cases} \pi^2/3 & m = n \\ \sqrt{\frac{\omega_m}{\omega_n}} \frac{2}{(m-n)^2} & m \neq n. \end{cases} \quad (4.81)$$

Les poids ω_m sont calculés par la relation (2.16). Pour l'intervalle $]-\infty, \infty[$, le calcul donne $\omega_m = \Delta$ et les T_{mn} sont ceux de Colbert et Miller. Cependant pour un intervalle $]a, b[$ quelconque, les poids ne peuvent plus être déterminés analytiquement. Pour l'intervalle $]0, \infty[$, nous obtenons

$$\omega_m = \frac{\Delta}{\pi} \int_{-m\pi}^0 \frac{\sin y}{y} dy + \frac{\Delta}{2} \quad (4.82)$$

et les éléments de matrice d'énergie cinétique sont différents de ceux calculés par Colbert et Miller. Baye et Heenen (1986) proposent une grille régulière de N points et de pas $\Delta = 1$ sur l'intervalle $] -N/2, N/2[$, les fonctions de grille de type DVR sont construites par un développement de la forme (4.76) mais avec des fonctions $\Phi_k(r) = \exp(i(2\pi kr)/N)/\sqrt{N}$. Les résultats qu'ils obtiennent pour les éléments de matrice d'énergie cinétique tendent vers (4.79) dans la limite $N \rightarrow \infty$ correspondant à l'intervalle $] -\infty, \infty[$.

Colbert et Miller calculent les fonctions $\varphi_m(r)$ définies sur l'intervalle $]a, b[$ à l'aide des relations (4.75, 4.76) et montrent que dans la limite $a \rightarrow \infty$, $b \rightarrow -\infty$, ces fonctions tendent vers $\varphi_m(r) = \sin(\pi(r - r_m)/\Delta)/(\sqrt{\Delta}\pi(r - r_m)/\Delta)$. Utilisant la même démarche pour l'intervalle $]0, \infty[$, nous obtenons

$$\varphi_m(r) = \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \left(\frac{\sin(\pi(r - r_m)/\Delta)}{\pi(r - r_m)/\Delta} - \frac{\sin(\pi(r + r_m)/\Delta)}{\pi(r + r_m)/\Delta} \right) \quad (4.83)$$

pour l'expression des fonctions des bases radiales.

Les tests de convergence effectués par Colbert et Miller montrent qu'une précision satisfaisante est obtenue pour environ quatre points de grille par longueur d'onde de De Bröglie $\Delta \leq \lambda_{\mathcal{DB}}/4$, soit encore $\mu\Delta^2 \leq \pi^2/2E_0$. Pour les collisions réactives $A + \text{H}_2 \rightarrow \text{AH} + \text{H}$ qui nous intéressent, les masses réduites μ_r et μ_R associées aux coordonnées des produits sont peu différentes et nous choisissons le même pas Δ pour les deux grilles radiales. La fonction d'onde ayant une distribution énergétique relativement large, il faut généralement choisir Δ plus petit que $\lambda_{\mathcal{DB}}/4$ pour tenir correctement compte des composantes de faible énergie.

Dans le cas $J = 0$, l'hamiltonien du système, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, est donné par

$$H = -\frac{1}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{j}^2}{2\mu_r r^2} - \frac{1}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{j}^2}{2\mu_R R^2} + W(r, R, \gamma). \quad (4.84)$$

L'évaluation des éléments des matrices cinétiques $\partial^2/\partial r^2$ et $\partial^2/\partial R^2$ est effectuée simplement dans la base (4.73) à l'aide des relations (4.78). L'évaluation des éléments de matrice correspondant aux opérateurs \vec{j}^2 est aisée dans cette base puisque les $\mathcal{P}_j(\cos \gamma) = \sqrt{2\pi} Y_{j0}(\gamma, 0)$ sont fonctions propres de ces opérateurs. L'évaluation de la matrice d'énergie potentielle électronique est plus complexe. Elle peut être réalisée en développant $W(r, R, \gamma)$ sur une base de polynômes de Legendre et utilisant ensuite les relations d'algèbre angulaire usuelles. Ceci revient en quelque sorte à la méthode choisie dans l'étude

des collisions électron-atome. Cependant le nombre de canaux angulaires intervenant dans le développement de la fonction d'onde est beaucoup plus important que dans le cas atomique, cette méthode perd alors de son efficacité, en particulier pour la propagation temporelle par la méthode *Split-Operator*. En effet, l'application de l'opérateur d'évolution lié à $W(r, R, \gamma)$ nécessite la transformation dans la base diagonale de cet opérateur. $W(r, R, \gamma)$ doit être diagonalisé pour chaque point de grille radiale (r_n, R_m) , pour un grand nombre de canaux angulaires, le stockage des vecteurs propres permettant les transformations de bases devient difficile. D'autre part, le développement en polynômes de Legendre du potentiel introduit une approximation supplémentaire dans le calcul.

Nous préférons ainsi utiliser une DVR construite sur les polynômes de Legendre pour décrire la partie angulaire. Les fonctions DVR satisfont les relations $\phi_j(\gamma_i) = \delta_{ij}/\sqrt{w_j}$ et sont construites selon le développement

$$\phi_j(\cos \gamma) = \sum_{k=0}^{N_\gamma-1} \sqrt{w_j} \mathcal{P}_k(\cos \gamma_j) \mathcal{P}_k(\cos \gamma), \quad j = 1, \dots, N_\gamma, \quad (4.85)$$

les points γ_j de grille sont les zéros du polynôme de Legendre de degré N_γ et les intégrales sur l'angle γ peuvent être évaluées à l'aide de la quadrature de Gauss-Legendre correspondante, de poids w_j . La matrice d'énergie potentielle est diagonale dans la base produit direct des trois DVR selon r , R et γ

$$\langle m'n'\phi'_j | W | mn\phi_j \rangle \approx W(r_m, R_n, \gamma_j) \delta_{mm'} \delta_{nn'} \delta_{jj'}, \quad (4.86)$$

avec la notation

$$\langle rR\gamma | mn\phi_j \rangle = \frac{\varphi_m(r)}{r} \frac{\varphi_n(R)}{R} \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} \phi_j(\cos \gamma). \quad (4.87)$$

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, posant $x = \cos \gamma$ et utilisant les relations de Christoffel-Darboux pour les polynômes orthogonaux (Szegő 1974), les fonctions DVR angulaires peuvent être mises sous la forme

$$\phi_j(x) = \frac{1}{\sqrt{w_j}} \frac{1}{P'_{N_\gamma}(x_j)} \frac{P_{N_\gamma}(x)}{x - x_j} \quad (4.88)$$

où la dérivation est effectuée par rapport à la variable x . La méthode est équivalente à une interpolation de Schwartz de fonction de référence $v(r) = P_{N_\gamma}(x)$.

Cependant, nous préférons garder la forme (4.85) qui permet d'effectuer la transformation de la DVR vers la base des polynômes de Legendre. Réciproquement les polynômes de Legendre normalisés $\mathcal{P}_j(\cos \gamma)$ peuvent être écrits

$$\mathcal{P}_j(\cos \gamma) = \sum_{k=1}^{N_\gamma} \sqrt{w_k} \mathcal{P}_j(\cos \gamma_k) \phi_k(\cos \gamma) \quad j = 0, \dots, N_\gamma - 1. \quad (4.89)$$

Dans la base produit direct des trois DVR, la fonction d'onde est donnée par

$$\Psi(r, R, \gamma, t) = \sum_j \sum_{mn} \beta_{mnj}(t) \frac{\varphi_m(r)}{r} \frac{\varphi_n(R)}{R} \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} \phi_j(\cos \gamma) \quad (4.90)$$

avec les coefficients

$$\beta_{mnj}(t) = \sqrt{\omega_m \omega_n w_j} \sqrt{8\pi^2} r_m R_n \Psi(r_m, R_n, \gamma_j, t). \quad (4.91)$$

Les relations de transformation entre cette forme et la forme (4.73) sont données par (4.85, 4.89) et peuvent être écrites sous la forme matricielle

$$\boldsymbol{\alpha}(t) = \mathbf{P}_\gamma \boldsymbol{\beta}(t) \quad \text{et réciproquement} \quad \boldsymbol{\beta}(t) = \mathbf{P}_\gamma^{-1} \boldsymbol{\alpha}(t) \quad (4.92)$$

où $\boldsymbol{\alpha}(t)$ et $\boldsymbol{\beta}(t)$ sont les vecteurs constitués des composantes $\alpha_{mnj}(t)$ et $\beta_{mnj}(t)$ de la fonction d'onde et où \mathbf{P}_γ est la matrice de passage permettant la transformation de la base (4.90) vers la base (4.73). D'après les relations (4.85) ou (4.89), les éléments de cette matrice sont donnés par

$$(\mathbf{P}_\gamma)_{mnj,m'n'j'} = \delta_{mm'} \delta_{nn'} \sqrt{w'_j} \mathcal{P}_j(\cos \gamma'_j), \quad (4.93)$$

elle est unitaire et orthogonale.

D'après (4.46) la fonction d'onde du système en coordonnées de Jacobi des réactifs, au temps $t = 0$, dans le référentiel SF, pour un état $v_I = 0$, $j_I = 0$ de la molécule diatomique H_2 , s'écrit

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t = 0) = \frac{v_{00}(r_a) g(R_a)}{r_a R_a} \mathcal{Y}_{00}^{00}(\hat{r}_a, \hat{R}_a). \quad (4.94)$$

D'après (4.34, 4.35), pour $j_I = 0$, $\mathcal{Y}_{00}^{00} = \mathcal{Y}_{00}^{00} = 1/4\pi$, l'expression de la fonction initiale dans le système de coordonnées des produits est donc indépendante des angles, elle est inchangée dans le référentiel BF

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t = 0) = \frac{v_{00}(r_a) g(R_a)}{r_a R_a} \frac{1}{4\pi}. \quad (4.95)$$

Les fonctions vibrationnelles réduites $v_{v,j}(r_a)$ de la molécule H_2 sont calculées par diagonalisation de l'hamiltonien vibrationnel correspondant, pour une valeur de j fixée

$$h_{\text{H}_2j} = -\frac{1}{2\mu_{r_a}} \frac{\partial^2}{\partial r_a^2} + \frac{j(j+1)}{2\mu_{r_a} r_a^2} + W_{\text{H}_2}(r) \quad (4.96)$$

sur une DVR régulière $\varphi_m(r_a)$ selon la coordonnée radiale r_a des réactifs. Les matrices d'énergie potentielle électronique et d'énergie centrifuge de H_2 sont diagonales dans cette base et les éléments de matrice de la partie cinétique sont données par les relations (4.78).

Étant indépendante des angles d'Euler, la fonction initiale (4.95) peut être directement développée sur la base produit direct des trois DVR sans passer par la transformation (4.41). Les coefficients sont donnés par

$$\beta_{mnj}(t = 0) = \sqrt{\omega_m \omega_n \omega_j} r_m R_n \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{v_{00}(r_{a_{mnj}}) g(R_{a_{mnj}})}{r_{a_{mnj}} R_{a_{mnj}}}, \quad (4.97)$$

où $r_{a_{mnj}}$ et $R_{a_{mnj}}$ sont les valeurs de r_a et R_a pour $r = r_m$, $R = R_n$ et $\gamma = \gamma_j$. Les relations métriques du triangle permettent de relier les coordonnées de Jacobi des réactifs à celles des produits et nous obtenons

$$\begin{aligned} r_{a_{mnj}} &= \left(\frac{m_A^2}{(m_A + m_H)^2} r_m^2 + R_n^2 - 2 \frac{m_A}{(m_A + m_H)} r_m R_n \cos \gamma_j \right)^{\frac{1}{2}} \\ R_{a_{mnj}} &= \left(\frac{r_1^2 + r_2^2}{2} - \frac{r_3^2}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (4.98)$$

où nous avons noté

$$\begin{aligned}
r_1 &= r_m \\
r_3 &= r_{a_{mnj}} \\
r_2 &= \left(\frac{m_{\text{H}}^2}{(m_{\text{A}} + m_{\text{H}})^2} r_m^2 + R_n^2 - 2 \frac{m_{\text{H}}}{(m_{\text{A}} + m_{\text{H}})} r_m R_n \cos \gamma_j \right)^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned} \tag{4.99}$$

Les valeurs de $g(R_{a_{mnj}})$ sont calculées exactement d'après (4.47), celles de $v_{00}(r_{a_{mnj}})$ sont obtenues par interpolation à l'aide du développement de $v_{00}(r_a)$ sur la base DVR selon r_a dont les fonctions $\varphi_k(r_a)$ sont données par (4.83). La fonction d'onde initiale peut ensuite être écrite dans la base (4.73) suivant (4.92).

Comme nous l'avons vu, il faut un grand nombre de fonctions angulaires pour décrire l'état initial (A, H_2) dans les coordonnées correspondant à la configuration $(AH + H)$. En effet, en coordonnées des produits, la plage de valeurs de γ décrivant le système (A, H_2) est très étroite, il faut un grand nombre N_γ de polynômes de Legendre pour la décrire correctement et, par suite, un grand nombre de fonctions DVR $\phi_j(\cos \gamma)$, afin d'avoir suffisamment de points de grille dans la petite région de l'espace angulaire γ couverte par la fonction d'onde. L'angle sous lequel A voit les noyaux de la molécule H_2 est d'autant plus faible que cette molécule est éloignée, ainsi le nombre de fonctions de base N_γ nécessaires pour une description correcte du système augmente avec la position initiale R_0 du paquet d'ondes.

4.2.2 Propagation temporelle

Comme dans le cas électron-hydrogène, la propagation temporelle

$$\Psi(r, R, \gamma, t + \Delta t) = e^{-iH\Delta t} \Psi(r, R, t) \tag{4.100}$$

est effectuée par un méthode de *Split-Operator*. L'hamiltonien du système peut être découpé de différentes façons

$$\begin{aligned}
e^{-iH\Delta t} &= e^{-i(h_R+h_r)\frac{\Delta t}{2}} e^{-iW(r,R,\gamma)\Delta t} e^{-i(h_R+h_r)\frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}(\Delta t)^3 \\
e^{-iH\Delta t} &= e^{-i(h_R+h'_r)\frac{\Delta t}{2}} e^{-iW'(r,R,\gamma)\Delta t} e^{-i(h_R+h'_r)\frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}(\Delta t)^3 \\
e^{-iH\Delta t} &= e^{-i(h'_R+h'_r)\frac{\Delta t}{2}} e^{-iW''(r,R,\gamma)\Delta t} e^{-i(h'_R+h'_r)\frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}(\Delta t)^3,
\end{aligned} \tag{4.101}$$

où les hamiltoniens h_r et h_R ne contiennent que les termes cinétiques et centrifuges

$$h_r = -\frac{1}{2r\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{j}^2}{2\mu_r r^2} \tag{4.102}$$

$$h_R = -\frac{1}{2R\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\vec{j}^2}{2\mu_R R^2}, \tag{4.103}$$

avec les potentiels électroniques

$$W'(r, R, \gamma) = W(r, R, \gamma) - W_{\text{AH}}(r) \tag{4.104}$$

$$W''(r, R, \gamma) = W(r, R, \gamma) - W_{\text{AH}}(r) - W_{\text{AH}}(R) \tag{4.105}$$

et les hamiltoniens

$$h'_r = h_r + W_{AH}(r) = h_{AH} \quad (4.106)$$

$$h'_R = h_R + W_{AH}(R). \quad (4.107)$$

La seconde forme est mieux adaptée que la première à la description de la voie de sortie (AH+H) puisque le terme de potentiel correspondant à la molécule AH est inclus dans le propagateur selon la coordonnée r correspondante. Ce découpage n'est cependant pas particulièrement justifié en début de propagation où le système est dans un état ($A+H_2$). La troisième forme présente l'avantage de mieux représenter la configuration initiale dans l'approximation considérant que chaque atome d'hydrogène est dans le potentiel électronique de la molécule AH en début de propagation et négligeant la distorsion créée par le potentiel de H_2 . Elle tient également correctement compte de la configuration finale selon la coordonnée r . Le terme $W_{AH}(R)$ n'est pas justifié en fin de propagation, cependant ce découpage semble un bon compromis pour des descriptions correctes de l'évolution de la fonction d'onde en coordonnées des produits, en début comme en fin de propagation. Les détails de la propagation donnés dans la suite ainsi que les résultats présentés pour les deux systèmes que nous avons étudiés correspondent à cette troisième forme de découpage. Quelques tests montrent cependant que les deux premières sont elles aussi utilisables, la convergence avec le pas en temps est probablement différente pour ces deux formes mais ceci n'a pas été testé plus précisément.

Notons $|mn\mathcal{P}_j\rangle$ le ket correspondant à la fonction de base (4.73)

$$\langle rR\gamma|mn\mathcal{P}_j\rangle = \frac{\varphi_m(r)}{r} \frac{\varphi_n(R)}{R} \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} \mathcal{P}_j(\cos\gamma). \quad (4.108)$$

Les $\mathcal{P}_j(\cos\gamma)$ sont fonctions propres de \vec{j}^2 , de valeur propre $j(j+1)$. Utilisant les relations d'orthogonalité des $\varphi_m(r)$ et des polynômes de Legendre, nous obtenons les expressions de ces hamiltoniens dans la base (4.73)

$$\langle mn\mathcal{P}_j|h'_r|m'n'\mathcal{P}_{j'}\rangle = \delta_{nn'}\delta_{jj'} \left(T_{mm'} + \delta_{mm'} \left[\frac{j(j+1)}{2\mu_r r_m^2} + W_{AH}(r_m) \right] \right) \quad (4.109)$$

$$\langle mn\mathcal{P}_j|h'_R|m'n'\mathcal{P}_{j'}\rangle = \delta_{mm'}\delta_{jj'} \left(T_{nn'} + \delta_{nn'} \left[\frac{j(j+1)}{2\mu_R R_n^2} + W_{AH}(R_n) \right] \right) \quad (4.110)$$

où les éléments des matrices cinétiques $T_{mm'}$ et $T_{nn'}$ sont donnés par (4.78). Ces hamiltoniens sont bloc-diagonaux selon (n, j) et (m, j) , et indépendants de n et m respectivement. Les blocs correspondants sont diagonalisés dans chaque sous-espace de valeur de j fixée. Notons $\bar{v}_{mj}(r)$ et $\bar{u}_{nj}(r)$ les vecteurs propres de h'_r et h'_R , pour une valeur de j donnée, associés respectivement aux valeurs propres $\epsilon_{r_{mj}}$ et $\epsilon_{R_{nj}}$. Les $\bar{v}_{mj}(r)$ associés aux plus basses valeurs propres sont les états vibrationnels de la molécule AH, ceux associés aux plus hautes valeurs propres sont des pseudo-états.

Les opérateurs d'évolution correspondant à ces hamiltoniens sont appliqués respectivement dans leurs bases diagonales selon

$$e^{-ih'_r \frac{\Delta t}{2}} \boldsymbol{\alpha} = \mathbf{P}_r \boldsymbol{\epsilon}_r \mathbf{P}_r^{-1} \boldsymbol{\alpha} \quad (4.111)$$

$$e^{-ih'_R \frac{\Delta t}{2}} \boldsymbol{\alpha} = \mathbf{P}_R \boldsymbol{\epsilon}_R \mathbf{P}_R^{-1} \boldsymbol{\alpha} \quad (4.112)$$

où α est le vecteur des composantes de la fonction d'onde dans la base (4.73) à l'étape de la propagation considérée, ϵ_r et ϵ_R sont les matrices diagonales

$$(\epsilon_r)_{mnj,m'n'j'} = \delta_{mm'}\delta_{nn'}\delta_{jj'} e^{-i\epsilon_{r_{mj}}\frac{\Delta t}{2}} \quad (4.113)$$

$$(\epsilon_R)_{mnj,m'n'j'} = \delta_{mm'}\delta_{nn'}\delta_{jj'} e^{-i\epsilon_{R_{nj}}\frac{\Delta t}{2}} \quad (4.114)$$

et les matrices \mathbf{P}_r et \mathbf{P}_R sont les matrices de transformation des bases diagonales de h'_r et h'_R vers la base (4.73). Elles sont unitaires et orthogonales, leurs composantes sont données par

$$(\mathbf{P}_r)_{mnj,m'n'j'} = \delta_{nn'}\delta_{jj'} \sqrt{\omega_m}\bar{v}_{m'j'}(r_m) \quad (4.115)$$

$$(\mathbf{P}_R)_{mnj,m'n'j'} = \delta_{mm'}\delta_{jj'} \sqrt{\omega_n}\bar{u}_{n'j'}(R_n). \quad (4.116)$$

L'application des opérateurs d'évolution respectivement associés à h'_r et h'_R est effectuée dans les blocs de $(n = n', j = j')$ et $(m = m', j = j')$ fixés respectivement.

Nous avons vu que la matrice d'énergie potentielle électronique est diagonale dans la base (4.90) produit direct des trois DVR, la fonction d'onde est donc transformée dans cette base pour l'application de l'opérateur d'évolution correspondant

$$e^{-iW''(r,R,\gamma)\Delta t}\alpha = \mathbf{P}_\gamma W \mathbf{P}_\gamma^{-1}\alpha \quad (4.117)$$

avec la matrice diagonale

$$(W)_{mnj,m'n'j'} = \delta_{mm'}\delta_{nn'}\delta_{jj'} e^{-iW''(r_m,R_n,\gamma_j)\Delta t}, \quad (4.118)$$

\mathbf{P}_γ est la matrice de passage de la base (4.90) vers la base (4.73) définie en (4.93). L'application de cet opérateur est effectuée successivement dans les différents blocs $(m' = m, n' = n)$ fixés.

La fonction d'onde est ainsi propagée de $t = 0$ jusqu'à la fin de la réaction.

4.2.3 Absorption du paquet d'ondes en bordure de grille

Nous avons utilisé deux types d'absorption en bordure de grille. La première est appliquée par l'intermédiaire d'une fonction masque donnée par

$$\mathcal{M}(r) = \frac{1}{1 + \exp(C_{\text{abs}}(r - r_{\text{abs}}^0))}, \quad (4.119)$$

qui tend vers 1 pour $r \ll r_{\text{abs}}^0$, prend la valeur 1/2 en r_{abs}^0 puis tend vers 0 pour $r \gg r_{\text{abs}}^0$. Le paramètre C_{abs} détermine la pente avec laquelle la fonction passe de 1 à zéro, ce qui revient à fixer la plage de valeurs $[r_{\text{abs}_1}, r_{\text{abs}_2}]$ sur laquelle la fonction décroît de façon significative. Les paramètres C_{abs} et r_{abs}^0 sont calculés en fonction des valeurs r_{abs_1} et r_{abs_2} de telle sorte que $\mathcal{M}(r_{\text{abs}_1}) = \mathcal{M}_{\text{ini}}$ avec r_{abs}^0 au milieu de l'intervalle $[r_{\text{abs}_1}, r_{\text{abs}_2}]$. Nous choisissons une valeur de \mathcal{M}_{ini} suffisamment proche de 1 pour pouvoir considérer que pour $r \leq r_{\text{abs}_1}$ la fonction masque vaut 1. Cette forme de fonction masque, définie sur tout l'espace radial et de dérivée continue, permet d'éviter la création de discontinuités dans le paquet d'ondes ou ses dérivées. Pour une valeur fixée de \mathcal{M}_{ini} , les paramètres à choisir sont

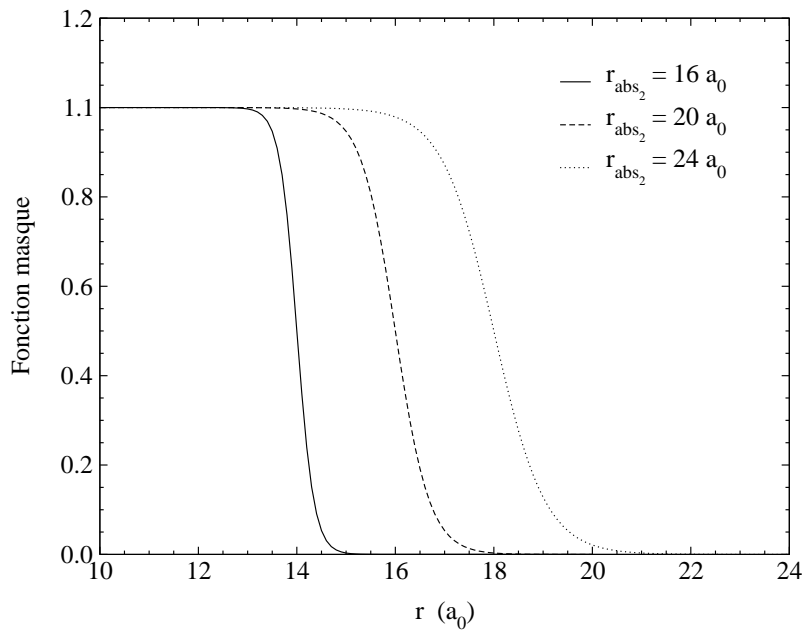


FIG. 4.1 – Fonction masque (4.119) de paramètres $\mathcal{M}_{\text{ini}} = 0.99999$ et $r_{\text{abs}_1} = 12 a_0$ pour différentes valeurs du paramètre r_{abs_2} .

r_{abs_1} et r_{abs_2} , r_{abs_1} détermine la distance à partir de laquelle la fonction masque commence à avoir un effet et la longueur d'absorption est donnée par $L_{\text{abs}} = (r_{\text{abs}_2} - r_{\text{abs}_1})$. Cette fonction masque est représentée en figure 4.1 pour $\mathcal{M}_{\text{ini}} = 0.99999$, $r_{\text{abs}_1} = 12 a_0$ et pour différentes valeurs de r_{abs_2} soit différentes longueurs d'absorption. Notons que cette valeur de \mathcal{M}_{ini} correspond à celle que nous avons choisie pour l'étude des collisions réactives. Le paramètre r_{abs_1} doit être suffisamment grand pour que l'absorption soit réalisée en dehors de la région d'interaction, il reste alors uniquement à optimiser le paramètre r_{abs_2} qui détermine à la fois la pente de la fonction masque et la longueur d'absorption. La longueur r_{max} de la grille peut être choisie légèrement inférieure à r_{abs_2} pour limiter la taille des calculs, il faut cependant garder une longueur de grille permettant d'avoir $\mathcal{M}(r_{\text{max}})$ au moins inférieur à $1/2$. Nous présentons, en figure 4.2, l'effet de l'application d'une fonction masque de ce type sur la propagation d'un paquet d'ondes gaussien libre de paramètres $r_0 = 5 a_0$, $\Delta r = 0.4 a_0$ et $k_0 = 4$ u.a. pour une fonction masque s'étendant de $r_{\text{abs}_1} = 12 a_0$ à $r_{\text{abs}_2} = 20 a_0$, le paramètre \mathcal{M}_{ini} étant fixé à 0.99999 comme précédemment. À paramètres d'absorption fixés, la qualité de la fonction masque diminue lorsque l'énergie du paquet d'ondes diminue. Une meilleure absorption peut être obtenue en augmentant la longueur L_{abs} , ceci ayant également pour effet d'adoucir la pente de la fonction masque. Ainsi pour des paquets d'ondes très larges en énergie, la qualité d'une fonction masque donnée n'est pas la même pour les différentes composantes énergétiques. Ceci est un effet tout à fait général des procédés d'absorption et rend l'optimisation des paramètres correspondants difficile dans les méthodes dépendantes du temps où la fonction d'onde présente une large gamme de composantes énergétiques.

Nous utilisons une fonction de ce type pour chacune des deux coordonnées radiales, la fonction masque totale est donnée par le produit

$$\mathcal{M}(r, R) = \mathcal{M}(r)\mathcal{M}(R) \quad (4.120)$$

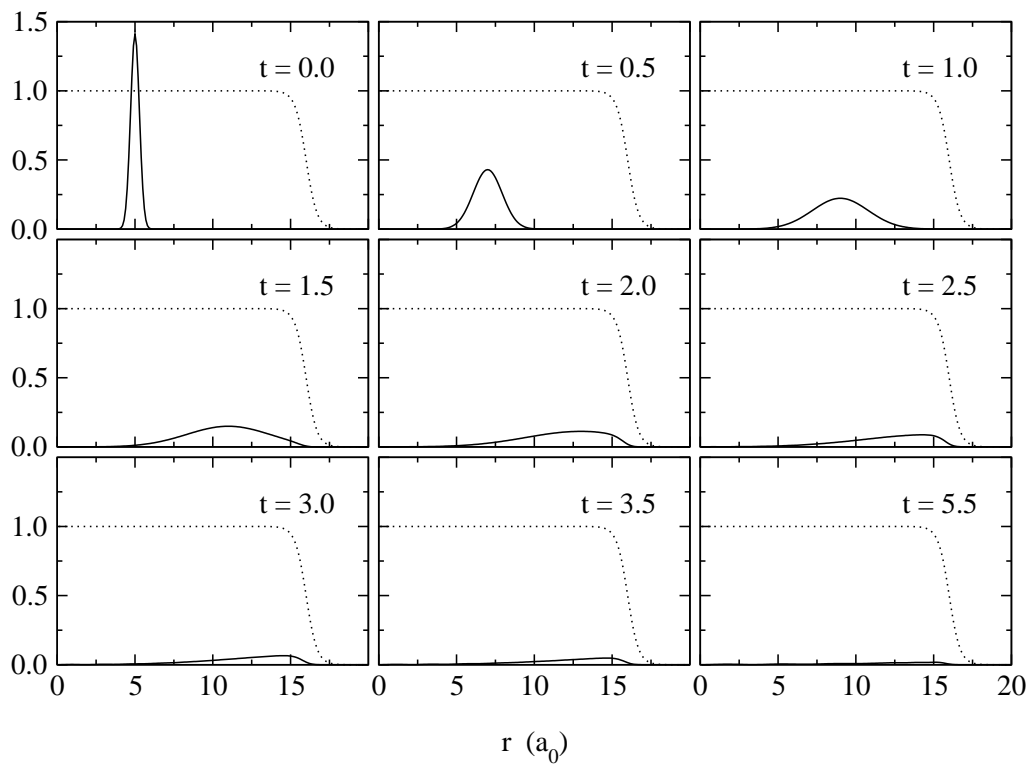


FIG. 4.2 – Absorption du paquet d’ondes libre à une dimension par une fonction masque de la forme (4.119) de paramètres $\mathcal{M}_{\text{ini}} = 0.99999$, $r_{\text{abs}_1} = 12 a_0$, $r_{\text{abs}_2} = 20 a_0$. La fonction masque est représentée en pointillés sur les graphiques, les temps de propagation sont donnés en u.a.

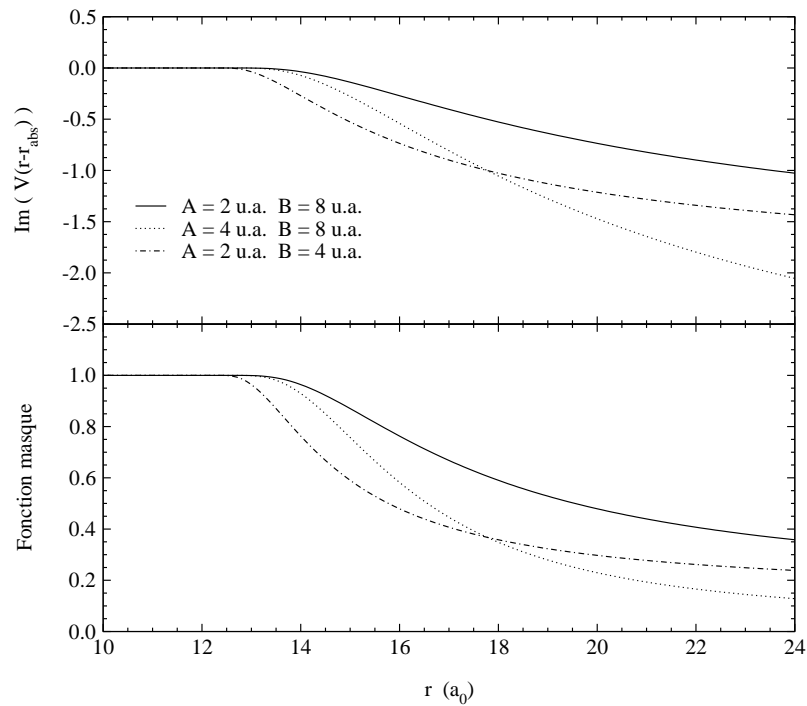


FIG. 4.3 – Partie imaginaire du potentiel absorbant (4.122) pour $r_{\text{abs}} = 12 a_0$ et fonction masque (4.128) correspondante pour un pas en temps $\Delta t = 1$ u.a.

et est appliquée à chaque nouvelle étape de la propagation temporelle

$$\Psi(t + \Delta t) = \mathcal{M}(r, R)e^{-iH\Delta t}\Psi(t). \quad (4.121)$$

L'opérateur associé est diagonal dans la base (4.73), son action sur la fonction d'onde correspond simplement à la multiplication des coefficients $\alpha_{mnj}(t + \Delta t)$ par la valeur $\mathcal{M}(r_m, R_n)$ de la fonction masque au point de grille radiale (r_m, R_n) .

Nous nous sommes également intéressés à une absorption réalisée par l'intermédiaire d'un potentiel complexe absorbant de forme

$$V_{\text{abs}}(r) = \begin{cases} 0 & r \leq r_{\text{abs}} \\ -iA \exp(-B/(r - r_{\text{abs}})) & r > r_{\text{abs}} \end{cases} \quad (4.122)$$

proposé par Vibók et Balint-Kurti (1992b). Comme précédemment, le paramètre r_{abs} est choisi de façon à réaliser l'absorption hors de la région d'interaction. Pour une longueur d'absorption L_{abs} donnée, soit une taille de grille $r_{\text{max}} = r_{\text{abs}} + L_{\text{abs}}$ donnée, les paramètres A et B doivent être optimisés. Pour $r \rightarrow \infty$, le potentiel absorbant tend vers $-iA$, le paramètre B détermine la longueur sur laquelle le potentiel absorbant passe de zéro à $-iA$. Lorsque B augmente, la pente du potentiel diminue à proximité de r_{abs} et la valeur limite $-iA$ est atteinte pour de plus grandes valeurs de r . Nous présentons la partie imaginaire du potentiel absorbant pour différents paramètres en figure 4.3.

Ce potentiel absorbant et toutes ses dérivées sont nuls en r_{abs} , Vibók et Balint-Kurti montrent que dans ce cas, le coefficient de réflexion de la fonction d'onde sur le potentiel absorbant, calculé par une méthode semi-classique, est nul. Ils utilisent ensuite ce type de potentiel pour l'absorption d'un paquet d'ondes gaussien libre et optimisent les paramètres A et B en minimisant les coefficients de réflexion et de transmission de la fonction d'onde à travers le potentiel absorbant. Leur étude montre que lorsque l'énergie du paquet d'ondes diminue, les coefficients de réflexion et de transmission augmentent et l'efficacité du potentiel absorbant diminue. D'autre part, ces auteurs montrent que si l'on connaît un potentiel absorbant $V_{\text{abs}}(r)$ optimisé pour une certaine longueur L_{abs} d'absorption pour un système d'énergie E et de masse μ , le potentiel $V'(r)$ à utiliser sur une longueur L'_{abs} pour un système d'énergie E' et de masse μ' , peut être déduit à l'aide des relations

$$V'_{\text{abs}}(r - r_{\text{abs}}) = V_{\text{abs}}(\beta(r - r_{\text{abs}}))E'/E \quad \text{et} \quad L'_{\text{abs}} = L_{\text{abs}}/\beta \quad (4.123)$$

$$\text{avec} \quad \beta = \sqrt{E'\mu'/E\mu}. \quad (4.124)$$

Comme précédemment, pour un système de masse donnée, lorsque l'énergie diminue, il faut augmenter la longueur d'absorption. Pour un système de masse $\mu = 1836.18$ u.a. et une énergie $E = 0.1$ u.a., Vibók et Balint-Kurti proposent les valeurs optimales $A = 3.04$ u.a. et $B = 2$ u.a. sur une longueur d'absorption $L_{\text{abs}} = 2$ u.a. Pour un potentiel absorbant de la forme (4.122), les relations (4.123) donnent

$$A' = E'A/E \quad \text{et} \quad B' = B/\beta \quad (4.125)$$

pour les paramètres de $V'(r - r_{\text{abs}})$. Ainsi lorsque l'énergie du système diminue, il faut diminuer la valeur de A et augmenter celle de B , ceci permettant d'adoucir la pente du

potentiel absorbant. L'application des relations (4.123) aux collisions réactives est cependant moins efficace que pour le cas simple de la propagation d'un paquet d'ondes gaussien libre. Le paquet d'ondes sortant contient en effet différentes composantes énergétiques qui ne correspondent pas aux mêmes paramètres optimums du potentiel absorbant.

Le potentiel absorbant est intégré à la propagation selon l'équation

$$\Psi(t + \Delta t) = e^{-iV_{\text{abs}}(r)\Delta t} e^{-iV_{\text{abs}}(R)\Delta t} e^{-iH\Delta t} \Psi(t). \quad (4.126)$$

Ceci est équivalent à la multiplication par une fonction masque d'expression

$$\mathcal{M}'(r, R) = e^{-iV_{\text{abs}}(r)\Delta t} e^{-iV_{\text{abs}}(R)\Delta t} \quad (4.127)$$

La fonction masque à une dimension correspondant à $V_{\text{abs}}(r)$

$$\mathcal{M}'(r) = \begin{cases} 1 & r \leq r_{\text{abs}} \\ e^{-A \exp(B/(r-r_{\text{abs}}))\Delta t} & r > r_{\text{abs}}. \end{cases} \quad (4.128)$$

est représentée en figure 4.3 pour un pas en temps $\Delta t = 1$.

De façon générale, les absorbants (4.119) et (4.122) donnent des résultats plus ou moins équivalents pour des paramètres optimisés. Dans les deux cas, il est difficile d'obtenir une absorption efficace pour les composantes de très basse énergie du paquet d'ondes sortant. Ces composantes devraient idéalement être absorbées sur de très grandes longueurs et de façon très douce, en pratique ceci reste difficilement réalisable en gardant des temps de calculs raisonnables.

4.2.4 Analyse du paquet d'ondes

Les coefficients $C_{FI}(t)$ sont calculés et stockés à chaque pas en temps. Dans la symétrie $\Gamma_0 = (J = 0, M = 0, \Pi \text{ pair})$ qui nous intéresse, utilisant la relation

$$\mathcal{Y}_{j_F \ell_F = j_F}^{00}(\hat{r}, \hat{R}) = (-1)^{j_F} \mathcal{Y}_{j_F 0}^{00\pi}(\hat{r}, \hat{R}) = (-1)^{j_F} \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} \mathcal{P}_{j_F}(\cos \gamma), \quad (4.129)$$

nous pouvons effectuer les calculs des $C_{FI}(t)$ dans le référentiel BF des produits. Nous choisissons une ligne d'analyse telle que $R_\infty = R_{n_i}$ correspond au point n_i de la grille radiale en R . Les relations de quadrature et d'orthogonalité des vecteurs de base donnent alors

$$C_{FI}(t) = (-1)^{j_F} \sum_m \alpha_{mn_i j_F}(t) \sqrt{\frac{\omega_m}{\omega_n}} \bar{v}_{v_F j_F}(r_m) \quad (4.130)$$

où les $\alpha_{mn_j}(t)$ sont les coefficients de la fonction d'onde dans la base (4.73) et les $\bar{v}_{v_F j_F}(r)$ sont les fonctions propres vibrationnelles de la molécule AH obtenues par diagonalisation de l'hamiltonien h'_r .

Une fois la propagation de la fonction d'onde effectuée, les demi-transformées de Fourier

$$A_{FI}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{iEt} C_{FI}(t) dt \quad (4.131)$$

sont calculées par un algorithme de transformée de Fourier discrète (TFD). Évaluer la demi-transformée de Fourier revient simplement à considérer que les coefficients $C_{FI}(t)$

sont nuls pour $t < 0$. Les probabilités de réaction \mathcal{P}_{ν_F, j_F} sont ensuite calculées selon la relation (4.72).

Deux paramètres interviennent dans un calcul de TFD, la période d'échantillonnage T_e et le temps total d'acquisition $\tau = N_{\text{tf}} T_e$. L'échantillonnage conduit à la reproduction de la transformée de Fourier exacte du signal à intervalles réguliers de largeur spectrale $1/T_e$. La fréquence maximale du signal que l'on souhaite évaluer par TFD doit donc satisfaire la condition $|\nu|_{\text{max}} < 1/2T_e$. Ceci revient à la condition énergétique $|E|_{\text{max}} < \pi/T_e$, en unités atomiques. Le temps total d'acquisition τ doit bien sûr être suffisamment long pour ne pas tronquer le signal, la troncation entraînant des effets d'élargissement et d'oscillation autour des différentes composantes spectrales. La TFD est évaluée pour les fréquences discrètes $\nu_q = q/\tau$ pour $q = 0, \dots, N_{\text{tf}} - 1$, soit pour les énergies $E_q = 2\pi q/\tau$. Le temps total d'acquisition τ détermine donc la résolution spectrale.

De façon générale, pour l'étude des collisions réactives, les temps de réaction et, par suite, les temps d'acquisition τ sont très longs car les composantes de basse énergie du paquet d'ondes traversent très lentement la ligne d'analyse. Ces temps sont d'autant plus longs pour les réactions indirectes au cours desquelles une partie importante du paquet d'ondes reste piégée, sur une longue période, dans des états résonants du complexe triatomique.

La gamme énergétique du paquet d'ondes incident fixe la valeur maximale du temps d'échantillonnage permettant l'évaluation de la transformée de Fourier $T_e < \pi/|E|_{\text{max}}$. Les T_e sont généralement plus grands que les pas Δt de propagation temporelle, ceci nous permet d'éviter de calculer les coefficients $C_{FI}(t)$ à chaque étape de la propagation.

4.3 Résultats

La chaîne de programme développée pour l'étude des collisions électron-hydrogène a été adaptée à l'étude des systèmes moléculaires. La structure du code reste identique : construction de la représentation spatiale, construction de la fonction d'onde initiale puis propagation selon l'équation de Schrödinger. Cette structure générale, commune à l'ensemble des méthodes dépendantes du temps, rend les codes faciles à modifier pour l'adaptation à l'étude de processus physiques a priori très différents.

La partie concernant la représentation spatiale est réécrite pour le développement de la fonction d'onde dans la base (4.73), le programme est finalement simplifié de ce point de vue puisque la partie détermination de la grille coulombienne n'est plus nécessaire. D'autre part le potentiel ne doit plus être diagonalisé explicitement, il est simplement calculé aux points de la grille à trois dimensions à l'aide des sous-routines de Stark et Werner (1996) pour la molécule FH_2 et Busserly-Honvault *et al.* (2001) pour CH_2 . L'hamiltonien correspondant à la molécule H_2 est diagonalisé dans une DVR indépendante, utilisée ensuite pour évaluer la fonction initiale aux points de la grille. La partie propagation temporelle est simplement modifiée pour effectuer la transformation de la base (4.73) vers la base (4.90) produit des trois DVR, lors de l'application de l'opérateur d'évolution associé au potentiel électronique.

Les coefficients $C_{FI}(t)$ sont calculés et stockés au cours de la propagation. L'analyse est réalisée *a posteriori* par un programme de calcul de transformation de Fourier discrète utilisant la sous-routine DCFT de la bibliothèque scientifique ESSL (*Engineering and Scientific Subroutine Library*). Cette sous-routine permet d'effectuer les transformations

de Fourier discrètes directe et inverse de fonctions complexes à l'aide d'un algorithme *Fast Fourier Transform* (FFT).

Les chaînes de programmes sont identiques pour l'étude des deux collisions réactives, hormis bien sûr les sous-routines permettant les calculs des potentiels électroniques.

L'espace disque nécessaire lors de l'exécution du programme est d'environ 500 Mo dans les calculs présentés ici. Le paquet d'ondes est stocké en fin de programme pour pouvoir être réutilisé si la propagation temporelle doit être prolongée. Ceci nécessite un peu moins d'une centaine de Mo par fonction d'onde stockée.

Dans les deux sections suivantes, nous présentons l'étude des collisions réactives $F + H_2 \rightarrow FH + H$ et $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$. Comme nous l'avons vu en première partie, nous nous plaçons dans l'approximation de Born-Oppenheimer où une seule surface de potentiel électronique est prise en compte. Nous comparons nos résultats à ceux obtenus au laboratoire par une méthode indépendante du temps, utilisant la description du système à l'aide de coordonnées internes hypersphériques : un hyper-rayon ρ et deux hyper-angles caractérisant respectivement la taille et la forme du système. Cette méthode (Launay et Le Dourneuf 1989, 1990) utilise une base de fonctions obtenues par diagonalisation d'un hamiltonien de référence construit pour des valeurs de ρ fixées. Cet hamiltonien contient le terme de potentiel électronique et un terme d'énergie cinétique résultant de la déformation et de la rotation autour de l'axe de moindre inertie du système. Les fonctions propres sont obtenues à l'aide d'un développement sur des pseudo-harmoniques hypersphériques, elles sont fonctions propres de la projection du moment angulaire total \vec{J} le long de l'axe de moindre inertie. La fonction d'onde totale du système est développée sur cette base de fonctions propres, la prise en compte des couplages restants conduit à un système d'équations différentielles couplées. Les résultats que nous présentons ici pour le système FH_2 (Honvault et Launay 2001a) constituent une étape préliminaire ayant été effectuée avant l'étude de la réaction $F + D_2 \rightarrow DF + D$ (Honvault et Launay 1998, 1999a), pour laquelle la méthode des coordonnées hypersphériques a permis de déterminer les sections efficaces différentielles et intégrales de réaction. Les résultats présentés pour la réaction $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ sont ceux obtenus récemment dans l'onde partielle $J = 0$ (Bussery *et al.* 2001, Honvault et Launay 2001a).

4.3.1 Collision réactive $F + H_2 \rightarrow FH + H$

Surface de potentiel électronique

Nous utilisons la surface d'énergie potentielle électronique de Stark et Werner (1996), correspondant à l'état électronique fondamental de FH_2 sans les corrections de spin-orbite. La réaction qui nous intéresse est exothermique, la différence d'énergie des deux configurations (F, H_2) et (FH, H) vaut 1.358 eV. L'énergie potentielle électronique correspondant à chacune de ces configurations est présentée en figure 4.4 où nous donnons également le niveau fondamental ($v_I = 0, j_I = 0$) de la diatomique H_2 initiale et les premiers niveaux vibrationnels ($v_F, j_F = 0$) de la diatomique FH finale. La surface de potentiel électronique est représentée en figures 4.5 et 4.6, respectivement en coordonnées des réactifs et des produits. Ses caractéristiques principales sont la présence de puits de van der Waals aux faibles distances internucléaires, dans les géométries C_{2v} ($\gamma_a = \pi/2$) des réactifs et $C_{\infty v}$ ($\gamma = 0$) des produits, de profondeurs respectives 16 et 11 meV par rapport à la configuration (FH, H), soient -1.374 eV et -1.369 eV sur nos graphiques où l'origine des énergies

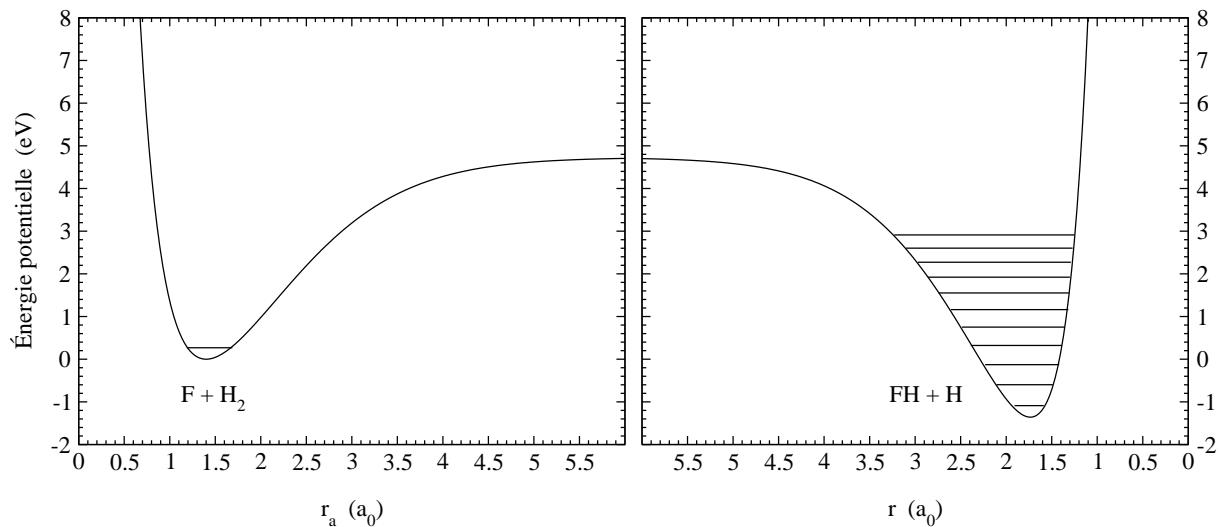


FIG. 4.4 – Courbes de potentiel électronique des configurations (F, H_2) et (FH, H) . Les lignes représentent respectivement le niveau initial ($v_I = 0, j_I = 0$) de la diatomique H_2 et les premiers niveaux vibrationnels ($v_F, j_F = 0$) de la diatomique FH .

est choisie en (F, H_2) . Le potentiel présente également une barrière de 0.414 eV dans la géométrie linéaire $\gamma = \pi$ des produits, ainsi qu'une barrière en géométrie non-linéaire, de 0.066 eV de hauteur, dans la configuration d'angle 61° entre d_{FH} et d_{HH} .

Paramètres des calculs

Nous donnons ici les aspects généraux de la convergence des résultats avec les paramètres du calcul. Les paramètres utilisés pour les résultats présentés dans la suite sont donnés dans le tableau 4.1. Les valeurs choisies permettent d'obtenir des résultats convergés, mais ne sont pas toutes optimisées de façon à minimiser le temps de calcul.

Pour les valeurs du pas Δ de la grille radiale trop élevées, les probabilités de réaction présentent généralement des oscillations en fonction de l'énergie. Comme nous l'avons vu, les paquets d'ondes incident et sortant étant de grande largeur énergétique, Δ doit être choisi bien inférieur à la valeur $\lambda_{\mathcal{DB}}/4$ proposée par Colbert et Miller (1992) où la longueur d'onde de De Bröglie $\lambda_{\mathcal{DB}}$ est évaluée pour l'énergie moyenne E_0 du paquet d'ondes initial. Les calculs présentés ici pour $\Delta = 0.1 a_0$ sont convergés, pour un temps de propagation $\tau = 0.58$ ps, les résultats sont identiques à ceux obtenus avec un pas de grille $\Delta = 0.06 a_0$. Les probabilités de réaction présentent des oscillations à partir de $\Delta = 0.2 a_0$.

De même si le nombre N_γ de fonctions angulaires est insuffisant, les probabilités de réaction présentent d'importantes oscillations avec l'énergie. La valeur de N_γ nécessaire à l'obtention de résultats convergés augmente avec la distance R_0 initiale du paquet d'ondes, l'atome F voyant la molécule H_2 sous un plus petit angle.

Les paramètres R_0 et R_∞ doivent être choisis en dehors de la région d'interaction, les valeurs choisies dans nos calculs sont optimisées. Pour des choix de R_0 et R_∞ trop faibles, les probabilités de réaction sont en général sous-estimées, particulièrement à haute énergie collisionnelle.

À l'inverse, pour un pas de propagation temporelle Δt trop élevé, les valeurs des probabilités de réaction sont surestimées. La valeur que nous proposons peut probablement

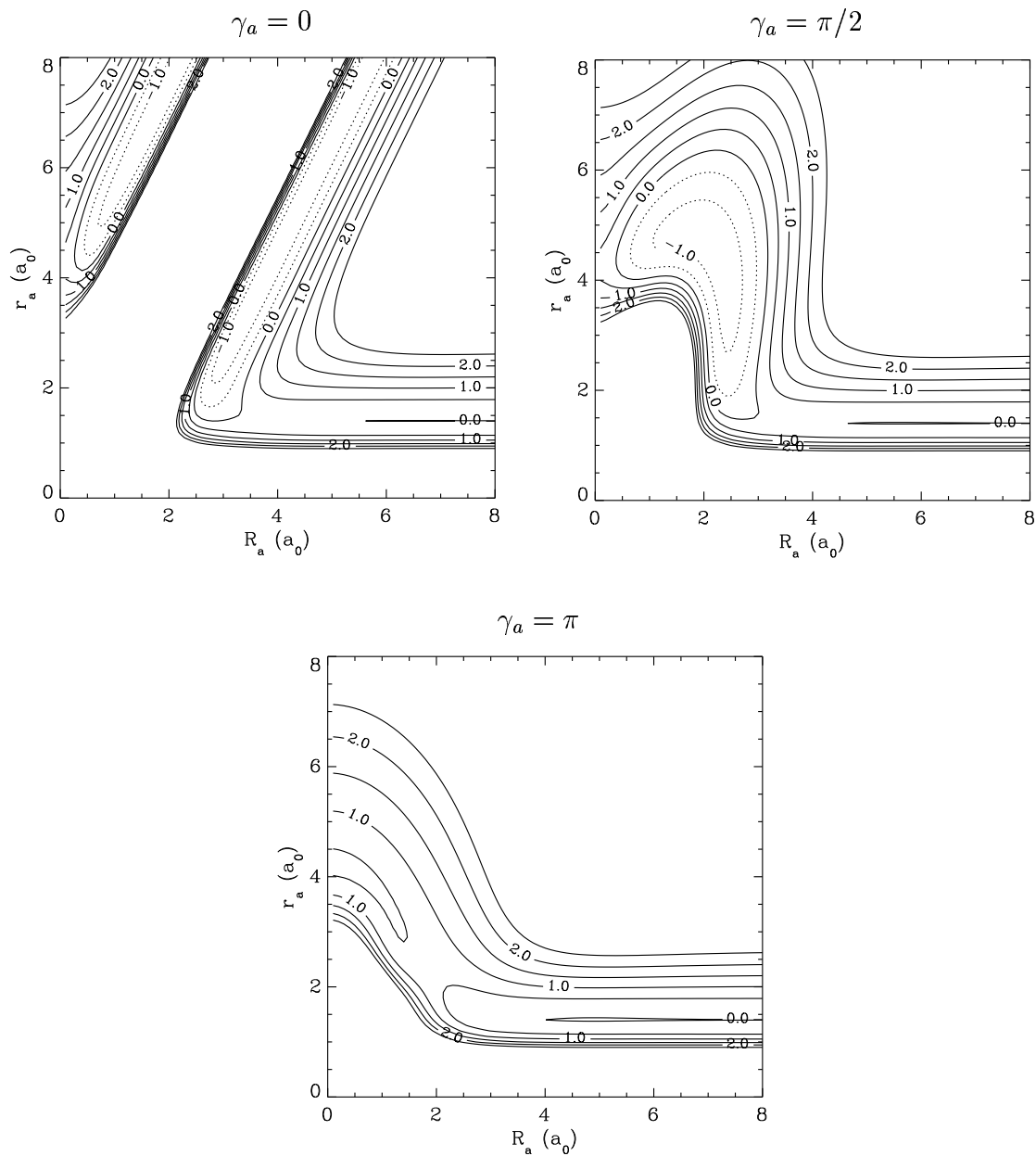


FIG. 4.5 – Surface d'énergie potentielle électronique de FH_2 , en coordonnées (r_a, R_a, γ_a) des réactifs, pour les angles $\gamma_a = 0, \pi/2$ et π . Les lignes de niveaux sont espacées de 0.5 eV et les valeurs négatives sont tracées en pointillés.

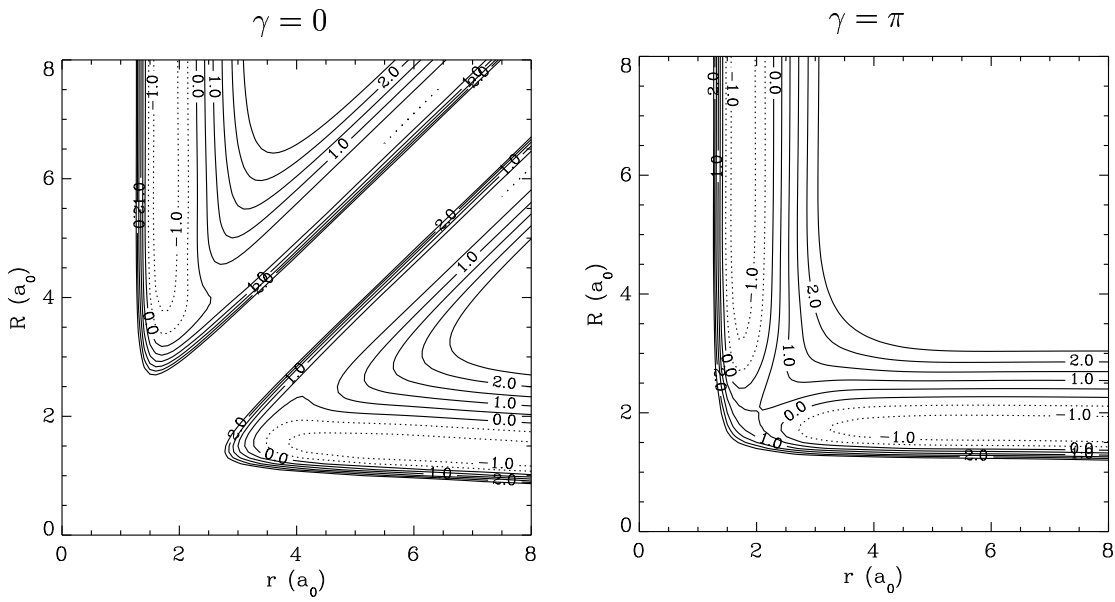


FIG. 4.6 – Surface d'énergie potentielle électronique de FH_2 , en coordonnées (r, R, γ) des produits, pour les angles $\gamma = 0$ et π . Les lignes de niveaux sont espacées de 0.5 eV et les valeurs négatives sont tracées en pointillés.

être augmentée à 10 u.a. À 20 u.a., les probabilités obtenues sont supérieures d'environ 5% aux valeurs convergées. Notons que le temps total de propagation τ est nettement supérieur à ceux utilisés pour l'étude des collisions électron-hydrogène, le système étant beaucoup plus lourd.

Les calculs sont réalisés en utilisant une absorption par la fonction masque (4.119). Nous choisissons une longueur d'absorption assez importante de $8 a_0$ afin d'éviter les réflexions des composantes de basse énergie. Rappelons que la fonction masque agit sur tout l'espace radial, elle est supérieure à $\mathcal{M}_{\text{ini}} = 0.99999$ pour les valeurs des coordonnées radiales inférieures à r_{abs_1} et décroît ensuite vers 0 en passant par la valeur 0.5 au milieu de l'intervalle $[r_{\text{abs}_1}, r_{\text{abs}_2}]$.

Comme précédemment, la majeure partie du temps de calcul est consommée dans les multiplications matricielles requises pour la propagation temporelle. Notant N le nombre de points des grilles radiales selon r et R , ce temps varie comme $N^2 N_\gamma (2N + N_\gamma) N_{\Delta t}$ où $N_{\Delta t}$ est le nombre de pas de propagation.

Les premiers tests des paramètres ont été réalisés sur les machines SUN Enterprise 6500 et SUN SUNFIRE 6800 du PCIO. Les résultats présentés ont été obtenus sur la machine IBM RS/6000 SP POWER3 du CINES (Centre Informatique National de l'Enseignement supérieur, Montpellier) et ont pris environ 95 heures. La quasi-totalité de ce temps de calcul est consommée dans la propagation temporelle. Les calculs ont été réalisés en 7 étapes temporelles ($2 \times 256 T_e + 5 \times 512 T_e$) et environ 35 minutes du temps de calcul total ont été consommées dans la construction de la représentation spatiale, la construction de la fonction d'onde initiale de la première étape temporelle et les 6 relectures de la fonction d'onde des étapes suivantes.

r_{\max}, R_{\max}	20 a_0
Δ	0.1 a_0 soient 200 points par coordonnée radiale
N_γ	140
$r_{a_{\max}}, \Delta r_a$	5 $a_0, 0.05 a_0$
R_0, σ_R	10 $a_0, 0.4 a_0$
E_0	0.3 eV
$\Delta t, T_e, \tau$	5 u.a., 20 u.a., 61440 u.a. = 1.49 ps
R_∞	10 a_0
$\mathcal{M}_{\text{ini}}, r_{\text{abs}_1}, r_{\text{abs}_2}$	0.99999, 12 $a_0, 24 a_0$

TAB. 4.1 – Paramètres des calculs pour la collision réactive $F + H_2 \rightarrow FH + H$.

Fonction d'onde et probabilités de réaction

Le module au carré de la fonction d'onde initiale, au temps $t = 0$, est présenté en figure 4.7, pour différents angles γ_j de la grille angulaire. Dans l'état initial, cette fonction est localisée aux grandes valeurs des coordonnées radiales r et R des produits. Comme nous l'avons vu précédemment, l'intervalle des valeurs possibles de γ est petit pour la description du système initial et la fonction d'onde devient négligeable pour les valeurs supérieures à environ 15° .

Nous présentons ensuite l'évolution de la fonction d'onde au cours de la collision pour les géométries $\gamma = 0, \pi/4$ et π , en figures 4.8, 4.9 et 4.10 respectivement. Le potentiel électronique, la ligne d'analyse et la limite r_{abs_1} de la région d'action de la fonction masque sont également représentés sur ces figures. Ces graphiques sont à mettre en parallèle avec ceux de la figure 4.11 où nous présentons les modules des coefficients $C_{FI}(t)$ en fonction du temps de propagation, correspondant à la projection de la fonction d'onde sur les états $(v_F, j_F = 0)$ de la diatomique FH finale, le long de la ligne d'analyse.

Au début de la réaction, les deux coordonnées radiales r et R diminuent lorsque la molécule H_2 se rapproche de l'atome F. La gamme des valeurs de γ couverte par la fonction d'onde augmente. Lorsque la fonction d'onde atteint les courtes distances elle devient non négligeable sur toute la gamme angulaire $\gamma = [0, \pi]$, comme le montrent les graphiques au temps $t = 0.06$ ps. La partie du paquet d'ondes réagissant selon $F + H_2 \rightarrow FH + H$ correspond à la portion des graphiques pour laquelle la distance r entre les atomes F et H est petite alors que R augmente, indiquant l'arrangement de la fonction d'onde dans la configuration des produits.

La fonction d'onde commence à traverser la ligne d'analyse pour des temps légèrement supérieurs à $t = 0.06$ ps et les $|C_{FI}(t)|$ prennent alors des valeurs non nulles. Toutes les configurations angulaires sont permises pour la description de (FH, H) en coordonnées des produits et une partie non négligeable du paquet d'ondes traverse la ligne d'analyse pour chaque valeur de γ . Notons que bien que la réaction soit exothermique, une faible partie de la fonction d'onde repart dans l'arrangement initial pour lequel les coordonnées radiales r et R sont grandes et l'angle γ est faible. D'autre part, dans toutes les géométries angulaires, une partie de la fonction d'onde réagit vers la formation de l'arrangement dans lequel R est petit alors que r augmente. Cette configuration correspond à l'arrangement symétrique $(FH_{(2)}, H_{(1)})$ des produits, dans lequel les atomes H sont permutés par rapport à la configuration $(FH_{(1)}, H_{(2)})$, r désignant la distance internucléaire de la molécule

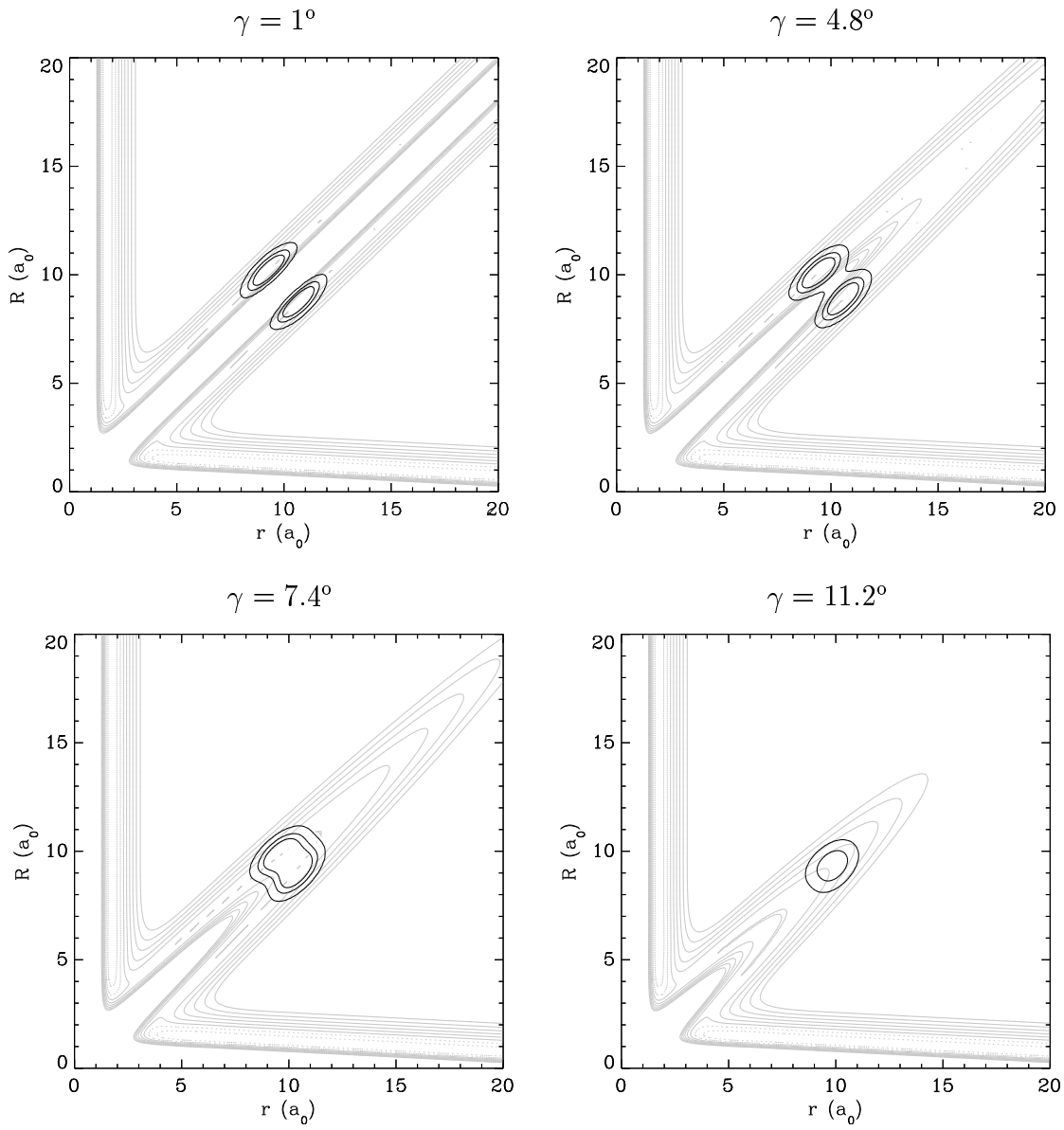


FIG. 4.7 – Module au carré de la fonction d'onde $|\Psi(r, R, \gamma, t)|^2$ du système collisionnel (F, H₂), en coordonnées des produits, au temps $t = 0$, pour les angles $\gamma = 0^\circ, 4.8^\circ, 7.4^\circ$ et 11.2° . Les lignes de niveaux représentées en gris correspondent au potentiel de FH₂, les lignes de niveaux noires correspondent à la fonction d'onde et sont tracées pour les valeurs $5 \cdot 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-7}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ u.a.

FH₍₁₎. Le système de coordonnées adéquat pour décrire cette configuration correspond au troisième système de coordonnées de Jacobi évoqué dans la première partie de ce chapitre.

D'après les graphiques, au temps $t = 0.5$ ps, la plus grande partie de la fonction d'onde a réagi, ses valeurs sur la grille deviennent très faibles. Ceci apparaît également dans le comportement des coefficients $C_{FI}(t)$ dont les modules diminuent après être passés par des valeurs maximales autour de $t = 0.14$ ps. À $t = 0.5$ ps, leurs valeurs sont inférieures à 10% du maximum. L'effet du puits de van der Waals de la géométrie $\gamma = 0$ peut être observé sur le graphique à $t = 0.5$ ps où une faible partie de la fonction d'onde reste piégée aux faibles distances. Notons également la structure nodale de la fonction d'onde selon la coordonnée r à $t = 0.5$ ps indiquant que la composante de la fonction d'onde qui n'a pas encore traversé la ligne d'analyse correspond principalement à l'état vibrationnel $v_F = 3$, ceci étant également visible sur les graphiques des $C_{FI}(t)$.

Au-delà de $t = 0.5$ ps, une partie du paquet d'ondes, correspondant aux composantes sortantes de très faible énergie cinétique résiduelle, reste encore en dessous de la ligne d'analyse. Comme le montrent les graphiques de la figure 4.11, ces composantes ne sortent de la région d'interaction qu'après un temps très long. Le paquet d'ondes doit ainsi être propagé jusqu'à environ 3 ps pour que ces composantes disparaissent. Notons que même après ce temps de propagation, une très faible partie de la fonction d'onde continue d'évoluer sur la grille radiale. La propagation n'est cependant pas prolongée au-delà car dès $t \geq 1.5$ ps, les composantes restantes sont en fait un mélange d'une partie physique de la fonction d'onde et d'une partie réfléchi artificiellement par la fonction masque. Les composantes restantes, de très basse énergie cinétique, ne sont pas efficacement atténuées par le masque. Le flux n'est plus conservé et le calcul des probabilités de réaction est altéré. Ceci se traduit par une forte corrélation entre les coefficients $C_{FI}(t)$ et la fonction masque choisie, pour la transition vers le niveau $v_F = 3$ et pour les grands temps de propagation.

En figure 4.12, nous montrons les probabilités de réaction vers les états ($v_F, j_F = 0$) obtenues pour les trois temps de propagation $\tau = 0.5$ ps, 1.5 ps et 3 ps correspondants aux graphiques 4.11. Rappelons que ces résultats sont obtenus en une seule propagation sur toute la gamme énergétique ici présentée. Le premier graphique donne les résultats obtenus par la méthode indépendante du temps de Honvault et Launay (2001a). Pour le temps de propagation $\tau = 0.5$ ps, pour lequel la plus grande partie de la fonction d'onde a réagi, la structure générale des probabilités de réaction apparaît. Les résonances obtenues dans les probabilités de réaction vers les niveaux $v_F = 2$ et $v_F = 3$ ne sont pas encore visibles, les composantes correspondantes du paquet d'ondes n'ayant probablement pas encore traversé la ligne d'analyse. Elles apparaissent pour le temps de propagation $\tau = 1.5$ ps, correspondant au second graphique de la figure 4.11. La résolution énergétique, qui dépend du temps de propagation, est plus faible que celle des calculs indépendants du temps mais l'accord est cependant très satisfaisant. En principe la résolution peut être améliorée en prolongeant le temps de propagation, en pratique les calculs sont limités par la qualité de la fonction masque et les réflexions subies par les composantes de basse énergie qui perturbent les résultats pour des valeurs de τ plus grandes. Les probabilités obtenues pour $\tau = 3$ ps, sont présentées dans le dernier graphique de la figure 4.12. De légères oscillations apparaissent, caractéristiques de problèmes de réflexions et de non conservation du flux. Les coefficients $C_{FI}(t)$ sont artificiellement modifiés lorsque la partie réfléchi du paquet d'ondes franchit de nouveau la ligne d'analyse, en sens inverse. En principe ces problèmes ne doivent pas survenir si la fonction masque est bien choisie, en pratique il est difficile de réaliser une fonction masque parfaite qui nécessite de très grandes longueurs d'absorption.

La probabilité totale de réaction ainsi que les probabilités sommées sur les moments

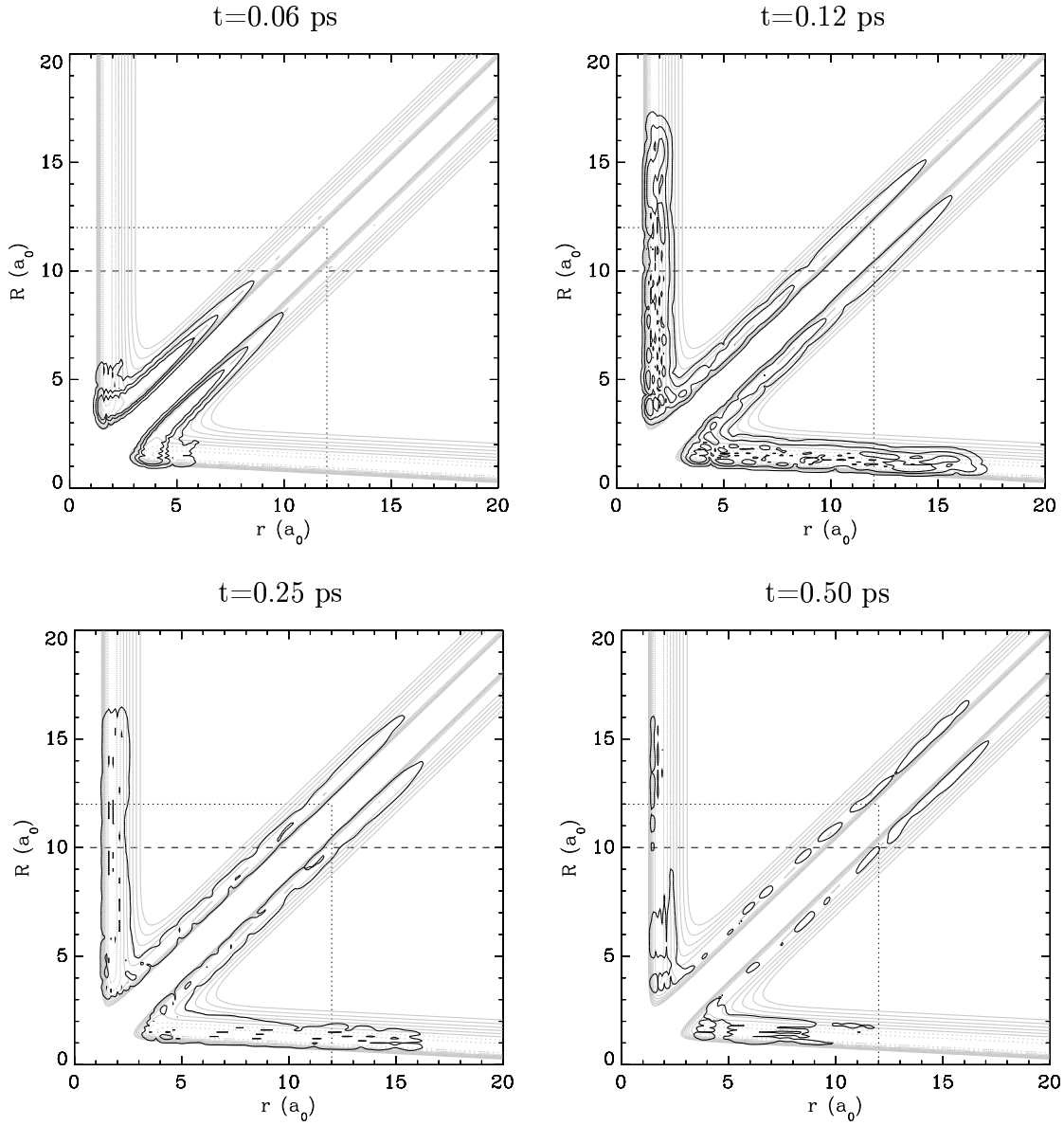


FIG. 4.8 – Module au carré de la fonction d'onde $|\Psi(r, R, \gamma, t)|^2$ du système collisionnel (F, H₂), en coordonnées des produits, pour différentes valeurs de temps, dans la géométrie $\gamma = 0$. Les lignes de niveaux représentées en gris correspondent au potentiel de FH₂, les lignes de niveaux noires correspondent à la fonction d'onde et sont tracées pour les valeurs $5 \cdot 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-7}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ u.a. Les lignes en pointillés indiquent le début de la région d'action de la fonction masque (r_{abs_1}) et la ligne d'analyse R_∞ est représentée en tirets.

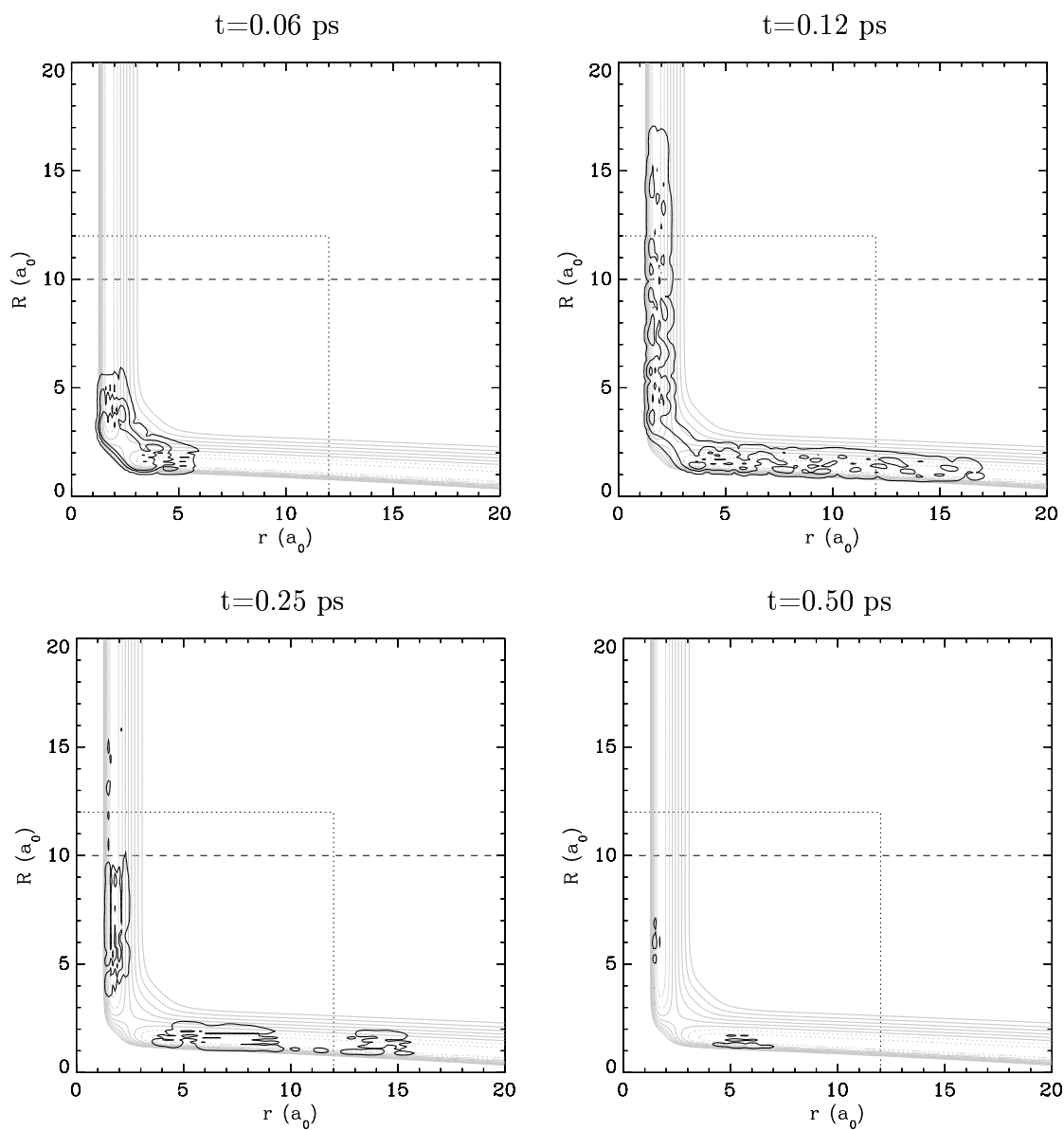


FIG. 4.9 – Module au carré de la fonction d'onde $|\Psi(r, R, \gamma, t)|^2$ du système collisionnel (F, H₂), en coordonnées des produits, pour différentes valeurs de temps, dans la géométrie $\gamma = \pi/4$. Les lignes de niveaux représentées en gris correspondent au potentiel de FH₂, les lignes de niveaux noires correspondent à la fonction d'onde et sont tracées pour les valeurs 5×10^{-9} , 5×10^{-7} et 5×10^{-6} u.a. Les lignes en pointillés indiquent le début de la région d'action de la fonction masque (r_{abs_1}) et la ligne d'analyse R_∞ est représentée en tirets.

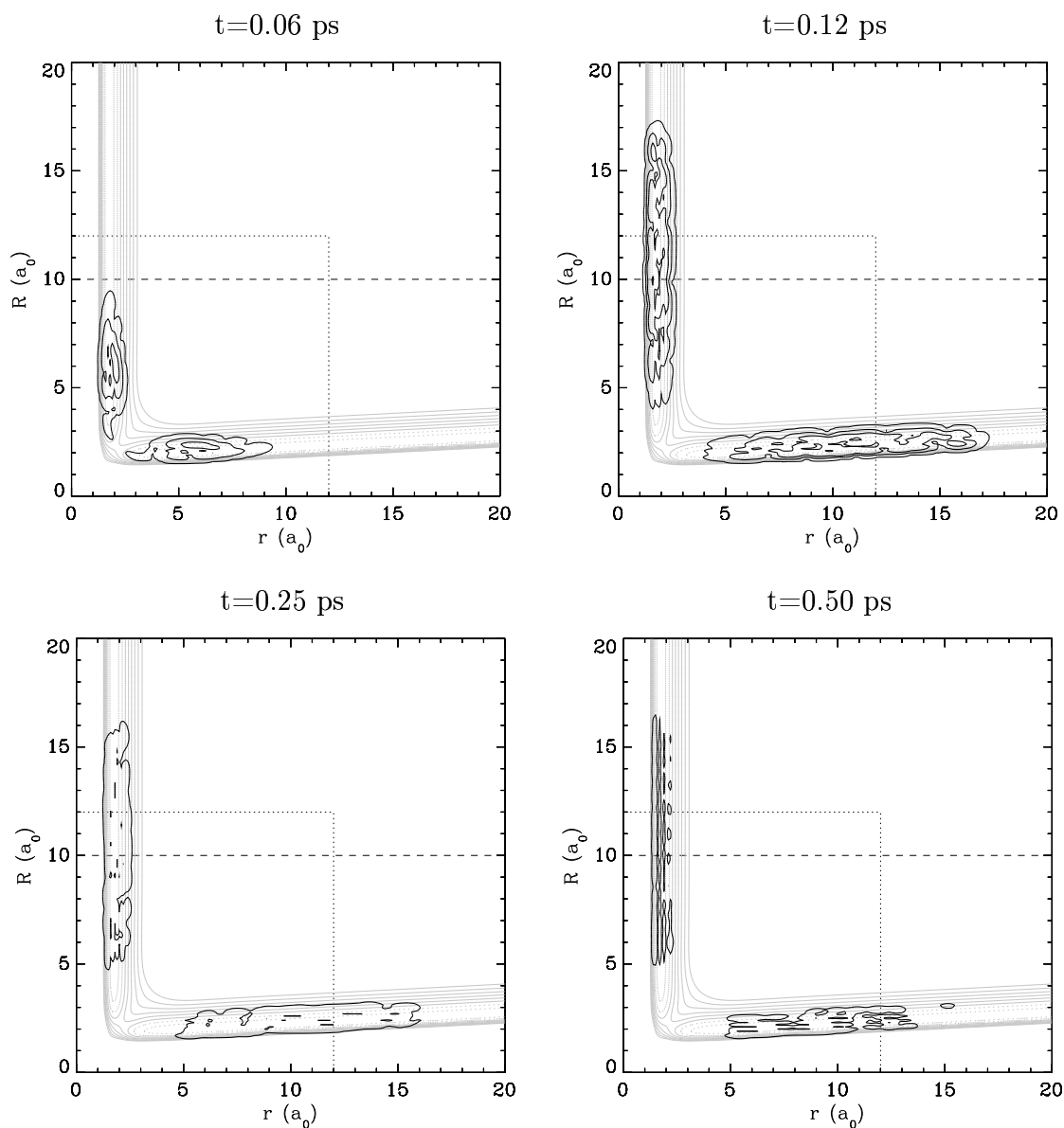


FIG. 4.10 – Module au carré de la fonction d'onde $|\Psi(r, R, \gamma, t)|^2$ du système collisionnel (F, H₂), en coordonnées des produits, pour différentes valeurs de temps, dans la géométrie $\gamma = \pi$. Les lignes de niveaux représentées en gris correspondent au potentiel de FH₂, les lignes de niveaux noires correspondent à la fonction d'onde et sont tracées pour les valeurs $5 \cdot 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-7}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ u.a. Les lignes en pointillés indiquent le début de la région d'action de la fonction masque (r_{abs_1}) et la ligne d'analyse R_∞ est représentée en tirets.

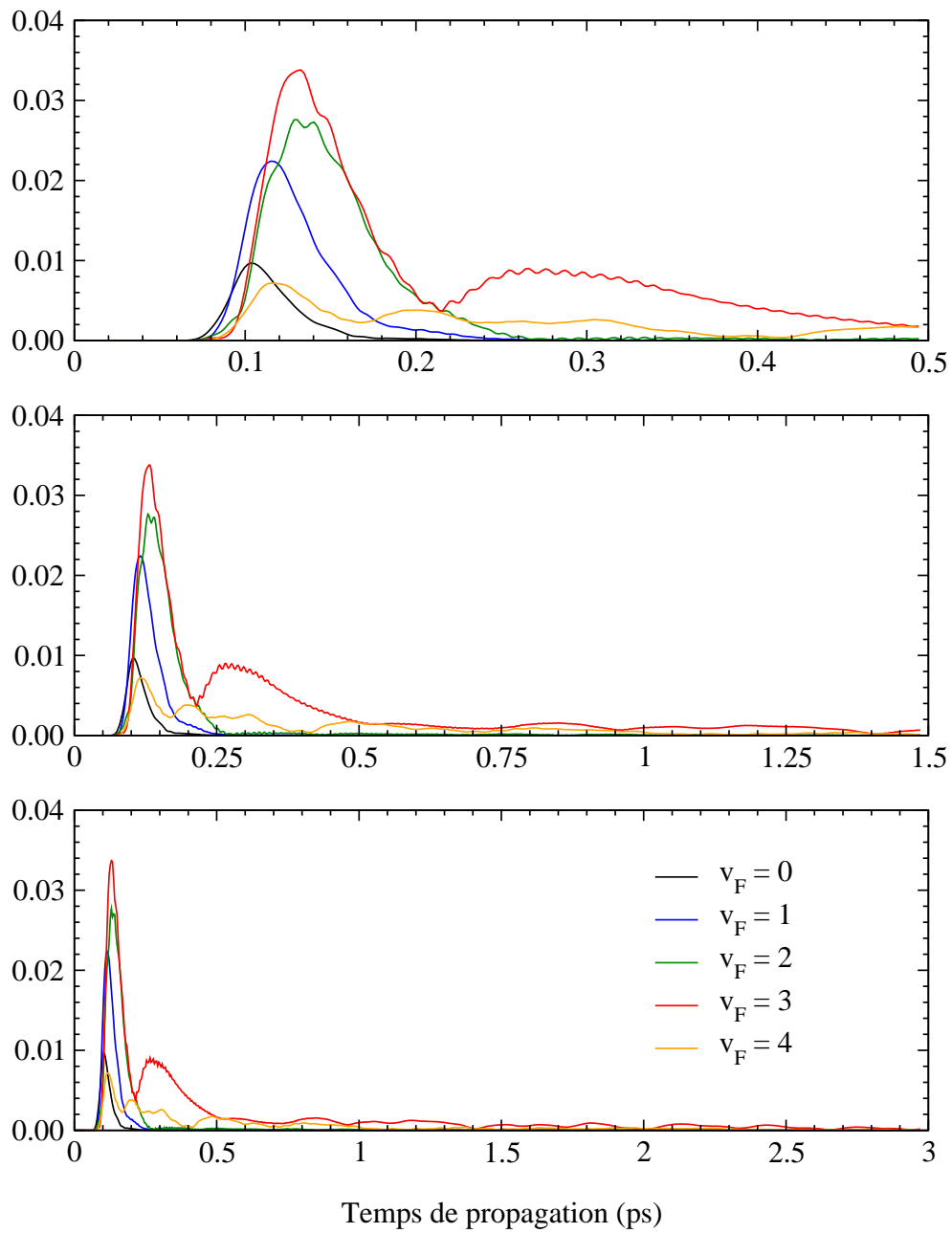


FIG. 4.11 – Coefficients $|C_{FI}(t)|$ pour la réaction $F + H_2 \rightarrow FH + H$, pour $j_F = 0$.

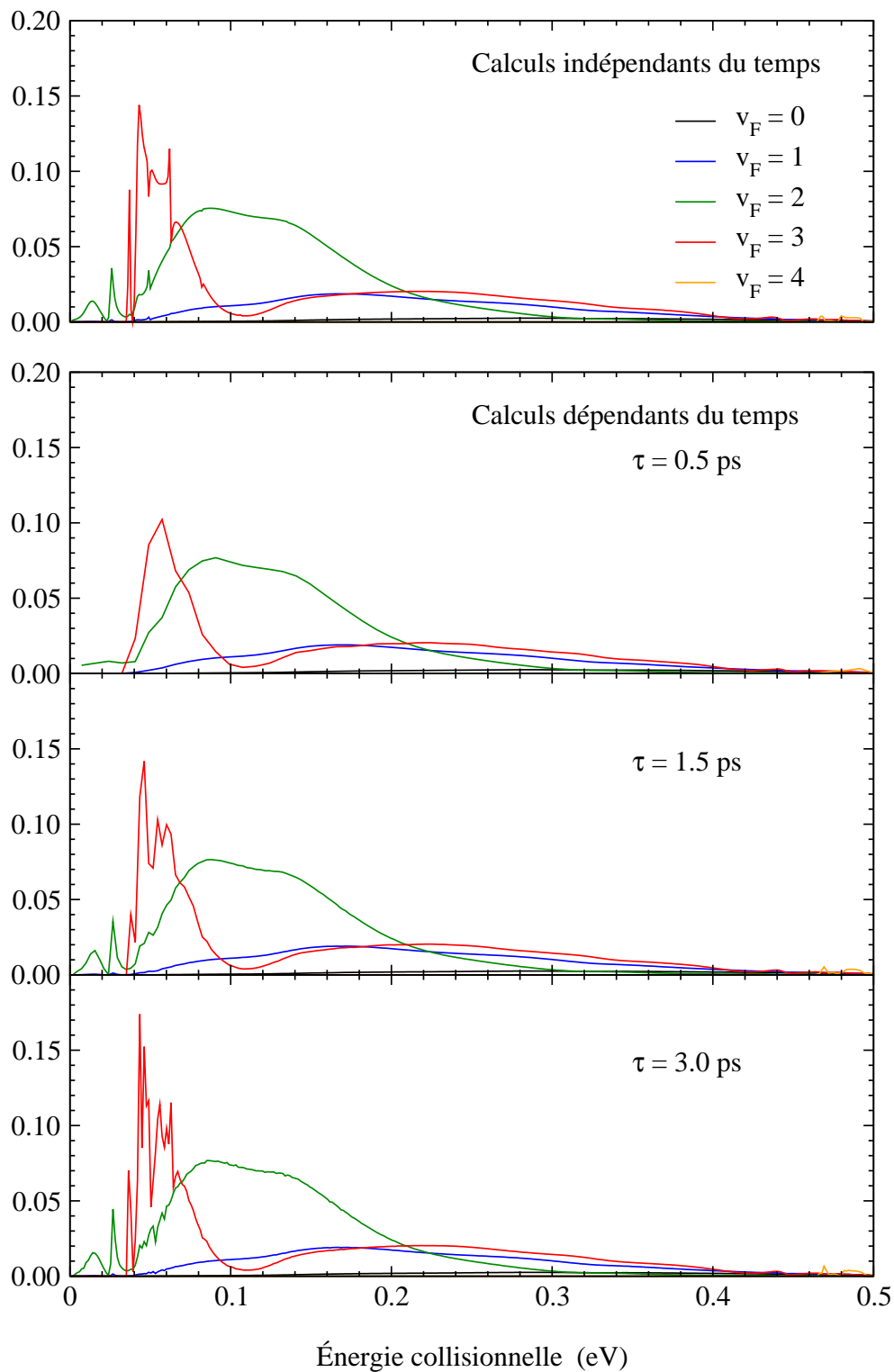


FIG. 4.12 – Probabilités $\mathcal{P}_{v_F j_F}$ (4.68) de réaction vers les états $j_F = 0$ de FH, pour les différents temps de propagations correspondants aux graphiques de la figure 4.11. Les résultats des calculs indépendants du temps sont présentés sur le premier graphique.

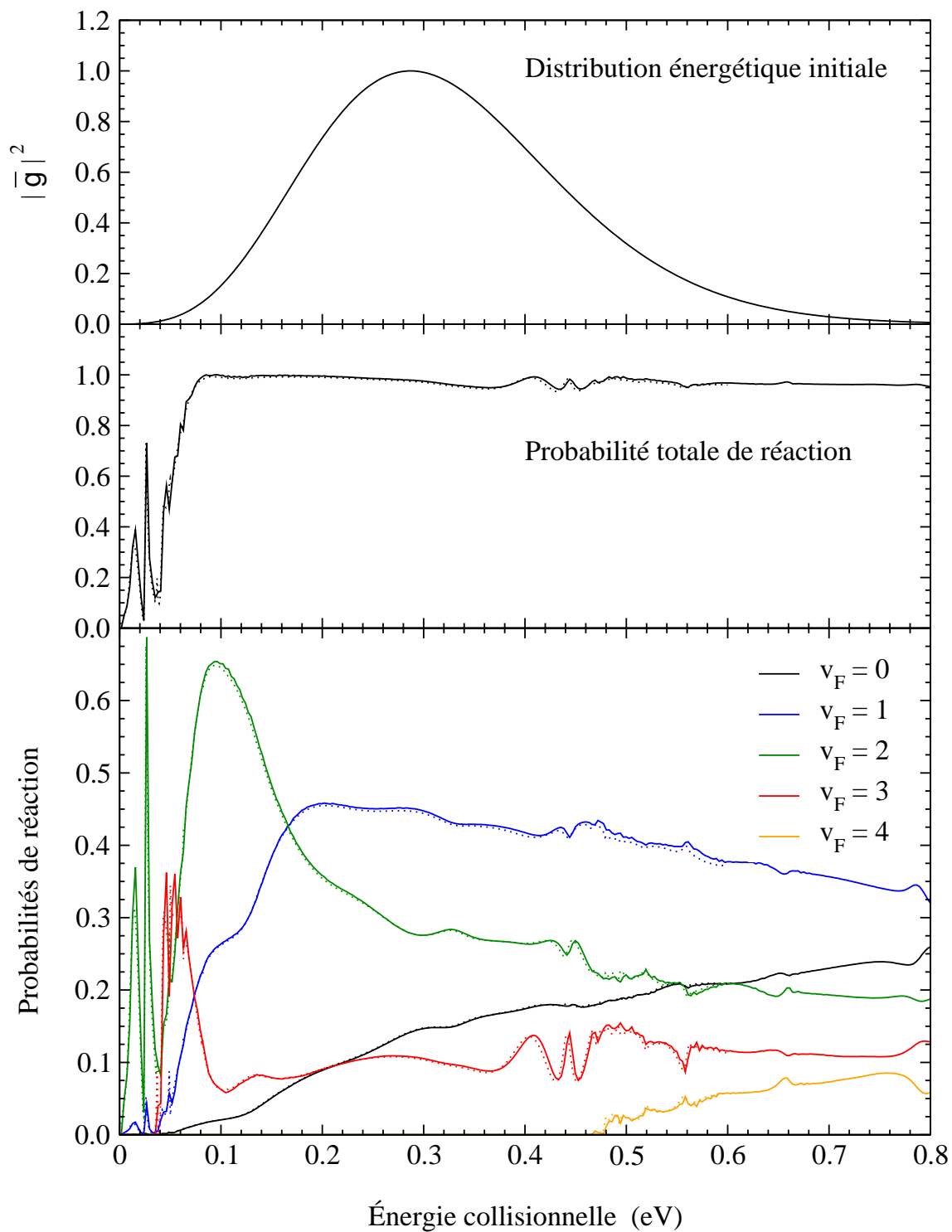


FIG. 4.13 – Probabilité totale de réaction et probabilités sommées sur le nombre quantique rotationnel j_F pour $v_F = 0, 1, 2, 3, 4$. La distribution énergétique du paquet d’ondes initial est donnée dans le premier graphique. Les résultats obtenus par la méthode indépendante du temps sont représentés en pointillés.

angulaires rotationnels sont présentées en figure 4.13 où nous donnons également la distribution énergétique initiale du paquet d'ondes, permettant de couvrir la gamme énergétique de 0 à 800 meV. Le calcul des probabilités est numériquement stable pour toute la gamme énergétique telle que $|g(k)|^2 \geq \max(|g(k)|^2) \times 0.01\%$. Les résultats obtenus par la méthode indépendante du temps de Honvault et Launay (2001a) sont présentés en pointillés. L'accord entre les deux méthodes est très bon, sur toute la gamme d'énergie considérée. En particulier les résonances présentes dans la probabilité de transition vers le niveau $v_F = 2$ sont très bien reproduites. l'accord est légèrement moins bon pour les résonances présentes sur le niveau $v_F = 3$, ceci étant principalement dû aux problèmes de réflexions précédemment évoqués.

4.3.2 Collision réactive $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$

Surface de potentiel électronique

La surface de potentiel électronique utilisée est celle de Bussery-Honvault *et al.* (2001) correspondant au premier état excité ($\tilde{a}^1 A'$) de la molécule CH_2 . La réaction est très légèrement exothermique avec une différence énergétique de 0.273 eV entre les configurations (C, H_2) et (CH, H). Les potentiels correspondant à ces deux configurations sont présentés en figure 4.14 où nous avons également reporté le niveau initial ($v_I = 0, j_I = 0$) de la diatomique H_2 et les premiers niveaux vibrationnels ($v_F, j_F = 0$) de CH. Le potentiel utilisé tient compte du croisement des courbes de $C(^1D) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $C(^3P) + H_2(a^3\Sigma_u^+)$ pour la configuration (C, H_2). La surface de potentiel de CH_2 est représentée en coordonnées des réactifs dans les figures 4.15 et 4.16 pour les angles $\gamma_a = 0$ et $\pi/2$, et en coordonnées des produits en figure 4.17 pour les angles $\gamma = 0$ et $\pi/2$. Elle présente un puits profond de 4.323 eV aux faibles distances internucléaires, l'origine des énergies étant choisie en (C, H_2). Elle ne présente pas de barrière dans la géométrie perpendiculaire C_{2v} ($\gamma_a = \pi/2$), mais présente par contre une barrière relativement élevée de 0.535 eV dans la géométrie colinéaire $C_{\infty v}$ ($\gamma_a = 0$). Ces caractéristiques favorisent le processus de réaction par insertion avec formation d'états quasi-liés du complexe CH_2 au cours de la réaction.

Paramètres des calculs

Les paramètres utilisés sont présentés dans le tableau 4.2. Les comportements de convergence des résultats en fonction de ces paramètres sont semblables à ceux décrits dans l'étude de la réaction $F + H_2 \rightarrow FH + H$. La plupart des paramètres sont identiques aux précédents, la ligne d'analyse peut être placée légèrement plus près de l'origine et nous avons choisi une valeur moyenne de la distribution énergétique initiale plus faible. La différence majeure concerne le temps de propagation total qui est presque trois fois plus important pour cette réaction, la fonction d'onde étant piégée pendant un temps très long dans le puits situé aux faibles distances internucléaires.

Les calculs ont été effectués en 8 étapes ($8 \times 1024 T_e$) sur la machine IBM RS/6000 SP POWER3 du CINES et ont pris environ 150 heures.

Fonction d'onde et probabilités de réaction

Au temps $t = 0$, la forme de la fonction d'onde est essentiellement identique à celle présentée dans l'étude du système collisionnel (F, H_2), la fonction devient négligeable pour

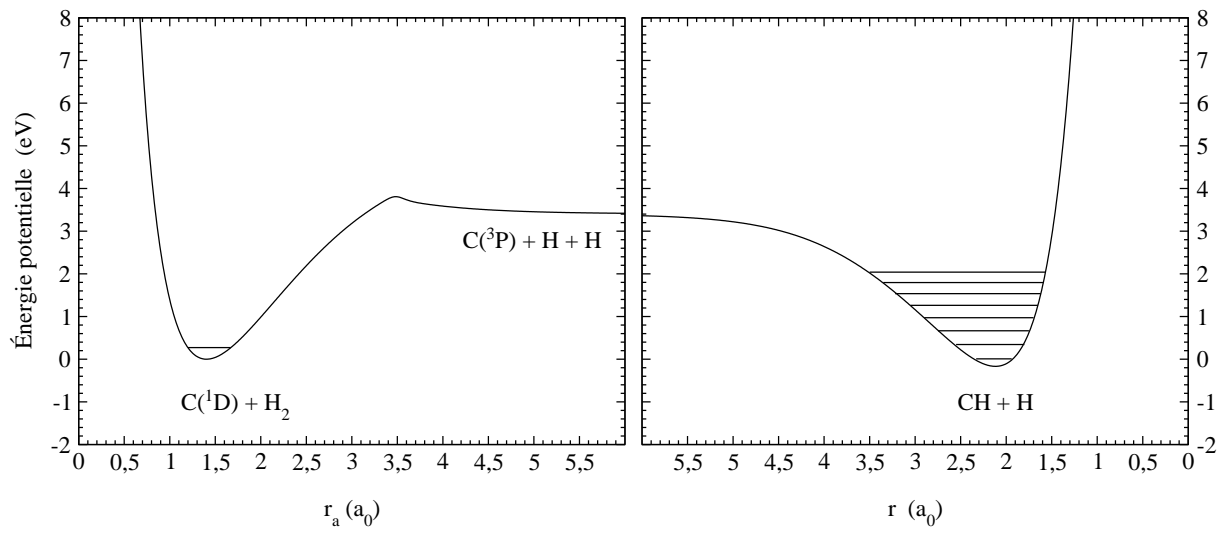


FIG. 4.14 – Courbes de potentiel électronique des configurations (C, H_2) et (CH, H) . Les lignes représentent respectivement le niveau initial ($v_I = 0, j_I = 0$) de la diatomique H_2 et les premiers niveaux vibrationnels ($v_F, j_F = 0$) de la diatomique CH .

r_{\max}, R_{\max}	20 a_0
Δ	0.1 a_0 soient 200 points par coordonnée radiale
N_γ	140
$r_{a\max}, \Delta r_a$	5 $a_0, 0.05 a_0$
R_0, σ_R	10 $a_0, 0.4 a_0$
E_0	0.2 eV
$\Delta t, T_e, \tau$	10 u.a., 20 u.a., 163840 u.a. = 3.96 ps
R_∞	9 a_0
$\mathcal{M}_{\text{ini}}, r_{\text{abs1}}, r_{\text{abs2}}$	0.99999, 12 $a_0, 20 a_0$

TAB. 4.2 – Paramètres des calculs pour la collision réactive $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$.

les valeurs de γ supérieures à environ 15° .

L'évolution du paquet d'ondes est présentée dans la géométrie $\gamma = 0$ en figure 4.18. Au temps $t = 0.5$ ps, où nous avons vu que la quasi-totalité de la réaction avait eu lieu dans le cas de la collision $F + H_2 \rightarrow FH + H$, la fonction d'onde a encore des valeurs très importantes dans la région de forte interaction. Une partie considérable est redistribuée dans la configuration initiale (C, H_2) au cours de la réaction. Au temps $t = 3$ ps, la réaction n'est toujours pas terminée, une partie non négligeable de la fonction d'onde n'a pas encore traversé la ligne d'analyse. Notons que sur ces graphiques la courbe de niveau la plus basse est dix fois supérieure à celle des graphiques présentés pour le système FH_2 .

Le module de la fonction d'onde dans différentes géométries γ , aux temps de propagation $t = 1$ ps et $t = 2$ ps, est présenté dans les figures 4.19 et 4.20 respectivement, où apparaît le complexe CH_2 localisé aux faibles distances internucléaires et diffusant au cours de la réaction des fractions du paquet d'ondes dans la voie de sortie (CH, H) .

Les modules des coefficients $C_{FI}(t)$ correspondant à la projection de la fonction d'onde sur les états $(v_F, j_F = 0)$ au cours de la collision sont présentés en figure 4.21. Leur

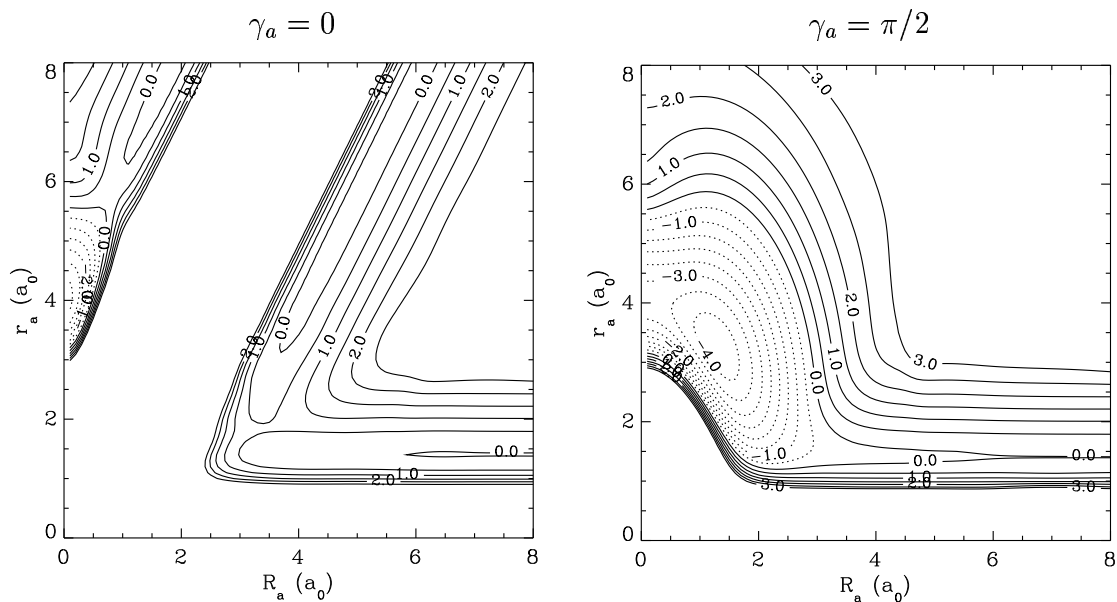


FIG. 4.15 – Surface d'énergie potentielle électronique de CH_2 , en coordonnées (r_a, R_a, γ_a) des réactifs, pour les angles $\gamma_a = 0$ et $\pi/2$. Les lignes de niveaux sont espacées de 0.5 eV et les valeurs négatives sont tracées en pointillés.

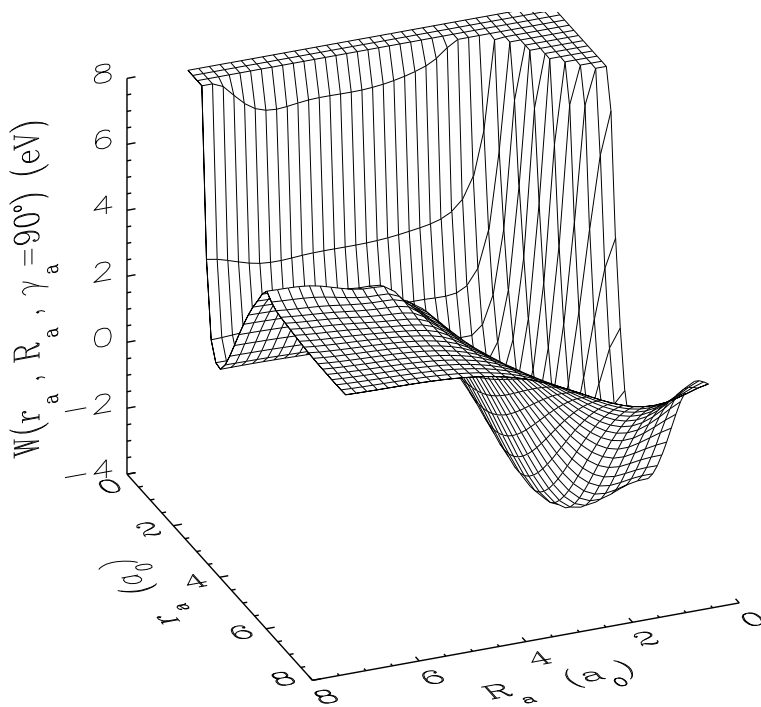


FIG. 4.16 – Surface d'énergie potentielle électronique de CH_2 , en coordonnées (r_a, R_a, γ_a) des réactifs, pour $\gamma_a = \pi/2$.

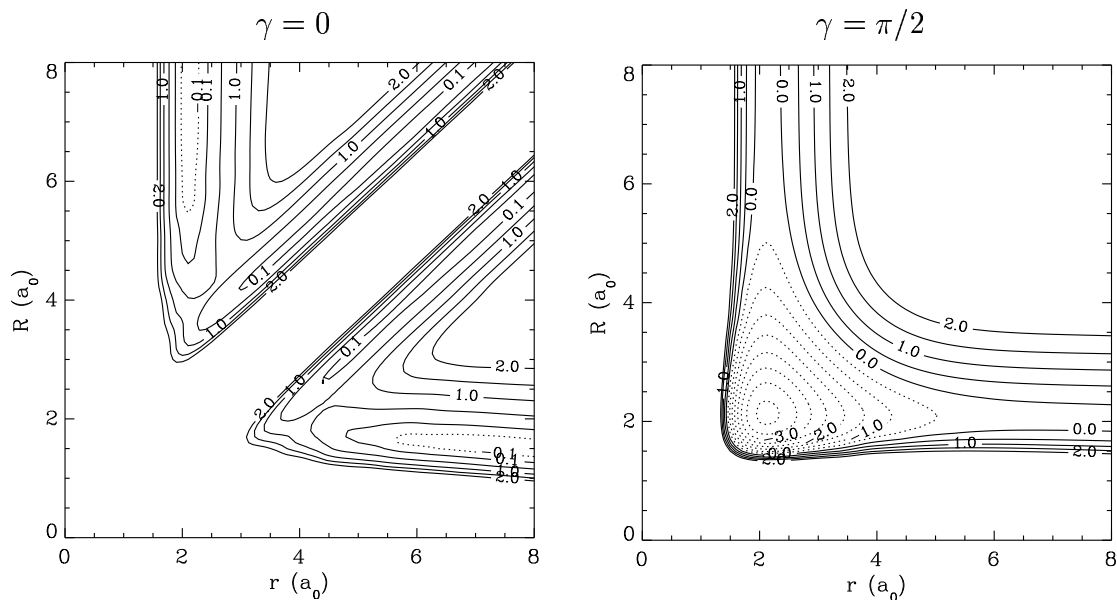


FIG. 4.17 – Surface d'énergie potentielle électronique de CH_2 , en coordonnées (r, R, γ) des produits, pour les angles $\gamma = 0$ et $\pi/2$. Pour $\gamma = 0$ les trois premières lignes de niveaux valent -0.1 eV, 0.1 eV et 0.5 eV, les lignes suivantes sont espacées de 0.5 eV. Pour $\gamma = \pi/2$ les lignes de niveaux sont espacées de 0.5 eV. Les lignes de niveaux correspondant à des valeurs négatives sont tracées en pointillés.

structure est extrêmement plus complexe que celle vue précédemment pour le système FH_2 . Les probabilités de réaction correspondantes, pour différents temps de propagation, sont présentées en figure 4.22. Ces probabilités présentent un nombre très important de résonances. Dès 1 ps, les structures principales apparaissent, les résonances fines ne sont cependant visibles qu'après un temps de propagation plus important. Les résultats indépendants du temps (Busserry-Honvault *et al.* 2001, Honvault et Launay 2001a) sont présentés en pointillés sur le dernier graphique correspondant à un temps de propagation $\tau = 3.96$ ps. L'accord avec les résultats dépendants du temps est excellent. À la fin de la propagation, pour $\tau = 3.96$ ps, il reste encore une partie relativement importante de la fonction d'onde évoluant sur la grille. Les calculs atteignent cependant leur limite, comme précédemment la fonction d'onde restante correspond à un mélange d'une partie physique et d'une partie ayant été réfléchiée par la fonction masque, la propagation n'est donc pas prolongée au-delà de ce temps.

Les probabilités de réaction, sommées sur les nombres quantiques rotationnels j_F , sont présentées en figure 4.23 pour les quatre états vibrationnels accessibles dans la gamme énergétique étudiée. Ces probabilités présentent, comme dans le cas $j_F = 0$, une structure extrêmement dense de résonances. Les résultats de la méthode indépendante du temps obtenus sur la gamme énergétique de 0 à 500 meV sont présentés en pointillés. L'accord entre les deux méthodes est remarquable, en particulier les résonances sont bien reproduites par nos calculs, même à énergie collisionnelle relativement faible. Un désaccord significatif apparaît néanmoins à très basse énergie ($E^{\text{coll}} < 40$ meV) ainsi que pour quelques résonances isolées où nos valeurs des probabilités de réaction dépassent 1. Ceci témoigne d'un comportement anormal du flux probablement lié à des réflexions artificielles du paquet d'ondes. Les formes des probabilités au niveau des seuils de réaction, présents dans les voies $v_F = 1$ et 2, sont correctement reproduites bien que les composantes sor-

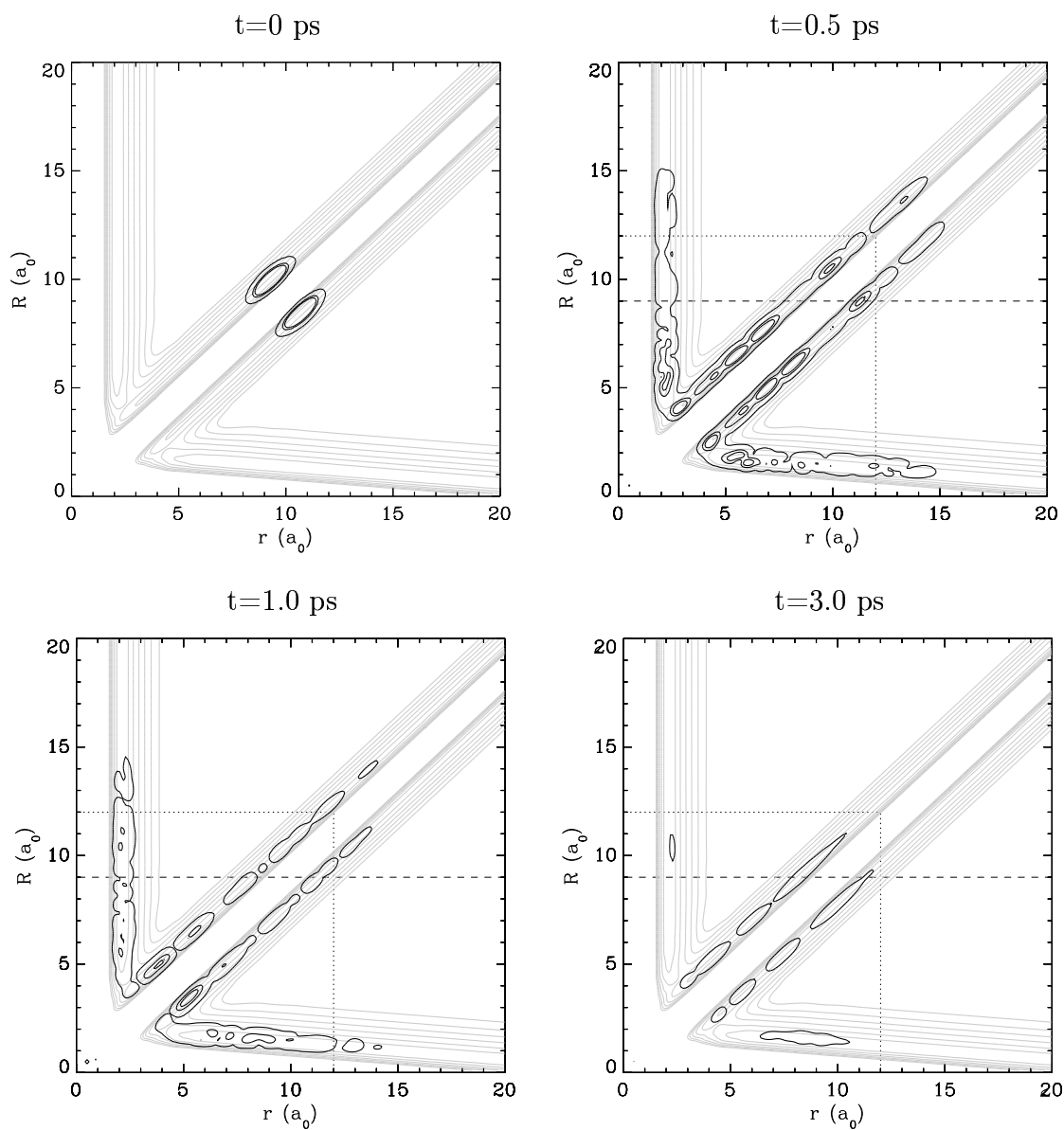


FIG. 4.18 – Module au carré de la fonction d’onde $|\Psi(r, R, \gamma, t)|^2$ du système collisionnel (C, H₂), en coordonnées des produits, pour différentes valeurs de temps, dans la géométrie $\gamma = 0$. Les lignes de niveaux représentées en gris correspondent au potentiel de CH₂, les lignes de niveaux noires correspondent à la fonction d’onde et sont tracées pour les valeurs $5 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ u.a. Les lignes en pointillés indiquent le début de la région d’action de la fonction masque (r_{abs_1}) et la ligne d’analyse R_∞ est représentée en tirets.

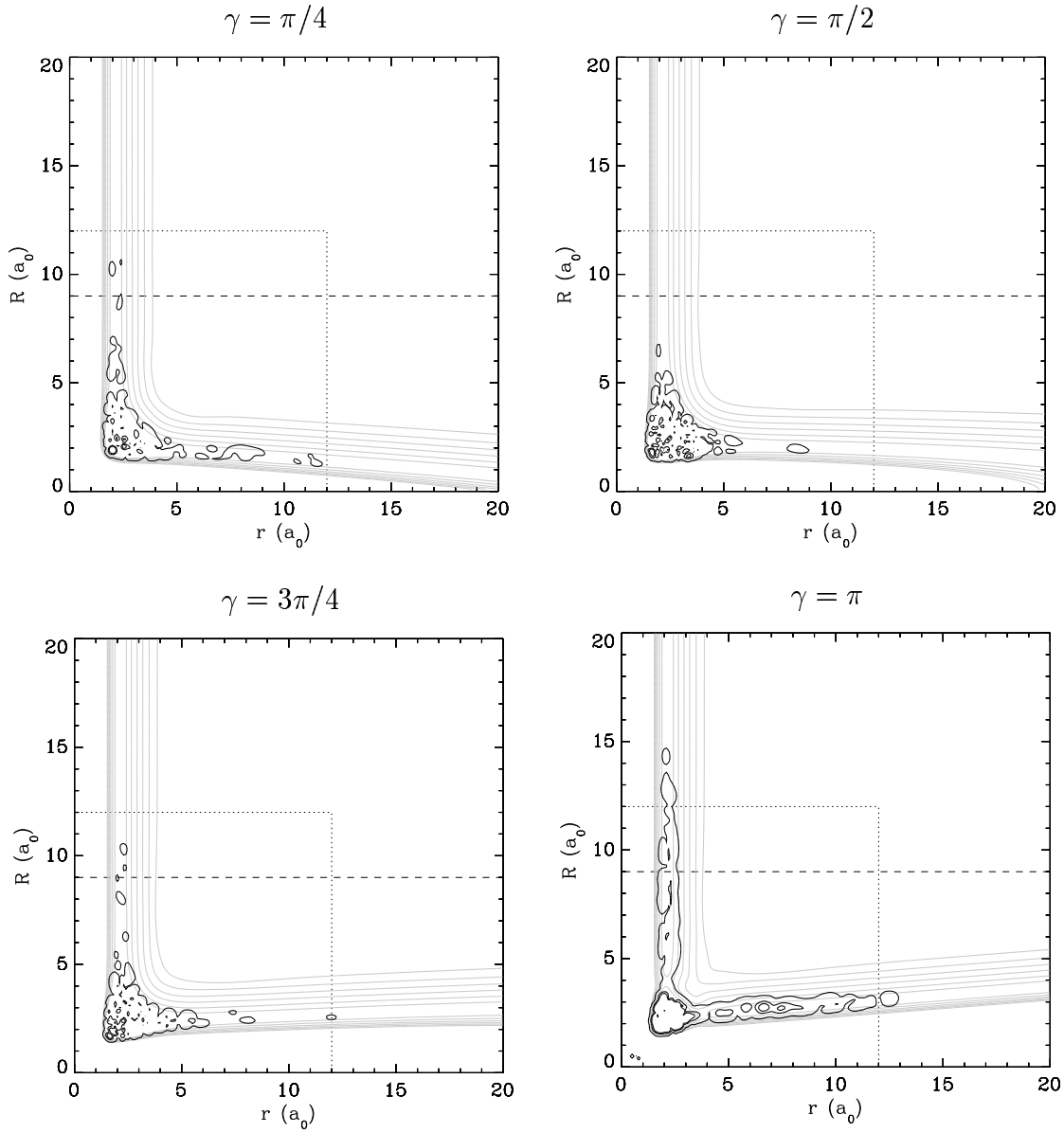


FIG. 4.19 – Module au carré de la fonction d'onde $|\Psi(r, R, \gamma, t)|^2$ du système collisionnel (C, H₂), en coordonnées des produits, au temps $t = 1$ ps, dans les géométries $\gamma = \pi/4$, $\pi/2$, $3\pi/4$ et π . Les lignes de niveaux représentées en gris correspondent au potentiel de CH₂, les lignes de niveaux noires correspondent à la fonction d'onde et sont tracées pour les valeurs $5 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ u.a. Les lignes en pointillés indiquent le début de la région d'action de la fonction masque (r_{abs_1}) et la ligne d'analyse R_∞ est représentée en tirets.

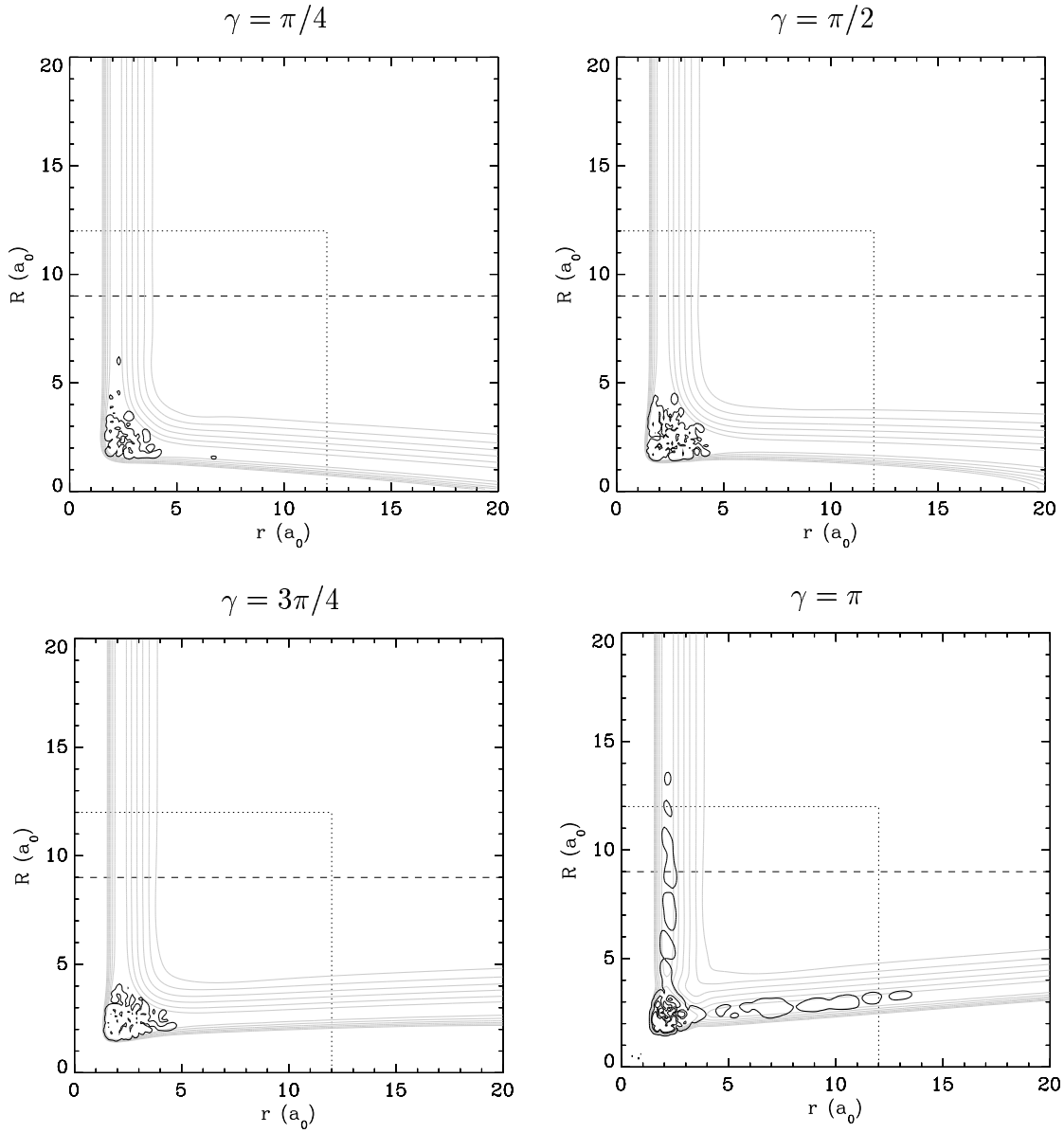


FIG. 4.20 – Module au carré de la fonction d'onde $|\Psi(r, R, \gamma, t)|^2$ du système collisionnel (C, H₂), en coordonnées des produits, au temps $t = 2$ ps, dans les géométries $\gamma = \pi/4$, $\pi/2$, $3\pi/4$ et π . Les lignes de niveaux représentées en gris correspondent au potentiel de CH₂, les lignes de niveaux noires correspondent à la fonction d'onde et sont tracées pour les valeurs $5 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ u.a. Les lignes en pointillés indiquent le début de la région d'action de la fonction masque (r_{abs_1}) et la ligne d'analyse R_∞ est représentée en tirets.

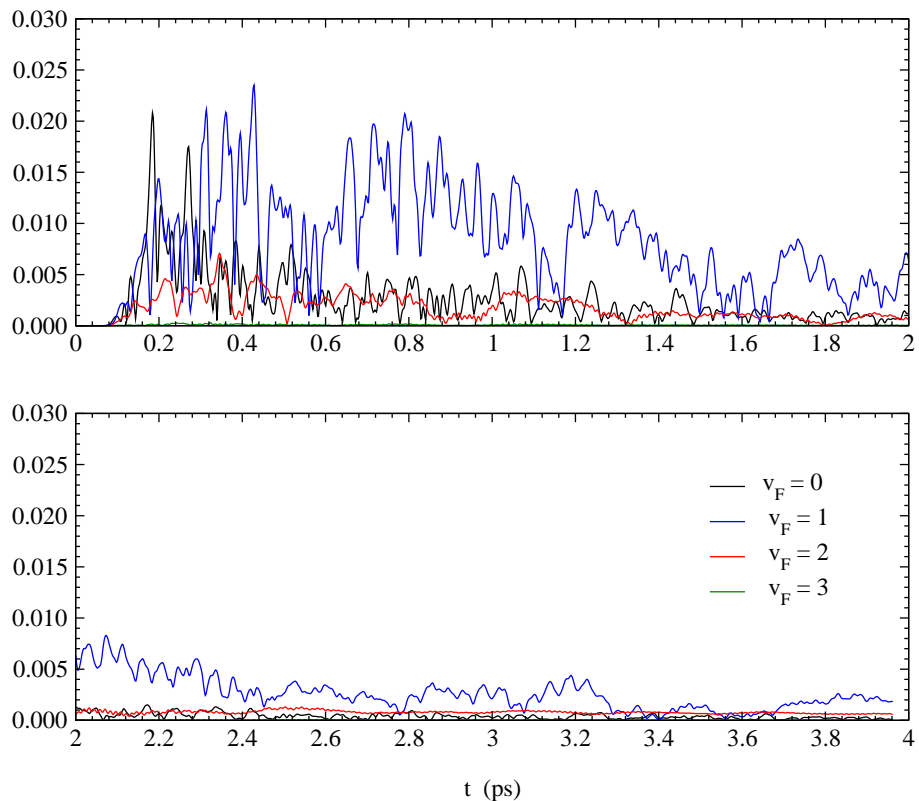


FIG. 4.21 – Coefficients $|C_{FI}(t)|$ pour la réaction $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$, pour $j_F=0$.

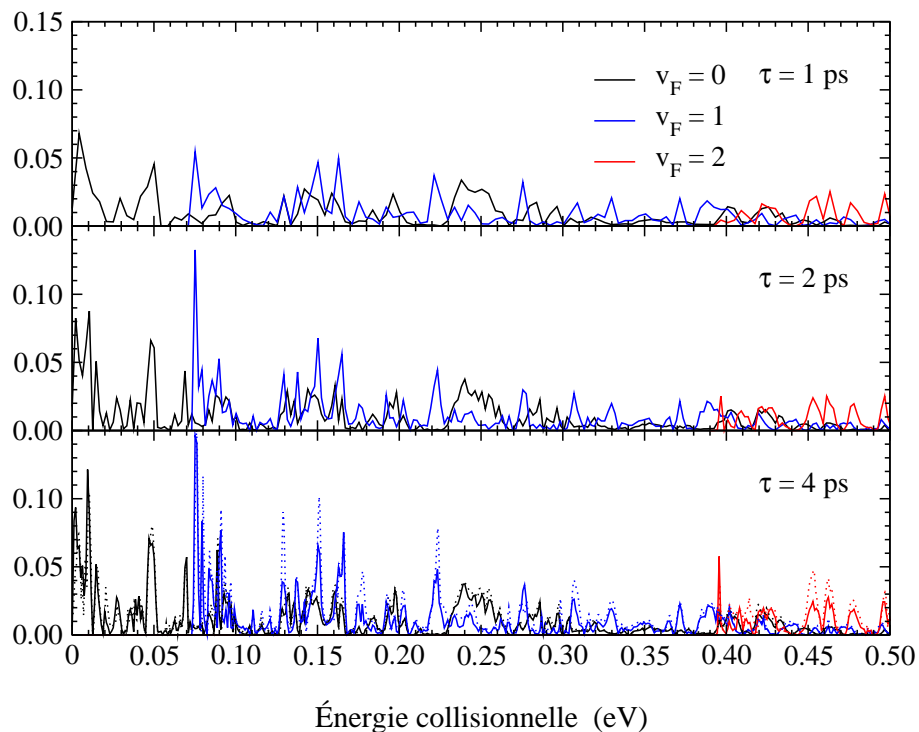


FIG. 4.22 – Probabilités $\mathcal{P}_{v_F j_F}$ (4.68) de réaction vers les états $j_F = 0$ de CH, pour différents temps de propagations. Les résultats des calculs indépendants du temps sont présentés en pointillés sur le dernier graphique.

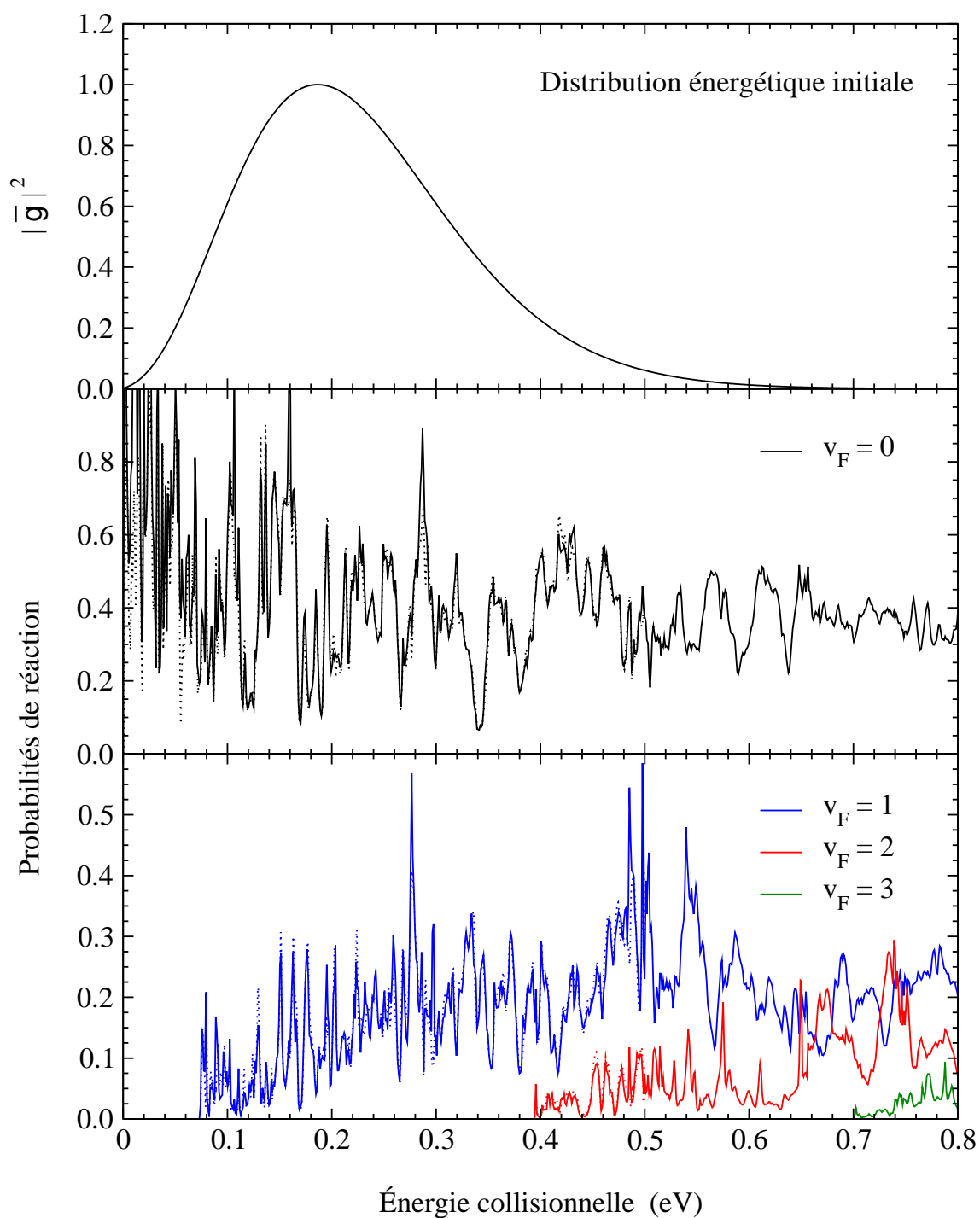


FIG. 4.23 – Probabilités de réaction sommées sur le nombre quantique rotationnel j_F pour $v_F = 0, 1, 2$. La distribution énergétique du paquet d'ondes initial est donnée dans le premier graphique. Les résultats obtenus par la méthode indépendante du temps sont représentés en pointillés.

tantes correspondantes du paquet d'ondes sont d'énergie cinétique résiduelle très faible. Les probabilités de réaction sont présentées à des échelles plus détaillées dans les figures 4.24, 4.25 et 4.26. Hormis à très basse énergie et pour quelques résonances isolées où nos résultats sont vraisemblablement mauvais, les écarts relatifs entre les deux méthodes ne dépassent pas quelques pour cent pour les réactions vers les états vibrationnels $v_F = 0$. De légers désaccords sont également observés autour de 285 meV et 425 meV. Pour les réactions vers les niveaux $v_F = 2$ et $v_F = 3$, ces écarts relatifs augmentent légèrement entre les deux méthodes de calcul. Notons cependant que les valeurs des probabilités sont plus faibles, en particulier pour les réactions vers les états $v_F = 3$, de façon générale les allures des courbes restent en très bon accord.

Les écarts importants observés sur certaines résonances peuvent sans doute être attribués à des réflexions des composantes énergétiques sortantes correspondantes. Comme nous l'avons vu, il est très difficile de réaliser un absorbant efficace pour les composantes de faible énergie cinétique. Les limites de nos calculs apparaissent dans la région de très basse énergie où la fonction masque doit également perdre de son efficacité. D'autre part, il est possible que le paquet d'ondes utilisé soit trop large, compte tenu de la valeur moyenne initiale de l'énergie, pour pouvoir traiter correctement cette gamme énergétique. En effet si la largeur $\sigma_k = 1/\sigma_R$ est grande devant la valeur moyenne du vecteur d'onde incident k_0 , un nombre non négligeable de composantes d'énergie nulle ou très basse se propage vers le puits de potentiel, ainsi que dans le sens opposé (composantes $k > 0$). Ces composantes énergétiques sont très difficiles à atténuer en bordure de grille. Il est peut-être possible d'améliorer les résultats dans le domaine des basses énergies en utilisant un paquet d'ondes initial plus fin et recentré vers les valeurs énergétiques plus faibles. Notons cependant que les méthodes dépendantes du temps sont intrinsèquement difficiles à utiliser dans le domaine des basses énergies.

Les probabilités de réaction résolues rotationnellement sont présentées en fonction de l'énergie collisionnelle pour les états $v_F = 0, 1, 2$ dans les figures 4.27, 4.28 et 4.29 respectivement. De façon générale, les probabilités de réaction moyennes diminuent avec le niveau vibrationnel v_F . Pour une valeur v_F donnée, lorsque l'énergie augmente les transitions se décalent vers les plus grandes valeurs du nombre quantique rotationnel j_F , au fur et à mesure que les niveaux correspondants deviennent accessibles. Nous comparons également nos résultats avec ceux de la méthode indépendante du temps pour le niveau vibrationnel $v_F = 0$ en figure 4.30. L'accord est de nouveau très bon, même à très basse énergie, ainsi les erreurs observées sur les probabilités sommées \mathcal{P}_{v_F} résultent de la somme d'erreurs de faibles amplitudes réparties sur tous les niveaux rotationnels j_F .

Les mêmes résultats ont pu être obtenus en utilisant un potentiel absorbant de la forme (4.122) de paramètres $A = 0.22$ u.a., $B = 7.7 a_0$ et $L_{\text{abs}} = 8 a_0$, agissant sur l'intervalle $[r_{\text{abs}} = 11 a_0, r_{\text{max}} = 19 a_0]$, les grilles radiales étant de même pas Δ mais de longueur $r_{\text{max}} = 19 a_0$. Les modules des coefficients $C_{FI}(t)$ obtenus ont la même forme que celle présentée en figure 4.21 mais leurs amplitudes sont légèrement inférieures pour ce potentiel absorbant que pour la fonction masque, ceci étant sans effet sur les probabilités de réaction.

4.4 Conclusion

Nous avons mis en œuvre une méthode de paquets d'ondes pour l'étude des collisions réactives atome-dihydrogène ($J = 0$). Cette méthode a dans un premier temps été testée

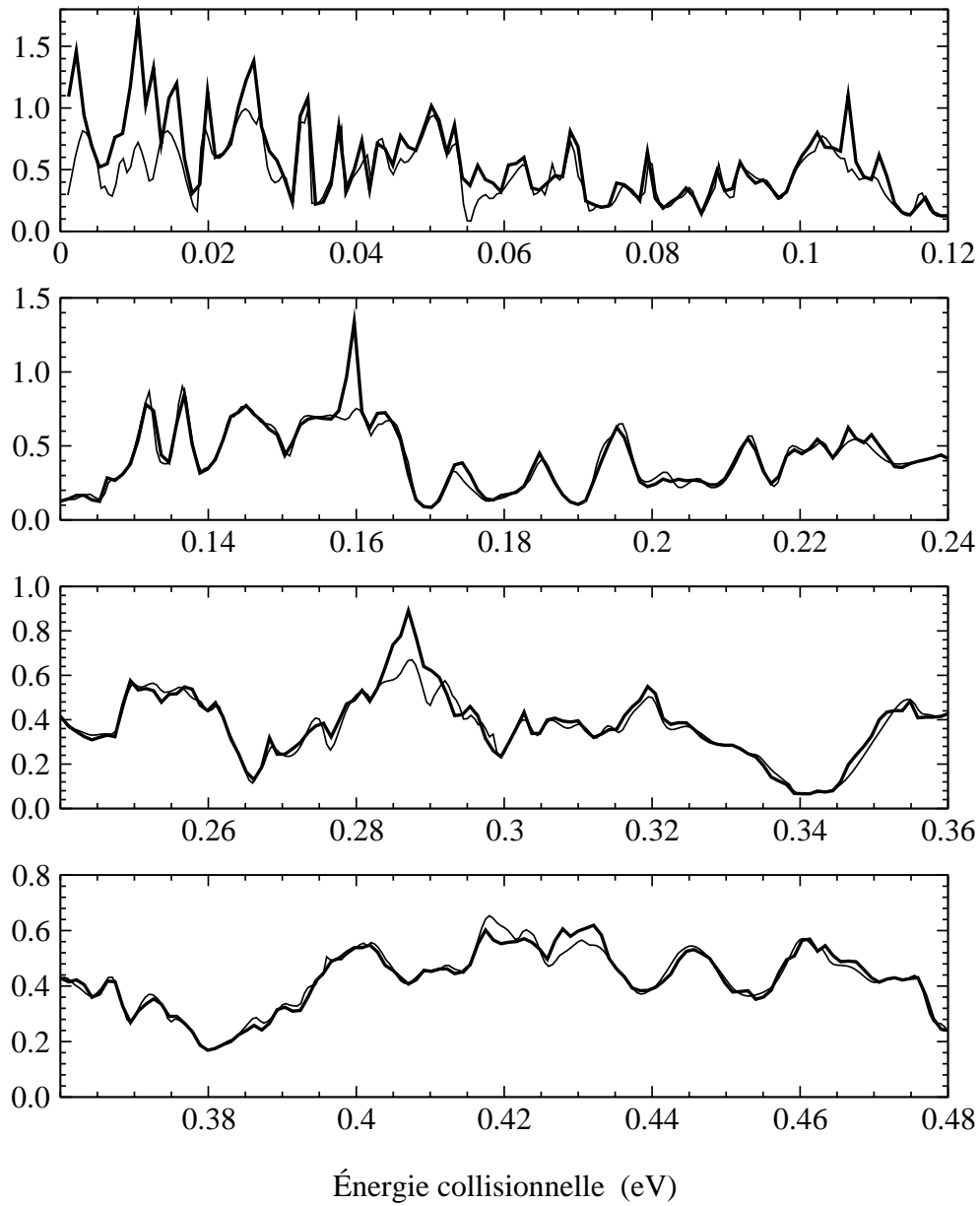


FIG. 4.24 – Probabilité de réaction sommée sur le nombre quantique rotationnel j_F pour $v_F = 0$: — méthode dépendante du temps; — méthode indépendante du temps.

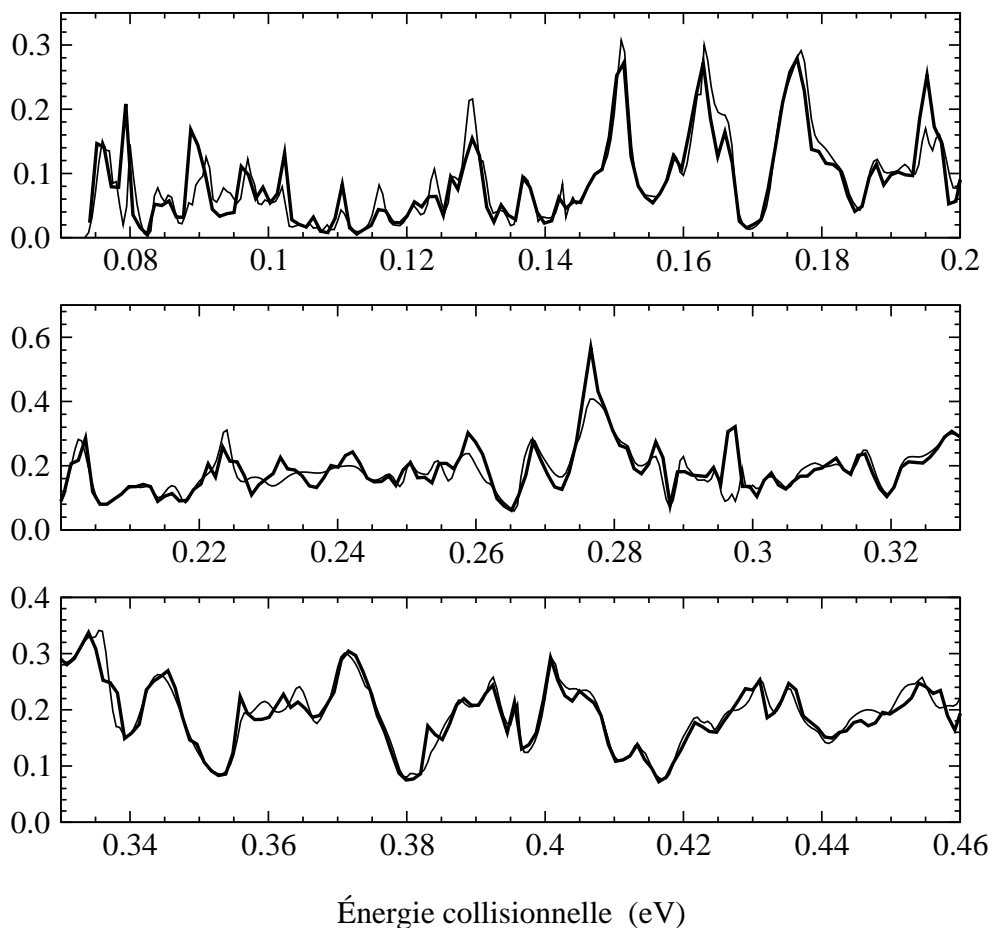


FIG. 4.25 – Probabilité de réaction sommée sur le nombre quantique rotationnel j_F pour $v_F = 1$: — méthode dépendante du temps; — méthode indépendante du temps.

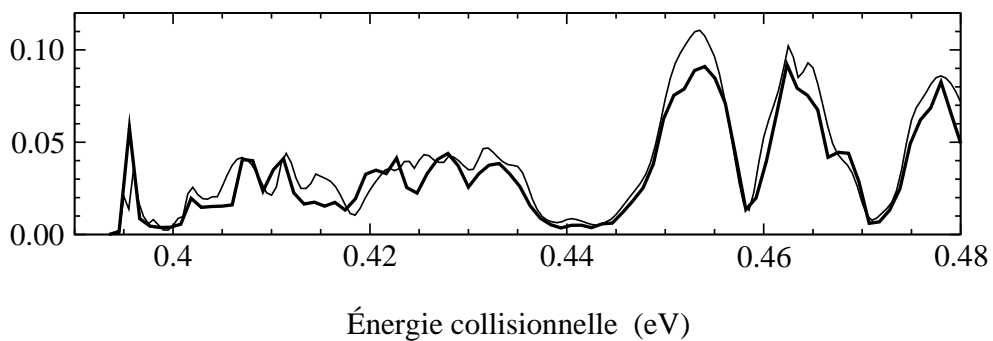


FIG. 4.26 – Probabilité de réaction sommée sur le nombre quantique rotationnel j_F pour $v_F = 2$: — méthode dépendante du temps; — méthode indépendante du temps.

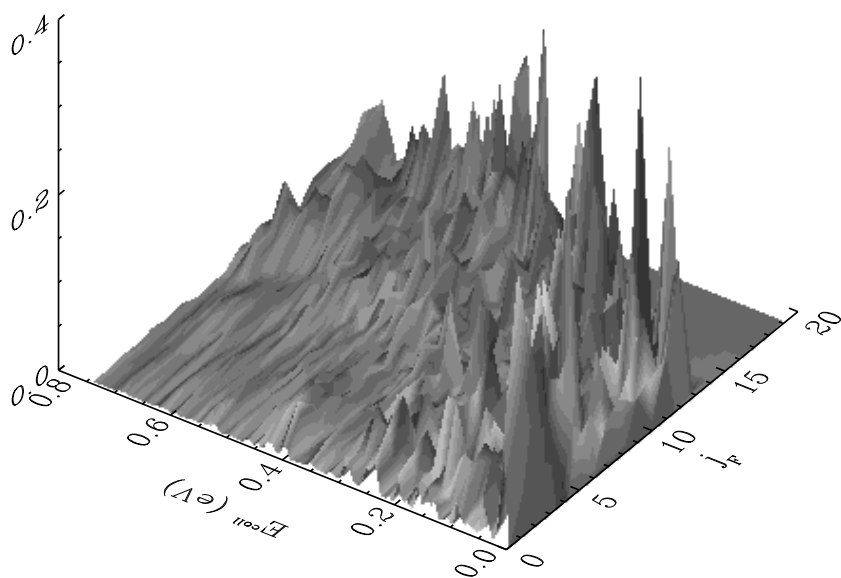


FIG. 4.27 – Probabilités $\mathcal{P}_{v_F j_F}$ (4.68) de réaction vers les états $v_F = 0$ de CH, en fonction de j_F et de l'énergie collisionnelle E^{coll} .

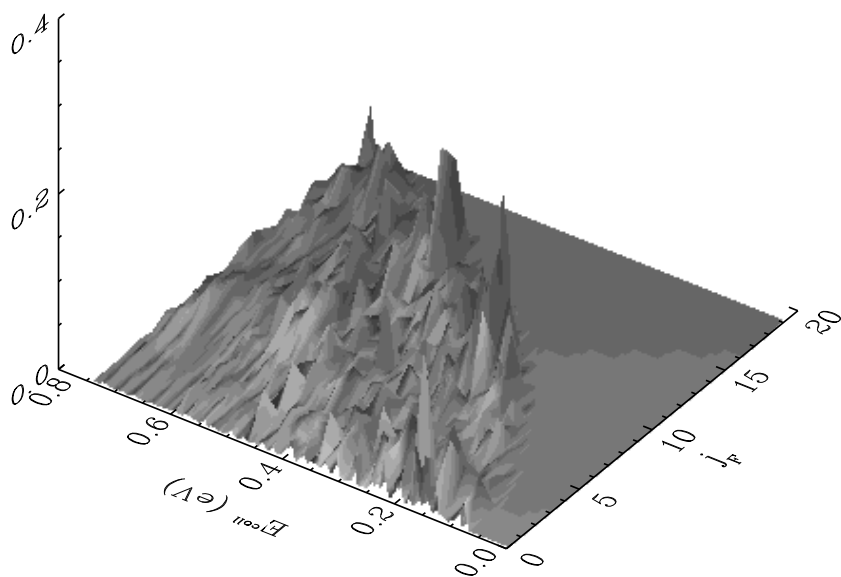


FIG. 4.28 – Probabilités $\mathcal{P}_{v_F j_F}$ (4.68) de réaction vers les états $v_F = 1$ de CH, en fonction de j_F et de l'énergie collisionnelle E^{coll} .

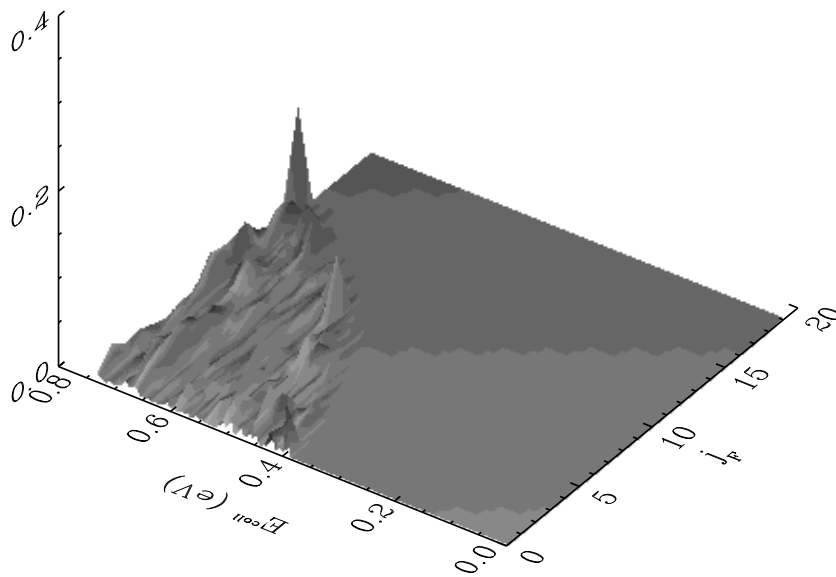


FIG. 4.29 – Probabilités $\mathcal{P}_{v_F j_F}$ (4.68) de réaction vers les états $v_F = 2$ de CH, en fonction de j_F et de l'énergie collisionnelle E^{coll} .

sur la collision réactive quasi-directe de référence $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FH} + \text{H}$. Les probabilités de transition d'état à état, obtenues sur une large gamme énergétique en un seul calcul, sont en très bon accord avec celles de la méthode indépendante du temps, les résonances sont correctement reproduites. La méthode a ensuite été utilisée pour l'étude de la réaction indirecte $\text{C}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$. La structure extrêmement résonante des probabilités de réaction d'état à état obtenues par la méthode indépendante du temps est confirmée avec une grande précision. Ce travail constitue la première utilisation des méthodes dépendantes du temps pour l'étude du système (C, H_2) , la méthode devra être généralisée aux valeurs $J \neq 0$ indispensables pour comparaison avec les résultats expérimentaux.

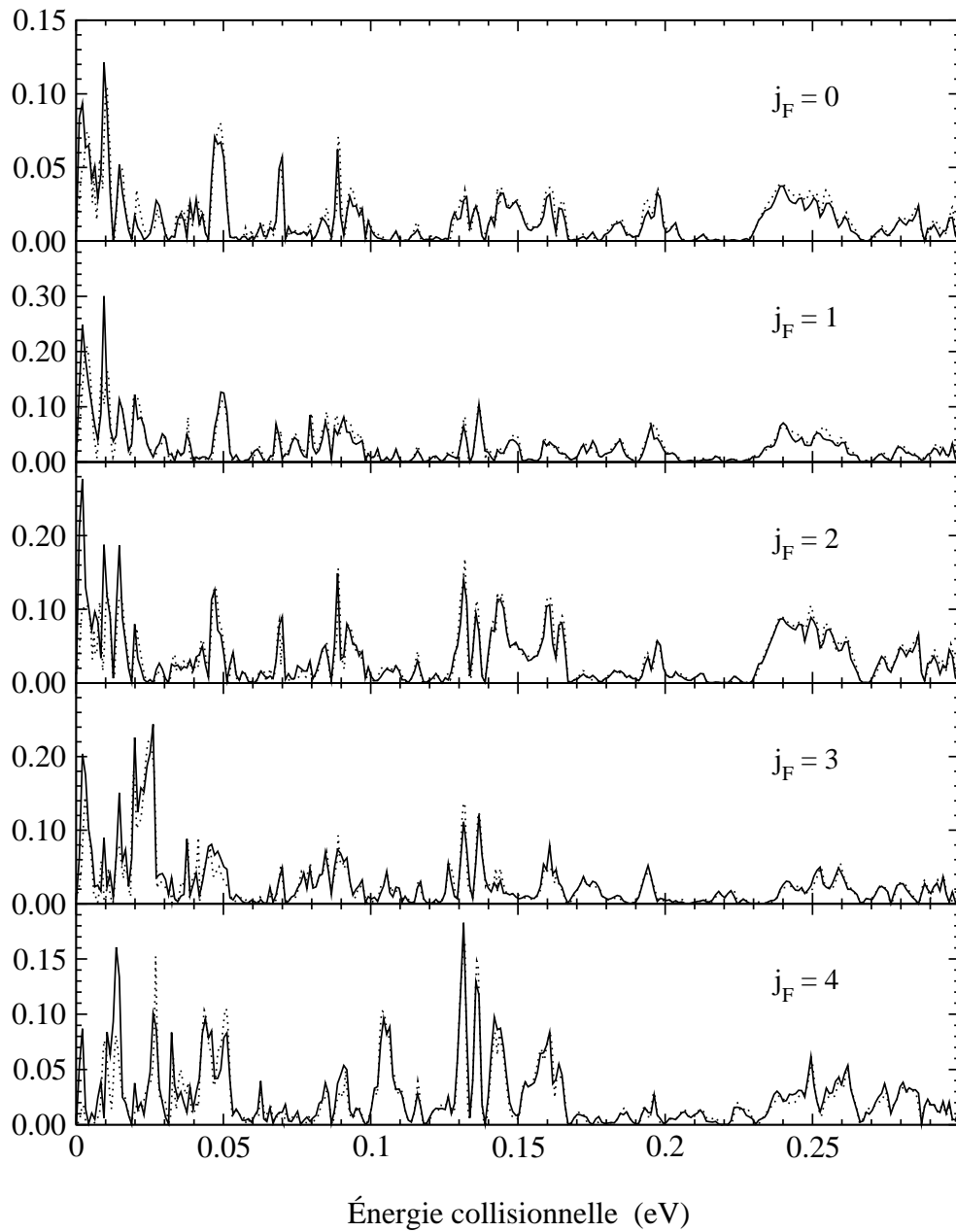


FIG. 4.30 – Probabilités de réaction vers les premiers états j_F pour $v_F = 0$: — méthode dépendante du temps; ... méthode indépendante du temps.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons présenté des méthodes de paquets d'ondes pour l'étude de processus collisionnels. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux collisions électron-hydrogène. La méthode utilise l'interpolation de Schwartz pour décrire les fonctions radiales du système. Le choix d'une fonction de référence coulombienne permet de définir une grille dont le pas variable tient compte de façon précise de la singularité du potentiel coulombien à l'origine et de sa longue portée. La grille a d'abord été testée en reproduisant le spectre de l'atome d'hydrogène ainsi que les éléments de matrice de divers opérateurs, pour un grand nombre d'états liés, avec une précision numérique inaccessible aux méthodes de collocation développées antérieurement. Les coordonnées angulaires du système collisionnel électron-hydrogène sont décrites par des harmoniques sphériques et la propagation temporelle est effectuée à l'aide de l'algorithme *Split-Operator*. L'analyse finale de la fonction d'onde, effectuée par projection sur les états exacts de l'hydrogène, a permis de calculer les sections efficaces totales d'excitation et d'ionisation de l'hydrogène par impact électronique dans la gamme des énergies intermédiaires entre 15 et 40 eV. L'efficacité de la méthode permet la propagation de la fonction d'onde sur de très grandes distances et les calculs ont été réalisés pour toutes les ondes partielles participant à la réaction. Les sections efficaces présentées sont en très bon accord avec les meilleurs résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature et constituent les premiers résultats convergés obtenus par une approche dépendante du temps pour ce système.

Dans la seconde partie de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la collision réactive indirecte $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ pour laquelle les probabilités de réaction dans l'onde partielle $J = 0$ présentent une grande densité de résonances. La méthode développée pour les collisions électron-hydrogène a été adaptée à la description de cette réaction. Le système est décrit en coordonnées de Jacobi des produits, les deux coordonnées radiales sont représentées sur des grilles régulières, la coordonnée angulaire est décrite à l'aide d'un développement en polynômes de Legendre. La DVR associée à ces polynômes est utilisée pour la détermination des éléments de matrice d'énergie potentielle. La fonction d'onde est de nouveau propagée à l'aide de l'algorithme *Split-Operator*. L'analyse est réalisée par projection du paquet d'ondes sur les états de la diatomique finale, pour une valeur fixée de la coordonnée translationnelle. La transformée de Fourier temps-énergie de la fonction de corrélation ainsi obtenue permet la détermination de la colonne de la matrice S de réaction correspondant à l'état initial, sur une large gamme énergétique en un seul calcul. La méthode a dans un premier temps été testée sur la réaction quasi-directe $F + H_2 \rightarrow FH + H$ nécessitant un temps de propagation moins important. Les probabilités d'état à état obtenues sont en très bon accord avec celles obtenues par une méthode indépendante du temps reposant sur l'utilisation de coordonnées hypersphériques. La méthode a ensuite été utilisée pour l'étude de la réaction $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ dans l'onde partielle $J = 0$. Les calculs ont permis de confirmer les résultats obtenus par l'approche indépendante du temps, en particulier la structure extrêmement résonante des

probabilités de réaction est très bien reproduite.

Ce travail a permis l'implémentation de méthodes dépendantes du temps au laboratoire, diverses perspectives sont envisageables. La méthode d'analyse utilisée dans l'approche moléculaire, permettant la détermination des matrices S d'excitation sur une large gamme énergétique en un seul calcul, pourra être portée dans la chaîne de programmes développée pour l'étude du système électron-hydrogène. Ceci permettra l'étude de l'excitation de l'hydrogène et de He^+ par impact électronique à basse énergie. Les sections efficaces totales et différentielles correspondantes présentent un grand nombre de résonances (Callaway 1990, Wang et Callaway 1994, Dunseath *et al.* 1996, 1997), cette méthode d'analyse pourra donc être particulièrement avantageuse. Un champ électrique pourra également être introduit pour l'étude des collisions électron-hydrogène assistées par champ laser. À plus long terme, l'approche dépendante du temps pourra être appliquée à l'étude de divers systèmes collisionnels électron-atome. La méthode développée pour l'étude de la réaction $\text{C}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$ pourra être utilisée pour déterminer les probabilités de transition d'état à état pour quelques valeurs $J \neq 0$. En particulier, il sera intéressant de voir si la structure résonante des probabilités de réaction est conservée après sommation sur les différentes ondes partielles, une analyse plus fine de ces résonances pourra être effectuée. La méthode pourra également être utilisée pour l'étude du système (S, H_2) , pour lequel les probabilités de réaction, récemment obtenues par l'approche indépendante du temps, présentent le même type de résonances. Le programme permettra également l'étude des effets isotopiques pour ces systèmes. Divers développements sont ensuite possibles pour la généralisation des calculs à toutes les ondes partielles J . La méthode pourra par exemple être combinée à l'utilisation d'un algorithme de type *Reactant-Product Decoupling*, permettant de réduire considérablement le nombre de fonctions de base requises dans l'étude des collisions réactives en travaillant, dans chaque région de l'espace, dans le système de coordonnées de Jacobi adéquat. Une autre approche consistant à utiliser le système de coordonnées hypersphériques de la méthode indépendante du temps pour la description du paquet d'ondes peut également être envisagée. Ces développements permettront la détermination des matrices S de réaction pour toutes les valeurs du moment angulaire total J , requises pour la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Bibliographie

- Abramowitz M (1972), *Handbook of Mathematical Functions: with formulas, graphs, and mathematical tables* / ed. by M. Abramowitz and I. A. Stegun, New York: Dover.
- Althorpe SC (2001), *J. Chem. Phys.*, **114**, 1601, Quantum wavepacket method for state-to-state reactive cross sections.
- Althorpe SC (2002), *J. Chem. Phys.*, **117**, 4623, Time-dependent plane wave-packet formulation of quantum scattering with application to $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$.
- Althorpe SC, Fernández-Alonzo F, Bean BD, Ayers JD, Pomerantz AE, Zare RN et Wrede E (2002), *Nature*, **416**, 67, Observation and interpretation of a time-delayed mechanism in the hydrogen exchange reaction.
- Althorpe SC et Kouri DJ (1997), *J. Chem. Phys.*, **107**, 7816, Further partitioning of the reactant-product decoupling equations of state-to-state reactive scattering and their solution by the time-independent wave-packet method.
- Althorpe SC, Kouri DJ et Hoffman DK (1997), *J. Chem. Phys.*, **106**, 7629, A Chebyshev method for calculating state-to-state reaction probabilities from the time-independent wavepacket reactant-product decoupling equations.
- Althorpe SC, Soldán P et Balint-Kurti GG (Ed.) (2001), *Time-dependent quantum dynamics*, Collaborative Computational Project on Molecular Quantum Dynamics (CCP6).
- Arfken GB et Weber HJ (2001), *Mathematical methods for physicists*, San Diego: Academic Press, fifth edition.
- Askar A et Cakmak AS (1978), *J. Chem. Phys.*, **68**, 2794, Explicit integration method for the time-dependent Schrödinger equation.
- Balakrishnan N, Kalyanaraman C et Sathyamurthy N (1997), *Phys. Rep.*, **280**, 79, Time-dependent quantum mechanical approach to reactive scattering and related processes.
- Balint-Kurti GG, Dixon RN et Marston CC (1990), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1741, Time-dependent quantum dynamics of molecular photofragmentation processes.
- Balint-Kurti GG, Dixon RN, Marston CC et Mulholland AJ (1991), *Comp. Phys. Comm.*, **63**, 126, The calculation of product quantum state distributions and partial cross-sections in time-dependent molecular collision and photodissociation theory.
- Balint-Kurti GG, Gögtas F, Mort SP, Offer AR, Laganà A et Gervasi O (1993), *J. Chem. Phys.*, **99**, 9567, A comparison of time-dependent and time-independent quantum reactive scattering - $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ model calculations.
- Bandrauk AD et Shen H (1991), *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 428, Improved exponential split operator method for solving the time-dependent Schrödinger equation.

- Bandrauk AD et Shen H (1993), *J. Chem. Phys.*, **99**, 1185, Exponential split operator methods for solving coupled time-dependent Schrödinger equations.
- Barnett AR (1982), *Comp. Phys. Comm.*, **27**, 147, Coulf: Coulomb and Bessel functions and their derivatives, for real arguments, by Steed's method.
- Bartschat K et Bray I (1996), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, L577, Electron-impact ionization of atomic hydrogen from the 1s and 2s states.
- Bartschat K, Hudson ET, Scott MP, Burke PG et Burke VM (1996), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 115, Electron-atom scattering at low and intermediate energies using a pseudo-state/*R*-matrix basis.
- Baye D et Heenen P-H (1986), *J. Phys. A: Math. Gen.*, **19**, 2041, Generalised meshes for quantum mechanical problems.
- Baye D, Hesse M et Vincke M (2002), *Phys. Rev. E*, **65**, 026701, The unexplained accuracy of the Lagrange-mesh method.
- Baye D et Vincke M (1991), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **24**, 3551, Magnetized hydrogen atom on a Laguerre mesh.
- Bergeat A, Cartechini L, Balucani N, Capozza G, Phillips LF, Casavecchia P, Volpi GG, Bonnet L et Rayez J-C (2000), *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 197, A crossed-beam study of the reaction $C(^1D) + H_2(X^1\Sigma^+, v = 0) \rightarrow CH(X^2\Pi, v') + H(^2S)$.
- Bethe HA et Salpeter EE (1977), *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*, New-York: Plenum/Rosetta Ed.
- Bisseling RH, Kosloff R et Manz J (1985), *J. Chem. Phys.*, **83**, 993, Dynamics of hyperspherical and local mode resonance decay studied by time dependent wave packet propagation.
- Bottcher C (1981), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **14**, L349, Numerical solution of the Peterkop-Rabik Temkin-Hahn model of electron impact ionisation.
- Bottcher C (1985), *Adv. At. Mol. Phys.*, **20**, 241, Numerical calculations on electron-impact ionization.
- Bottcher C, Schultz DR et Madison DH (1994), *Phys. Rev. A*, **49**, 1714, Correlated two-electron wave function of any symmetry.
- Bowman JM (1991), *J. Phys. Chem.*, **95**, 4960, Reduced dimensionality theory of quantum reactive scattering.
- Brandsen BH et Joachain CJ (1983), *Physics of atoms and molecules*, London, New-York: Longman.
- Bray I et Stelbovics AT (1992a), *Phys. Rev. A*, **46**, 6995, Convergent close-coupling calculations of electron-hydrogen scattering.
- Bray I et Stelbovics AT (1992b), *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 53, Explicit demonstration of the convergence of the close-coupling method for a Coulomb three-body problem.
- Bray I et Stelbovics AT (1993), *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 746, Calculation of the total ionization cross section and spin asymmetry in electron-hydrogen scattering from threshold to 500 eV.
- Bray I et Stelbovics AT (1994), *At. Data Nucl. Data Tables*, **68**, 67, Simplified model of electron scattering on atomic hydrogen,.

- Brink DM et Satchler GR (1993), *Angular momentum*, Oxford: Clarendon Press, third edition.
- Brown A et Balint-Kurti GG (2000a), *J. Chem. Phys.*, **113**, 1870, Spin-orbit branching in the photodissociation of HF and DF. I. A time-dependent wave packet study for excitation from $v = 0$.
- Brown A et Balint-Kurti GG (2000b), *J. Chem. Phys.*, **113**, 1879, Spin-orbit branching in the photodissociation of HF and DF. II. A time-dependent wave packet study of vibrationally mediated photodissociation.
- Buffington GD, Madison DH, Peacher JL et Schultz DR (1999), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, 2991, Lattice, time-dependent approach for electron-hydrogen scattering.
- Burke PG et Berrington KA (1993), *Atomic and molecular processes: An R-matrix approach*, Bristol, Philadelphia: Institute of Physics Publishing, first edition.
- Burke PG, Noble CJ et Scott MP (1987), *Proc. R. Soc. Lond. A*, **410**, 289, R-matrix theory of electron scattering at intermediate energies.
- Bussery-Honvault B, Honvault P et Launay J-M (2001), *J. Chem. Phys.*, **115**, 10701, A study of the $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ reaction: Global potential energy surface and quantum dynamics.
- Callaway J (1990), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23**, 751, Differential cross sections for inelastic scattering of electrons by hydrogen atoms for 10.2 to 12.0 eV.
- Callaway J et Unnikrishnan K (1993), *Phys. Rev. A*, **48**, 4292, Electron-impact excitation of the $n = 3$ and $n = 2$ states of hydrogen atom at intermediate (14-100 eV) energies.
- Carroll TE et Goldfield EM (2001), *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2251, Coriolis-coupled quantum dynamics for $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$.
- Casavecchia P (2000), *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 355, Chemical reaction dynamics with molecular beams.
- Child MS (1991), *Mol. Phys.*, **72**, 89, Analysis of a complex absorbing barrier.
- Citrini F et Malegat L (2002), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **35**, 1657, Configuration interaction based on analytical matrix elements.
- Colbert DT et Miller WH (1992), *J. Chem. Phys.*, **96**, 1982, A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S -matrix kohn method.
- Colgan J, Pindzola MS, Robicieux F, Griffin DC et Baertschy M (2002), *Phys. Rev. A*, **65**, 042721, Time-dependent close-coupling calculations of the triple-differential cross section for electron-impact ionization of hydrogen.
- Davis PJ (1972), *Handbook of Mathematical Functions: with formulas, graphs, and mathematical tables / ed. by M. Abramowitz and I. A. Stegun*, New York: Dover.
- Dickinson AS et Certain PR (1968), *J. Chem. Phys.*, **49**, 4209, Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems.
- Dunseath KM (2002), Communication privée.
- Dunseath KM, Launay J-M, Terao-Dunseath M et Mouret L (2002), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **35**, 3539, Schwartz interpolation for problems involving the Coulomb potential.

- Dunseath KM, Le Dourneuf M, Terao-Dunseath M et Launay J-M (1996), *Phys. Rev. A*, **54**, 561, The two-dimensional R -matrix propagator: Application to electron-hydrogen scattering.
- Dunseath KM, Terao-Dunseath M, Le Dourneuf M et Launay J-M (1997), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, L865, Electron-impact excitation of the ground state into the $n \leq 3$ states of He^+ between the $n = 2$ and $n = 4$ threshold.
- Edmonds AR (1960), *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton, New Jersey: Princeton University Press, second edition.
- Feit MD et Fleck Jr JA (1983), *J. Chem. Phys.*, **78**, 301, Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II : Vibrational energy levels of triatomic molecules.
- Feit MD et Fleck Jr JA (1984), *J. Chem. Phys.*, **80**, 2578, Wave packet dynamics and chaos in the Hénon-Heiles system.
- Feit MD, Fleck Jr JA et Steiger A (1982), *J. Comput. Phys.*, **47**, 412, Solution of the Schrödinger equation by a spectral method.
- Fletcher GD, Alguard MJ, Gay TJ, Hughes VW, Wainwright PF, Lubell MS et Raith W (1985), *Phys. Rev. A*, **31**, 2854, Experimental study of spin-exchange effects in elastic and ionizing collisions of polarized electrons with polarized hydrogen atoms.
- Gallaher DF (1974), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **7**, 362, Ionization of atomic hydrogen by an incident electron in a pseudo-state approximation.
- Gerber RB, Buch V et Ratner MA (1982), *J. Chem. Phys.*, **77**, 3022, Time-dependent self-consistent field approximation for intramolecular energy transfer. I. Formulation and application to dissociation of van der Waals molecules.
- Gögtas F, Balint-Kurti GG et Offer AR (1996), *J. Chem. Phys.*, **104**, 7927, Quantum mechanical three-dimensional wavepacket study of the $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$.
- Godefroid M, Lievin J et Heenen P-H (1989), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **22**, 3119, Laguerre meshes in atomic structure calculations.
- Goldfield EM et Gray SK (2002), *J. Chem. Phys.*, **117**, 1604, A quantum dynamics study of $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$.
- Goldfield EM et Meijer AJHM (2000), *J. Chem. Phys.*, **113**, 11055, Time-dependent quantum mechanical calculations on $\text{H} + \text{O}_2$ for total angular momentum $J > 0$. III. Total cross sections.
- Gray SK (1992), *J. Chem. Phys.*, **96**, 6543, Wave packet dynamics of resonance decay: An iterative equation approach with application to $\text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$.
- Gray SK et Balint-Kurti GG (1998), *J. Chem. Phys.*, **108**, 950, Quantum dynamics with real wave packets, including application to three-dimensional ($J = 0$) $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}$.
- Gray SK, Balint-Kurti GG, Shatz GC, Lin JJ, Liu X, Harich S et Yang X (2000), *J. Chem. Phys.*, **113**, 7330, Probing the effect of the H_2 rotational state in $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$: Theoretical dynamics including nonadiabatic effects and a crossed molecular beam study.
- Gray SK, Goldfield EM, Schatz GC et Balint-Kurti GG (1999), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1141, Helicity decoupled quantum dynamics and capture model cross sections and rate constants for $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$.

- Gray SK et Manolopoulos DE (1996), *J. Chem. Phys.*, **104**, 7099, Symplectic integrators tailored to the time-dependent Schrödinger equation.
- Grozdanov TP, Andric L, Manescu C et McCarroll R (1997), *Phys. Rev. A*, **56**, 1865, Discrete variable representation for highly excited states of hydrogen atoms in magnetic fields.
- Grozdanov TP, Mandelshtam VA et Taylor HS (1995), *J. Chem. Phys.*, **103**, 7990, Recursion polynomial expansion of the Green's function with absorbing boundary conditions: Calculations of resonances of HCO by filter diagonalization.
- Grozdanov TP et McCarroll R (1996), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 3373, Calculations of photodissociation and photoionization cross sections by using a recursive expansion of Green's operator with absorbing boundary conditions.
- Hankel M, Balint-Kurti GG et Gray SK (2000), *J. Chem. Phys.*, **113**, 9658, Quantum mechanical calculation of product state distributions for the $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ reaction on the ground electronic state surface.
- Harris DO, Engerholm GG et Gwinn WD (1965), *J. Chem. Phys.*, **43**, 1515, Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems and the application to anharmonic oscillators.
- Heather RW (1991), *Comp. Phys. Comm.*, **63**, 446, An asymptotic wavefunction splitting procedure for propagating spatially extended wavefunctions: Application to intense field photodissociation of H_2^+ .
- Heather R et Metiu H (1987), *J. Chem. Phys.*, **86**, 5009, An efficient procedure for calculating the evolution of the wave function by fast Fourier transform methods for systems with spatially extended wave function and localized potential.
- Hermann MR et Fleck Jr JA (1988), *Phys. Rev. A*, **38**, 6000, Split-operator spectral method for solving the time-dependent Schrödinger equation in spherical coordinates.
- Hesse M et Baye D (1999), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, 5605, Lagrange-mesh calculations of excited states of three-body atoms and molecules.
- Hesse M et Baye D (2001), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, 1425, Lagrange-mesh calculations of excited states of three-body atoms and molecules.
- Hochstrasser UW (1972), *Handbook of Mathematical Functions: with formulas, graphs, and mathematical tables / ed. by M. Abramowitz and I. A. Stegun*, New York: Dover.
- Hoffman DK, Sharafeddin O, Judson RS et Kouri DJ (1990), *J. Chem. Phys.*, **92**, 4167, Time-dependent treatment of scattering: Integral equation approaches using the time-dependent amplitude density.
- Honvault P et Launay J-M (1998), *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 270, Quantum mechanical study of the $F + D_2 \rightarrow DF + D$ reaction.
- Honvault P et Launay J-M (1999a), *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 657, Effect of spin-orbit corrections on the $F + D_2 \rightarrow DF + D$ reaction.
- Honvault P et Launay J-M (1999b), *J. Chem. Phys.*, **111**, 6665, A quantum-mechanical study of the dynamics of the $N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$ reaction.
- Honvault P et Launay J-M (2001a), Communication privée.
- Honvault P et Launay J-M (2001b), *J. Chem. Phys.*, **114**, 1057, A quantum-mechanical study of the dynamics of the $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ insertion reaction.

- Huang Y, Zhu W, Kouri DJ et Hoffman DK (1993), *Chem. Phys. Lett.*, **206**, 96, A general time-to-energy transform of wavepackets. Time-independent wavepacket-Schrödinger and wavepacket-Lippmann-Schwinger equations.
- Huarte-Larrañaga F, Giménez X, Lucas J-M, Aguilar A et Launay J-M (1999), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1125, Exact quantum 3D cross sections for the $\text{Ne} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{NeH}^+ + \text{H}$ reaction by the hyperspherical method. Comparison with approximate and classical methods.
- Huarte-Larrañaga F et Manthe U (2000), *J. Chem. Phys.*, **113**, 5115, Full dimensional quantum calculations of the $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{HCH}_3 + \text{H}_2$ reaction rate.
- Ihra W, Draeger M, Handke G et Friedrich H (1995), *Phys. Rev. A*, **52**, 3752, Time-dependent approach to electron scattering and ionization in the s -wave model.
- James GK, Slevin JA, Shemansky DE, McConkey JW, Bray I, Dziczek D, Kanik I et Ajello JM (1997), *Phys. Rev. A*, **55**, 1069, Optical excitation of $\text{H}(1s-2p)$ produced by electron impact from threshold to 1.8 keV.
- Jaquet R et Heinen M (2001), *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2738, Time-dependent reactive scattering of the $\text{H}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^-$ system.
- Jennings A et McKeown JJ (1992), *Matrix computation*, Chichester: John Wiley & Sons, second edition.
- Judson RS, Kouri DJ, Neuhauser D et Baer M (1990), *Phys. Rev. A*, **42**, 351, Time-dependent wave-packet method for the complete determination of S -matrix elements for reactive molecular collisions in three dimensions.
- Kosloff D et Kosloff R (1983a), *J. Comput. Phys.*, **52**, 35, A Fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics.
- Kosloff R (1988), *J. Phys. Chem.*, **92**, 2087, Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics.
- Kosloff R et Cerjan C (1984), *J. Chem. Phys.*, **81**, 3722, Dynamical atom/surface effects: Quantum mechanical scattering and desorption.
- Kosloff R et Kosloff D (1983b), *J. Chem. Phys.*, **79**, 1823, A Fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation: A study of reaction $\text{H}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{D}^+ + \text{HD}$, and $\text{D}^+ + \text{H}_2$.
- Kouri DJ, Hoffman DK, Peng T et Zhang JZH (1996), *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 519, Reactant-product decoupling for state-to-state reactive scattering: Further partitioning in the product arrangements.
- Kouri DJ et Hoffmann DK (1995), *Few-Body Syst.*, **18**, 203, General derivation of the time-independent wavepacket Schrödinger and Lippmann-Schwinger equations.
- Kouri DJ et Mowrey RC (1987), *J. Chem. Phys.*, **86**, 2087, Close-coupling-wave packet formalism for gas phase nonreactive atom-diatom collisions.
- Krause JL, Schafer KJ et Kulander KC (1992), *Phys. Rev. A*, **45**, 4998, Calculation of photoemission from atoms subject to intense laser field.
- Kroes G-J, Wall MR, Pang JW et Neuhauser D (1997), *J. Chem. Phys.*, **106**, 1800, Avoiding long propagation times in wave packet calculations on scattering with resonances: A new algorithm involving filter diagonalization.

- Landau L et Lifchitz E (1966), *Physique théorique, Tome III, Mécanique quantique, théorie non-relativiste*, Moscou: MIR.
- Launay J-M et Le Dourneuf M (1989), *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 178, Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross sections for the reaction $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$.
- Launay J-M et Le Dourneuf M (1990), *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 473, Quantum-mechanical calculation of integral cross sections for the reaction $\text{F} + \text{H}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{FH}(v'j') + \text{H}$ by the hyperspherical method.
- Leforestier C (1984), *Chem. Phys.*, **87**, 241, Competition between dissociation and exchange processes in a collinear $\text{A} + \text{BC}$ collision. I. Exact quantum results.
- Leforestier C (1991), *J. Chem. Phys.*, **94**, 6388, Grid representation of rotating triatomics.
- Leforestier C, Bisseling RH, Cerjan C, Feit MD, Friesner R, Guldberg A, Hammerich A, Jolicard G, Karrlein W, Meyer H-D, Lipkin N, Roncero O et Kosloff R (1991), *J. Comput. Phys.*, **94**, 59, A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation.
- Le Dourneuf M, Launay J-M et Burke PG (1990), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23**, L559, A two-dimensional R -matrix propagator. Implementation and test on the s-wave model for e-H scattering.
- Light JC, Hamilton IP et Lill JV (1985), *J. Chem. Phys.*, **82**, 1400, Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics.
- Lill JV, Parker A et Light JC (1982), *Chem. Phys. Lett.*, **89**, 483, Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory.
- Mahan AH, Gallaher A et Smith SJ (1976), *Phys. Rev. A*, **13**, 156, Electron impact excitation of the 3s, 3p and 3d states of H.
- Malegat L (1994), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, L691, Lagrange mesh R -matrix calculations.
- Malegat L et Vincke M (1994), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, 645, Regularized Lagrange-mesh calculations and electron correlation in the ground states of helium-like atoms.
- Mandelstam VA et Taylor HS (1995), *J. Chem. Phys.*, **103**, 2903, A simple recursion polynomial expansion of the Green's function with absorbing boundary conditions. Application to the reactive scattering.
- Manolopoulos DE (1997), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 673, The dynamics of the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction.
- Manthe U, Meyer H-D et Cederbaum LS (1992), *J. Chem. Phys.*, **97**, 3199, Wave-packet dynamics within the multiconfiguration Hartree framework: General aspects and application to NOCl.
- Marston CC, Balint-Kurti GG et Dixon RN (1991), *Theor. Chim. Acta*, **79**, 313, Time-dependent quantum dynamics of reactive scattering and the calculation of product quantum state distributions - A study of the collinear $\text{F} + \text{H}_2(v = 0) \rightarrow \text{HF}(v') + \text{H}$.
- Matzkies F et Manthe U (1998), *J. Chem. Phys.*, **108**, 4828, Accurate quantum calculations of thermal rate constants employing MCTDH: $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{D}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{D} + \text{DOH}$.

- McCullough Jr EA et Wyatt RE (1969), *J. Chem. Phys.*, **51**, 1253, Quantum dynamics of the collinear (H, H₂) reaction.
- McCullough Jr EA et Wyatt RE (1971a), *J. Chem. Phys.*, **54**, 3578, Dynamics of the collinear H₂ + H reaction. I. Probability density and flux.
- McCullough Jr EA et Wyatt RE (1971b), *J. Chem. Phys.*, **54**, 3592, Dynamics of the collinear H₂ + H reaction. II. Energy analysis.
- McCurdy CW, Horner DA et Rescigno TN (2001), *Phys. Rev. A*, **63**, 022711, Practical calculation of amplitudes for electron-impact ionization.
- Meijer AJHM et Goldfield EM (1998), *J. Chem. Phys.*, **108**, 5404, Time-dependent quantum mechanical calculations on H + O₂ for total angular momentum $J > 0$.
- Meijer AJHM et Goldfield EM (1999), *J. Chem. Phys.*, **110**, 870, Time-dependent quantum mechanical calculations on H + O₂ for total angular momentum $J > 0$ II: On the importance of Coriolis coupling.
- Meijer AJHM, Goldfield EM, Gray SK et Balint-Kurti GG (1998), *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 270, Flux analysis for calculating reaction probabilities with real wave packets.
- Meyer H-D, Manthe U et Cederbaum LS (1990), *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 73, The multi-configurational time-dependent Hartree approach.
- Meyer KW et Greene CH (1995), *Phys. Rev. A*, **52**, 1334, Simplified model of electron scattering using R -matrix method.
- Monnerville M (1991), *Contribution théorique à l'étude de la dynamique de processus indirects du type $A + BC \rightarrow ABC \rightarrow AB + C$ par l'approche quantique dépendante du temps (Méthode du paquet d'ondes)*, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1.
- Monnerville M, Duguay B et Rayez JC (1990), *J. Chim. Phys.*, **87**, 843, Quantum time-dependent methods usable in reaction dynamics: Application to the reaction C+NO.
- Monnerville M, Péoux G, Briquez S et Halvick P (2000), *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 157, Three-dimensional time-dependent study of a reaction involving three different heavy atoms and a very deep well: Application to the C+NO \rightarrow CN+O exchange reaction.
- Monnerville M et Robbe J-M (1996), *Comp. Phys. Comm.*, **63**, 28, Optical potential discrete variable representation method applied to the three-dimensional calculations of NeICl.
- Mott NF et Massey HSW (1965), *The theory of atomic collisions*, Oxford: Clarendon Press.
- Mouret L, Dunseath KM, Terao-Dunseath M et Launay J-M (2002), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* (soumis), Converged wave packet calculations for electron-impact ionization of hydrogen. Comparison with two-electron R -matrix propagation.
- Mowrey RC et Kouri DJ (1986), *J. Chem. Phys.*, **84**, 6466, Close-coupling wave packet approach to numerically exact molecule-surface scattering calculations.
- Neuhauser D (1990), *J. Chem. Phys.*, **93**, 7836, State-to-state reactive scattering amplitudes from single-arrangement propagation with absorbing potentials.
- Neuhauser D (1992), *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 173, Reactive scattering with absorbing potentials in general coordinate systems.
- Neuhauser D et Baer M (1989a), *J. Chem. Phys.*, **91**, 4651, The application of wave packet to reactive atom-diatom systems: A new approach.

- Neuhauser D et Baer M (1989b), *J. Chem. Phys.*, **90**, 4351, The time-dependent Schrödinger equation: Application of absorbing boundary conditions.
- Neuhauser D, Baer M, Judson RS et Kouri DJ (1990), *J. Chem. Phys.*, **93**, 312, A time-dependent wave packet approach to atom-diatom reactive collision probabilities: Theory and application to the $\text{H} + \text{H}_2(j = 0)$ system.
- Neuhauser D, Judson RS, Baer M et Kouri DJ (1997), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **5**, 727, State-to-state time-dependent wavepacket approach to reactive scattering: State-resolved cross-sections for $\text{D} + \text{H}_2(v = 1, j = 1, m) \rightarrow \text{H} + \text{DH}(\bar{v}, \bar{j})$.
- Neuhauser D, Judson RS, Kouri DJ, Adelman DE, Shafer NE, Klinner DAV et Zare RN (1992), *Science*, **257**, 519, State-to-state rates for the $\text{D} + \text{H}_2(v = 1, j = 1) \rightarrow \text{HD}(v', j') + \text{H}$ reaction: Predictions and measurements.
- Newton RG (1966), *Scattering of waves and particles*, San Francisco: McGraw-Hill.
- Nyman G et Yu H-G (2000), *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 1001, Quantum theory of bimolecular chemical reactions.
- Odero DO, Peacher JL, Schultz DR et Madison DH (2001), *Phys. Rev. A*, **63**, 022708, Time-dependent treatment of electron-hydrogen scattering for higher angular momenta ($l > 0$).
- Olver FWJ (1972), *Handbook of Mathematical Functions: with formulas, graphs, and mathematical tables / ed. by M. Abramowitz and I. A. Stegun*, New York: Dover.
- Park TJ et Light JC (1986), *J. Chem. Phys.*, **85**, 5870, Unitary quantum time evolution by iterative Lanczos reduction.
- Peng T et Zhang JZH (1996), *J. Chem. Phys.*, **105**, 6072, A reactant-product decoupling method for state-to-state reactive scattering.
- Péoux G, Monnerville M, Duhoo T et Pouilly B (1997), *J. Chem. Phys.*, **107**, 70, Spin-orbit branching in the photodissociation of HBr: Time-independent, time-dependent, and semi-classical calculations.
- Percival IC et Seaton MJ (1957), *Proc. Camb. Philos. Soc.*, **53**, 654, The partial wave theory of electron-hydrogen atom collisions.
- Peskin U et Moiseyev N (1993), *J. Chem. Phys.*, **99**, 4590, The solution of the time-dependent Schrödinger equation by the (t, t') method: Theory, computational algorithm and applications.
- Pfeifer P et Levine RD (1983), *J. Chem. Phys.*, **79**, 5512, A stationary formulation of time-dependent problems in quantum mechanics.
- Pindzola MS, Colgan J, Robicheaux F et Griffin DC (2000), *Phys. Rev. A*, **62**, 042705, Time-dependent close-coupling calculations for the electron-impact ionization of carbon and neon.
- Pindzola MS et Robicheaux F (1996), *Phys. Rev. A*, **54**, 2142, Total ionization cross section for electron-hydrogen scattering using a time-dependent close-coupling method.
- Pindzola MS et Robicheaux F (2000), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, L427, Ejected-energy differential cross sections for the electron-impact detachment of H^- .
- Pindzola MS et Schultz DR (1996), *Phys. Rev. A*, **53**, 1525, Time-dependent close-coupling method for electron-impact ionization of hydrogen.

- Plummer M et Noble CJ (1999), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, L345, Multichannel atomic scattering calculations using Lagrange mesh bases and the R -matrix method.
- Poet R (1978), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **11**, 3081, The exact solution for a simplified model of electron scattering by hydrogen atoms.
- Poet R (1980), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **13**, 2995, Symmetrically coupled partial differential equations in scattering I. Model electron-hydrogen scattering.
- Poet R (1981), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **14**, 91, A method of including continuum states in the close-coupling formulation.
- Press WH, Flannery BP, Teukolsky SA et Vetterling WT (1990), *Numerical recipes: The art of scientific computing (fortran version)*, Cambridge: Cambridge University Press.
- Reinhardt WP (1982), *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 223, Complex coordinates in the theory of atomic and molecular structure and dynamics.
- Rescigno TN et McCurdy CW (2000), *Phys. Rev. A*, **62**, 032706, Numerical grid methods for quantum-mechanical scattering problems.
- Rescigno TN, McCurdy CW, Isaacq WA et Baertschy M (1999), *Phys. Rev. A*, **60**, 3740, Use of two-body close-coupling formalisms to calculate three-body breakup cross sections.
- Riss UV et Meyer H-D (1993), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, 4503, Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method.
- Russel CL et Manolopoulos DE (1999), *J. Chem. Phys.*, **110**, 177, Time-dependent wave packet study of the $N^+ + H_2$ reaction.
- Sakimoto K (2000), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 5165, Excitation and ionization in $\bar{p} + H$ collisions calculated by direct numerical solution using Laguerre meshes.
- Sakimoto K (2002), *Phys. Rev. A*, **65**, 012706, Full quantum-mechanical study of protonium formation in slow collisions of antiprotons with hydrogen atoms.
- Schatz GC (1988), *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 92, Quantum reactive scattering using hyperspherical coordinates: Results for $H + H_2$ and $Cl + HCl$.
- Schatz GC et Kuppermann A (1976), *J. Chem. Phys.*, **65**, 4468, Quantum mechanical reactive scattering for three-dimensional atom plus diatom systems. II. Accurate cross sections for $H + H_2$.
- Scholz TT, Walters HRJ et Burke PG (1990), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23**, L467, The total cross section for electron scattering by atomic hydrogen.
- Schultz DR, Bottcher C, Madison DH, Peacher JL, Buffington G, Pindzola MS, Gorczyca TW, Gavras P et Griffin DC (1994), *Phys. Rev. A*, **50**, 1348, Time-dependent approach to atomic autoionization.
- Schwartz C (1985), *J. Math. Phys.*, **26**, 411, High-accuracy approximation techniques for analytic functions.
- Scott MP, Odgers BR et Burke PG (1993), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, L827, Electron scattering from hydrogen atoms at intermediate energies: Integrated cross sections for $n = 1$ to $n = 3$ transitions.
- Seideman T (1993), *J. Chem. Phys.*, **98**, 1989, A new method for the calculation of photodissociation cross sections.

- Seideman T et Miller WH (1992), *J. Chem. Phys.*, **97**, 2499, Quantum mechanical reaction probabilities via a discrete variable representation-absorbing boundary condition Green's function.
- Shah MB, Elliott DS et Gilbody H B (1987), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **20**, 3501, Pulsed crossed-beam study of the ionisation of atomic hydrogen by electron impact.
- Sharafeddin OA, Kouri DJ, Judson RS et Hoffman DK (1990), *J. Chem. Phys.*, **93**, 5580, Time-dependent treatment of scattering. II. Novel integral equation approach to quantum wave packets.
- Slater LJ (1972), *Handbook of Mathematical Functions: with formulas, graphs, and mathematical tables / ed. by M. Abramowitz and I. A. Stegun*, New York: Dover.
- Stark K et Werner H-J (1996), *J. Chem. Phys.*, **104**, 6515, An accurate multireference configuration interaction calculation of the potential energy surface for the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction.
- Sukiasyan S et Meyer H-D (2001), *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2604, On the effect of initial rotation on reactivity. A multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH) wave packet propagation study on the $H + D_2$ and $D + H_2$ reactive scattering systems.
- Sun R, Mowrey RC et Kouri DJ (1987), *J. Chem. Phys.*, **87**, 339, Spherical wave close-coupling wave packet formalism for gas phase nonreactive atom-diatom collisions.
- Sun Y, Judson RS et Kouri DJ (1989), *J. Chem. Phys.*, **90**, 241, Body frame close coupling wave packet approach to gas phase atom-rigid rotor inelastic collisions.
- Szegö G (1974), *Orthogonal polynomials*, Providence, Rhode Island: American Mathematical Society, third edition.
- Tal-Ezer H et Kosloff R (1984), *J. Chem. Phys.*, **81**, 3967, An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation.
- Tang B-Y, Chen M-D, Han K-L et Zhang JZH (2001), *J. Chem. Phys.*, **115**, 731, Time-dependent quantum wave packet study of the $C + CH$ reaction.
- Temkin A (1962), *Phys. Rev.*, **126**, 130, Nonadiabatic theory of electron-hydrogen scattering.
- Tolstikhin OI, Ostrovsky VN et Nakamura H (1998), *Phys. Rev. A*, **58**, 2077, Siegert pseudostate formulation of scattering theory: One channel case.
- Truong TN, Tanner JJ, Bala P, McCammon JA, Kouri DJ, Lesyng B et Hoffman DK (1992), *J. Chem. Phys.*, **96**, 2077, A comparative study of time dependent quantum mechanical wave packet evolution methods.
- Umar AS, Wu JS, Strayer MR et Bottcher C (1991), *J. Comput. Phys.*, **93**, 426, The basis-spline collocation method for the lattice solution of boundary value problems.
- Vibók A et Balint-Kurti GG (1992a), *J. Phys. Chem.*, **96**, 8712, Parametrization of complex absorbing potentials for time-dependent quantum dynamics.
- Vibók A et Balint-Kurti G G (1992b), *J. Chem. Phys.*, **96**, 7615, Reflection and transmission of waves by a complex potential - A semiclassical Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin treatment.
- Vincke M, Malegat L et Baye D (1993), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, 811, Regularization of singularities in Lagrange-mesh calculation.

- Wang YD et Callaway J (1994), *Z. Phys. D*, **30**, 141, Differential cross sections and angular correlation functions in electron-hydrogen scattering for energies between $n = 3$ and $n = 4$ thresholds.
- Watanabe S, Hosoda Y et Kato D (1993), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, L495, Hyperspherical close-coupling method extended to the two-electron continuum region: Test on the s-wave model for e-H scattering.
- Yao G et Wyatt RE (1994), *J. Chem. Phys.*, **101**, 1904, Stationary approaches for solving the Schrödinger equation with time-dependent hamiltonians.
- Yoshida S, Watanabe S, Reinhold CO et Burgdörfer J (1999), *Phys. Rev. A*, **60**, 1113, Reflection-free propagation of wave packets.
- Zhang DH, Collins MA et Lee S-Y (2000a), *Science*, **290**, 961, First-principles theory for the $\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, D_2O reactions.
- Zhang DH et Lee S-Y (2000), *J. Chem. Phys.*, **112**, 203, Effects of reagent rotation and the accuracy of the centrifugal sudden approximation in the $\text{H}_2 + \text{CN}$ reaction.
- Zhang DH, Lee S-Y et Baer M (2000b), *J. Chem. Phys.*, **112**, 9802, Quantum mechanical integral cross sections and rate constants for the $\text{F} + \text{HD}$ reactions.
- Zhang DH et Zhang JZH (1994a), *J. Chem. Phys.*, **100**, 2697, Accurate quantum calculations for $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$: Reaction probabilities, cross sections, and rate constants.
- Zhang DH et Zhang JZH (1994b), *J. Chem. Phys.*, **101**, 1146, Full-dimensional time-dependent treatment for diatom-diatom reactions: The $\text{H}_2 + \text{OH}$ reaction.
- Zhang DH et Zhang JZH (1994c), *J. Chem. Phys.*, **101**, 3671, Quantum reactive scattering with a deep well: Time-dependent calculation for $\text{H} + \text{O}_2$ reaction and bound state characterization for HO_2 .
- Zhang JZH (1989), *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 417, Interaction representation in time-dependent quantum scattering: Elimination of finite boundary reflection.
- Zhang JZH (1991), *Comp. Phys. Comm.*, **63**, 28, Multichannel quantum wave packet propagation in the interaction picture: Application to gas-surface scattering.
- Zhang JZH (1999), *Theory and applications of quantum molecular dynamics*, Singapore, New Jersey: World Scientific.
- Zhu W, Peng T et Zhang JZH (1997), *J. Chem. Phys.*, **106**, 1742, Reactant-product decoupling method for state-to-state reactive scattering: A case study for 3D $\text{H} + \text{H}_2$ exchange reaction ($J = 0$).