



De l'utilisation des calculs ab initio appliqués à la théorie moléculaire du défaut quantique

Romain Guérout

► To cite this version:

Romain Guérout. De l'utilisation des calculs ab initio appliqués à la théorie moléculaire du défaut quantique. Autre. Universität Basel, 2004. Français. NNT : . tel-00310420

HAL Id: tel-00310420

<https://theses.hal.science/tel-00310420>

Submitted on 8 Aug 2008

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

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

**De l'utilisation des calculs *ab initio*
appliqués à la théorie moléculaire du défaut
quantique**

Inauguraldissertation

zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Romain Guérout
aus
Chartres, Frankreich

Basel 2004

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der

Herren Professoren M. Jungen und J. M. Launay

Basel, den 23. Januar 2004

Prof. Dr. M. Tanner

Dekan

**A mes parents
et tous mes proches**

*What I am going to tell you about is what we
teach our physics students in the third or fourth year of
graduate school... It is my task to convince
you not to turn away because you don't understand it. You
see my physics students don't understand it...
That is because I don't understand it. Nobody does.*

Richard P. Feynman

Table des matières

Introduction	5
Notations	7
1 Introduction à la MQDT	9
1.1 La MQDT en formalisme sphérique	9
1.1.1 Théorie à une voie	9
1.1.2 Généralisation à plusieurs voies	11
1.1.3 Résonances d'auto-ionisation	16
1.1.4 Les fonctions $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$	19
1.1.5 Approche phase-amplitude de Milne	20
1.2 La MQDT en formalisme elliptique	23
1.2.1 Le système de coordonnées elliptiques	23
1.2.2 Les fonctions $\tilde{f}_{e\tilde{\lambda}}(\xi)$ et $\tilde{g}_{e\tilde{\lambda}}(\xi)$	23
1.2.3 La MQDT	25
2 Application de la MQDT aux calculs <i>ab-initio</i>	26
2.1 Méthodes de calculs <i>ab-initio</i>	26
2.1.1 La procédure et les bases utilisées	26
2.1.2 Potentiels additionnels	28
2.1.3 Décomposition en ondes partielles	34
3 Résultats	37
3.1 L'atome de Sodium Na	37
3.2 La molécule NO	46
3.2.1 La symétrie σ	46
3.2.2 La symétrie π	48
3.2.3 Les symétries δ et ϕ	49
3.2.4 Difficultés de calculs	50
3.2.5 Moments de transition dipolaire	51
3.3 La molécule N ₂	54
3.3.1 La symétrie $^1\Sigma_u$ de N ₂	57
3.3.2 La symétrie $^1\Pi_u$ de N ₂	61

3.4	La résonance de forme $^2\Pi_g$ de N_2^-	63
3.4.1	Approximation cœur gelé	63
3.4.2	Potentiel de polarisation	64
3.4.3	Structure vibrationnelle	66
4	Programmes FORTRAN	75
4.1	Éléments de matrice des potentiels additionnels	75
4.2	Les fonctions de Coulomb sphériques $\{f_{el}(r), g_{el}(r)\}$	83
4.3	La décomposition en ondes partielles sphériques	86
4.4	Les moments de transition dipolaire	91
4.5	Calculs typiques	93
	Conclusions	97
	Bibliographie	100
	Remerciements	104
	Curriculum Vitae	105

Table des figures

1.1	Déphasages des fonctions d'ondes	11
1.2	Quelques fonctions $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$	21
1.3	Coordonnées elliptiques	24
2.1	Potentiel additionnel en coordonnées cartésiennes	29
2.2	Potentiel additionnel en coordonnées sphériques	31
2.3	Application d'un potentiel additionnel sur une solution cœur gelé	33
3.1	Edlén plot pour l'atome Na	45
3.2	Défauts quantiques et déphasages des séries $n'l'\sigma$	47
3.3	Défauts quantiques et déphasages des séries $n'l'\pi$	48
3.4	Orbitale $2'p'\pi$ de NO	49
3.5	Défauts quantiques et déphasages des séries $n'l'\delta$ et $n'l'\phi$	50
3.6	Série de Rydberg $n'l'\sigma$ de NO	51
3.7	Schéma des voies de dissociations de N_2	57
3.8	Fonctions de défauts quantiques pour la symétrie $^1\Sigma_u$ de N_2	58
3.9	Résonances d'auto-ionisation dues aux états $A\ nd\pi_g$	59
3.10	Résonances d'auto-ionisation dues aux états $B\ n\{s', d'\}\sigma_g$	60
3.11	Fonctions de défauts quantiques pour la symétrie $^1\Pi_u$ de N_2	62
3.12	Résonnance de forme de N_2^- dans l'approximation cœur gelé	64
3.13	Résonnance de forme de N_2^- avec polarisation	65
3.14	Fonctions d'onde de l'électron $d\pi_g$	66
3.15	Fonction $\delta(E, R)$	67
3.16	Energie et niveaux vibrationnels de l'état fondamental de N_2	69
3.17	Sections efficaces d'excitation vibrationnelle	72
3.18	Section efficace totale	74
4.1	Fonctions de Coulomb pour $4p$	86
4.2	"Flow chart" d'un calcul à un état de cœur	93
4.3	Calcul pour plusieurs états de cœur	96

Liste des tableaux

3.1	Bases Rydberg et du continu pour Na	38
3.2	Etats de Rydberg de Na	39
3.3	Etats de Rydberg de Na	39
3.4	Etats du continu de Na	40
3.5	Etats du continu de Na modifiés par un potentiel additionnel	40
3.6	Parties angulaires des fonctions de base s , p_x et d_{xy}	42
3.7	Défauts quantiques pour l'atome Na dans le continu	44
3.8	Transitions dipolaires $X \text{ NO} \leftarrow 'l'\lambda$	52
3.9	Intensités relatives des sections efficaces des collisions inélastiques	73

Introduction

La théorie moléculaire du défaut quantique prend son origine dans la découverte en 1885 par Balmer¹ de la loi donnant les niveaux d'énergies de l'atome d'Hydrogène :

$$\epsilon_n = -\frac{1}{2n^2}$$

S'inspirant de la loi de Balmer, Schrödinger²⁻⁵ élaborait l'équation qui porte son nom donnant l'évolution temporelle d'un état quantique $|\Psi\rangle$. En recherchant les solutions particulières $|\Psi^0\rangle$ qui sont stationnaires, il devint possible de calculer analytiquement les niveaux d'énergies de l'atome d'Hydrogène

$$\begin{aligned}\mathbf{H}|\Psi\rangle &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle \\ \mathbf{H}|\Psi^0\rangle &= \mathbf{E}|\Psi^0\rangle\end{aligned}$$

où $\mathbf{H}$ est l'opérateur de Hamilton inspiré de la mécanique classique et $\mathbf{E}$ l'énergie de l'état $|\Psi^0\rangle$.

Le terme défaut quantique apparaît peut-être pour la première fois en 1890 quand Rydberg⁶ essaie de généraliser la formule de Balmer pour d'autres systèmes atomiques donnant lieu à la célèbre formule portant son nom

$$\epsilon_n = -\frac{1}{2(n-\nu)^2}$$

où ν est le défaut quantique. Edlén⁷, par exemple, montra que la fonction $\nu(\epsilon_n)$ peut être très bien approximée par une loi linéaire et qu'une approximation parfois grossière donnerait un défaut quantique constant dans toute la série de Rydberg. La seule différence entre l'atome d'Hydrogène et d'autres systèmes atomiques est que, même si l'électron de Rydberg reste le plus souvent loin du cœur atomique, il peut bien sûr entrer dans ce cœur et ainsi interagit avec les autres électrons formant le cœur. La loi de Rydberg nous dit que toutes ces interactions peuvent être résumées dans un seul paramètre : le défaut quantique ν .

Ce résultat, non trivial, est peut-être à l'origine de l'idée majeure de la théorie du défaut quantique.

Lorsque Wigner^{8,9} étudia les phénomènes de résonances en physique atomique, il sépara l'espace des configurations de la particule incidente en une région près des autres particules et une région loin des autres particules. Disons que la séparation entre ces deux zones

est décrite par une sphère de rayon r_0 . Il découvrit que la seule connaissance de la fonction d'onde et de sa dérivée sur la surface $r = r_0$ suffisait à reproduire les structures de résonances observées. Wigner rassembla les valeurs de la fonction d'onde et de sa dérivée dans une matrice qu'il appela matrice **R**.

La théorie du défaut quantique s'inspira largement du résultat de Wigner pour séparer l'espace des configurations de la fonction d'onde de l'électron de Rydberg par rapport à la distance de celui-ci et du cœur atomique. Cette séparation rend le pas vers les systèmes moléculaires facile à franchir.

Un des premiers travaux sur les séries de Rydberg dans les molécules est sans doute dû à Miescher¹⁰ concernant ses études de la molécule NO. Les quelques soixante-dix ans séparant les résultats de Miescher et la formule de Balmer sont peut-être dus au fait que pour une molécule, la progression suivant la loi de Rydberg est fréquemment “noyée” dans la structure rovibrationnelle du cœur moléculaire et donc beaucoup plus difficile à identifier expérimentalement. L'application à des systèmes moléculaires rend nécessaire le développement d'une théorie du défaut quantique pour des potentiels arbitraires et non seulement pour le potentiel Coulombien $-\frac{1}{r}$ interagissant avec l'électron loin du cœur. Greene, Fano, Strinati et Rau^{11,12} développèrent la théorie du défaut quantique pour de tels potentiels. Les premières applications de la théorie du défaut quantique à des molécules sont, par exemple, du fait de Fano^{13,14}.

A partir de là, différentes méthodes pour obtenir la fonction d'onde de l'électron en zone interne furent développées dont la plus connue et la plus populaire est sans doute la méthode R-matrice variationnelle aux voies propres (“variational eigenchannel R-matrix method”). Cette méthode résout l'équation de Schrödinger multi-électronique uniquement dans la région finie définissant la zone interne puisque la théorie du défaut quantique n'a besoin de la valeur de la fonction d'onde que sur la surface R-matrice, ces solutions étant connectées sur cette surface avec des solutions valables loin du cœur, là où l'équation de Schrödinger est soluble analytiquement (Voir par exemple les travaux de Raseev *et. al.*¹⁵ et de Greene¹⁶ sur cette méthode). Du fait de l'intégration sur un volume fini, cette méthode (si elle est utilisée en combinaison avec le développement sur des fonctions de base) requiert des programmes spéciaux pour évaluer les éléments de matrice des opérateurs nécessaires.

Dans cette thèse, je présente une méthode basée sur le formalisme *ab initio* pour obtenir la fonction d'onde de l'électron de Rydberg en zone interne. Cette fonction d'onde pourra être ensuite utilisée dans un formalisme de défaut quantique moléculaire. Cette méthode résout l'équation de Schrödinger dans tout l'espace et peut donc tirer profit des programmes de chimie quantique pour l'évaluation des éléments de matrice des opérateurs intervenant dans l'équation de Schrödinger.

Tout d'abord, je trace les grandes lignes de la théorie moléculaire du défaut quantique puis je montre comment utiliser les procédures de calculs *ab initio* pour obtenir des fonctions d'onde servant de point de départ à un calcul de défauts quantiques.

Puis je présente quelques résultats obtenus et je termine par une partie plus technique présentant les programmes FORTRAN développés et utilisés.

Notations

1. Les vecteurs seront notés en gras : $\mathbf{v}$. Un vecteur $\mathbf{v}$ est défini comme étant un vecteur ligne.
2. Les matrices seront notées en gras souligné : $\underline{\mathbf{M}}$. Les dimensions d'une matrice $\underline{\mathbf{M}}$ seront explicitement données si elles ne sont pas triviales.
3. L'élément (i, j) d'une matrice $\underline{\mathbf{M}}$ correspond à la $i^{\text{ème}}$ ligne et la $j^{\text{ème}}$ colonne. Cet élément sera noté $(\underline{\mathbf{M}})_{ij}$
4. Pour 3 matrices quelconques $\underline{\mathbf{A}}$ $\underline{\mathbf{B}}$ et $\underline{\mathbf{C}}$, l'équation matricielle

$$\underline{\mathbf{A}} = \underline{\mathbf{B}} \underline{\mathbf{C}}$$

a sont equivalent en équation indicielle

$$(\underline{\mathbf{A}})_{ij} = \sum_k (\underline{\mathbf{B}})_{ik} (\underline{\mathbf{C}})_{kj}$$

Ces 2 notations sont strictement équivalentes.

5. la notation z^* désigne le conjugué du nombre complexe z à l'exception de la notation n^* introduit dans la section 1.1 qui désigne le nombre quantique effectif
6. Suivant les notations de Dirac utilisées en mécanique quantique, pour 2 fonctions f_1 et f_2 , on a

$$\langle f_1 | f_2 \rangle = \int_{\tau} f_1^* f_2 d\tau$$

où l'intégration sur τ s'étend sur toutes les coordonnées de f_1 et f_2

7. Les unités atomiques sont utilisées. Avec ces unités, les énergies de l'atome d'Hydrogène sont

$$\epsilon_n = -\frac{1}{2n^2}$$

et l'Hamiltonien est

$$H = -\frac{1}{2}\Delta + V$$

Les énergies sont mesurées en Hartree (E_h) et les longueur en Bohr (a_0).

$$\begin{aligned}1\ a_0 &= 5.29177\ 10^{-11}\ \text{m} \\1\ E_h &= 4.35975\ 10^{-18}\ \text{J} \\&\approx 219475\ \text{cm}^{-1} \approx 27.2113\ \text{eV}\end{aligned}$$

8. Contrairement à plusieurs publications où le nombre quantique effectif est désigné par ν et le défaut quantique par μ , j'utiliserai ici les notations suivantes :

$$\begin{aligned}n^* &\text{ pour le nombre quantique effectif} \\ \nu &\text{ pour le défaut quantique}\end{aligned}$$

Chapitre 1

Introduction à la MQDT

1.1 La MQDT en formalisme sphérique

Le terme MQDT est un acronyme qui signifie “Multichannel Quantum Defect Theory”. Cette théorie introduit le concept de voie : La MQDT s’attache surtout à calculer des états de Rydberg ou du continu ; une voie est définie par les nombres quantiques définissant l’état de l’électron et du cœur. Une voie traite d’une manière globale les états de Rydberg liés et les états du continu. Elle fournit donc à la fois des défauts quantiques et des déphasages. Par la suite, j’appellerai *défaut quantique* le nombre ν défini par :

$$\epsilon_n = -\frac{\mathcal{Z}^2}{2(n-\nu)^2} \quad \text{pour } k^2 = \frac{2\epsilon}{\mathcal{Z}^2} \leq 0 \quad (1.1)$$

où ϵ_n est l’énergie d’un état de Rydberg (Le *nombre quantique effectif* de cet état est $n^* = n - \nu$) ; et le déphasage δ est une généralisation du concept de défaut quantique dans le continu :

$$\delta = \pi\nu \quad \text{pour } k^2 = \frac{2\epsilon}{\mathcal{Z}^2} > 0 \quad (1.2)$$

1.1.1 Théorie à une voie

L’espace dans lequel peut se déplacer un électron est divisé en différentes zones :

1. Une zone interne $r \leq r_0$ où l’électron est soumis à un potentiel comprenant l’interaction Coulombienne de cet électron avec tous les autres électrons du cœur, avec les noyaux et les interactions à deux électrons. Dans cette région, l’équation de Schrödinger n’est pas soluble analytiquement.

La fonction d’onde de l’électron dans cette région est notée $\Psi^I(r, \theta, \phi)$

2. Une zone externe $r > r_0$ où l’électron ne ressent plus l’influence que du potentiel Coulombien $-\frac{\mathcal{Z}}{r}$ créé par la charge nette $\mathcal{Z}$ du cœur. Dans cette région, la fonction d’onde de l’électron est notée $\Psi^{II}(r, \theta, \phi)$ et l’équation de Schrödinger est :

$$\left(\Delta + 2 \left(\epsilon + \frac{\mathcal{Z}}{r} \right) \right) \Psi^{II}(r, \theta, \phi) = 0 \quad (1.3)$$

L'équation (1.3) est séparable en une équation radiale ne dépendant que de r et une équation angulaire¹⁷. En écrivant

$$\Psi^{II}(r, \theta, \phi) = r^{-1} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad ; \quad r > r_0 \quad (1.4)$$

on obtient l'équation radiale

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + 2(\epsilon - \mathcal{V}) \right) R_{nl}(r) = 0 \quad \text{où} \quad \mathcal{V} = -\frac{\mathcal{Z}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (1.5)$$

La solution de l'équation (1.5) est une combinaison linéaire des fonctions régulières et irrégulières de Coulomb

$$R_{nl}(r) = a f_{el}(r) + b g_{el}(r) \quad (1.6)$$

Les effets de la zone interne sur la fonction d'onde sont pris en compte en écrivant

$$\Psi^I(r_0, \theta, \phi) = \Psi^{II}(r_0, \theta, \phi) \quad (1.7a)$$

$$\left. \frac{\partial \Psi^I(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \left. \frac{\partial \Psi^{II}(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (1.7b)$$

Pour l'atome d'Hydrogène, le défaut quantique ν est nul et on a une fonction d'onde qui est seulement régulière

$$\Psi^I(r, \theta, \phi) = \Psi^{II}(r, \theta, \phi) \propto r^{-1} f_{el}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \forall r \quad (1.8)$$

Pour les autres systèmes, les interactions en zone interne font que à la distance r_0 , la fonction d'onde est maintenant déphasée par rapport à l'onde purement régulière $f_{el}(r)$. Il est donc naturel de poser

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= \cos(\delta) f_{el}(r) - \sin(\delta) g_{el}(r) \\ &= \cos(\pi\nu) f_{el}(r) - \sin(\pi\nu) g_{el}(r) \quad r > r_0 \end{aligned} \quad (1.9)$$

L'équation (1.7a) devient

$$\Psi^I(r_0, \theta, \phi) = r^{-1} [\cos(\pi\nu) f_{el}(r_0) - \sin(\pi\nu) g_{el}(r_0)] Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.10)$$

En utilisant un développement analogue à (1.4) pour $\Psi^I(r, \theta, \phi)$, on obtient

$$\begin{aligned} R_{nl}^I(r_0) &= \cos(\pi\nu) f_{el}(r_0) - \sin(\pi\nu) g_{el}(r_0) \\ &= A f_{el}(r_0) - B g_{el}(r_0) \end{aligned} \quad (1.11)$$

En combinant les équations (1.7a) et (1.7b) avec l'équation (1.11), on obtient

$$A = \left. \frac{W(R_{nl}^I(r), g_{el}(r))}{W(f_{el}(r), g_{el}(r))} \right|_{r=r_0} \quad (1.12a)$$

$$B = \left. \frac{W(R_{nl}^I(r), f_{el}(r))}{W(f_{el}(r), g_{el}(r))} \right|_{r=r_0} \quad (1.12b)$$

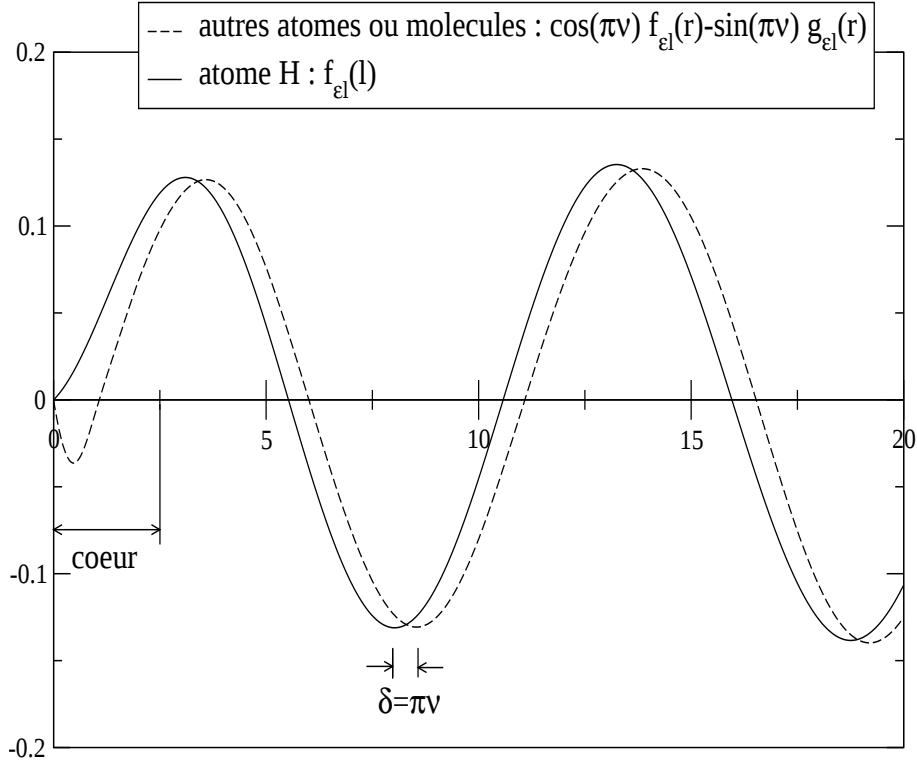


FIG. 1.1 – Déphasages des fonctions d’ondes

Généralement, les fonctions $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$ sont normalisées tel que le Wronskien $W(f_{el}(r), g_{el}(r))$ soit

$$W(f_{el}(r), g_{el}(r)) = f_{el}(r) \frac{d g_{el}(r)}{d r} - \frac{d f_{el}(r)}{d r} g_{el}(r) = \frac{1}{\pi} \quad (1.13)$$

En utilisant l’équation (1.11), le défaut quantique ou le déphasage est alors

$$\tan(\delta) = \tan(\pi\nu) = \frac{B}{A} \quad (1.14)$$

1.1.2 Généralisation à plusieurs voies

La MQDT permet de traiter les différents couplages qu’il peut y avoir entre plusieurs voies comme le mélange des l dans les séries de Rydberg (provenant de la symétrie non-sphérique du cœur moléculaire) ou les interactions entre différents états de cœurs. Dans le cas de deux séries de Rydberg convergeant vers deux états de l’ion différents, on peut avoir des interactions entre une série de Rydberg et un continuum pouvant donner naissance à des résonances d’auto-ionisation.

Mélange des l

Pour une molécule linéaire, on désigne une série de Rydberg par les trois nombres quantiques $n l \lambda$ où n est le nombre quantique principal de la série, l est le moment angulaire

de l'électron dans l'approximation de l'atome uni et λ est la projection du moment angulaire sur l'axe inter-nucléaire. Du fait de la perte de la symétrie sphérique entre l'atome uni et la molécule linéaire, les séries de Rydberg ne sont pas des séries purement s , p , etc... (le nombre quantique l n'est pas un bon nombre quantique pour une molécule linéaire).

Pour étudier ce mélange, on se construit dans la zone interne $r \leq r_0$ un ensemble de N orbitales pour l'électron de Rydberg dégénérées à une énergie ϵ ayant des moments angulaires différents. On peut regrouper ces solutions dans un vecteur ligne de dimension N noté Ψ^I . L'équation (1.4) donnant la décomposition en ondes partielles dans la zone externe devient alors une équation matricielle et les fonctions d'ondes en zone interne sont elles aussi développées en ondes partielles

$$\Psi^I = r^{-1} \mathbf{Y} \underline{\mathbf{R}} \quad ; \quad r \leq r_0 \quad (1.15a)$$

$$\Psi^{II} = r^{-1} \mathbf{Y} \underline{\mathbf{R}} \quad ; \quad r > r_0 \quad (1.15b)$$

où l'on a

$$\Psi^{II} = (\Psi_1^{II} \quad \Psi_2^{II} \quad \dots \quad \Psi_N^{II}) \quad (1.16a)$$

$$\mathbf{Y} = (Y_{l_1 \lambda_1} \quad Y_{l_2 \lambda_2} \quad \dots \quad Y_{l_N \lambda_N}) \quad (1.16b)$$

$$\underline{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} R_{nl_1}^1 & R_{nl_1}^2 & \dots & R_{nl_1}^N \\ R_{nl_2}^1 & R_{nl_2}^2 & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \dots \\ R_{nl_N}^1 & \vdots & \vdots & R_{nl_N}^N \end{pmatrix} \quad (1.16c)$$

et une équation équivalente pour la matrice $\underline{\mathbf{R}}$. L'élément $(\underline{\mathbf{R}})_{ij}$ contient l'onde partielle avec $l = l_i$ de la $j^{\text{ième}}$ solution. Les ondes partielles radiales $\underline{\mathbf{R}}$ en zone externe sont des combinaisons linéaires de fonctions de Coulomb

$$\underline{\mathbf{R}} = \underline{\mathbf{F}} \underline{\mathbf{A}} - \underline{\mathbf{G}} \underline{\mathbf{B}} \quad ; \quad r > r_0 \quad (1.17)$$

où les matrices $\underline{\mathbf{F}}$ et $\underline{\mathbf{G}}$ sont des matrices diagonales contenant les fonctions régulières et irrégulières de Coulomb pour les différents l_i i.e. $(\underline{\mathbf{F}})_{ij} = f_{\epsilon l_i}(r) \delta_{ij}$. On regroupe les équations (1.15) et (1.17) pour obtenir l'équation (sous forme indicielle)

$$\Psi_i^{II} = r^{-1} \sum_{l_i} Y_{l_i \lambda_i} \left[(\underline{\mathbf{F}})_{l_i l_i} (\underline{\mathbf{A}})_{l_i i} - (\underline{\mathbf{G}})_{l_i l_i} (\underline{\mathbf{B}})_{l_i i} \right] \quad ; \quad r > r_0 \quad (1.18)$$

L'équation (1.18) est l'équation principale de la MQDT : une fois que les matrices $\underline{\mathbf{A}}$ et $\underline{\mathbf{B}}$ ont été déterminées, de nombreuses quantités physiques peuvent être déduites. On connecte

maintenant les ondes partielles radiales en zone interne $\underline{\mathcal{R}}$ à celles en zone externe $\underline{\mathcal{R}}$ à $r = r_0$ pour déterminer les matrices $\underline{\mathcal{A}}$ et $\underline{\mathcal{B}}$, d'où l'équation (1.12a) devient

$$(\underline{\mathcal{A}})_{ij} = \frac{W(\mathcal{R}_{nl_i}^j(r), g_{el_i}(r))}{W(f_{el_i}(r), g_{el_i}(r))} \Big|_{r=r_0} \quad (1.19)$$

ainsi que l'analogie pour la matrice $\underline{\mathcal{B}}$ (équation (1.12b)). On obtient les défauts quantiques en calculant la matrice de réaction $\underline{\mathcal{K}}$

$$\underline{\mathcal{K}} = \underline{\mathcal{B}} \underline{\mathcal{A}}^{-1} = \tan(\pi \underline{\nu}) \quad (1.20)$$

La matrice de réaction $\underline{\mathcal{K}}$ est une matrice réelle symétrique. Dans la pratique, il n'y a aucune propriété particulière pour les matrices $\underline{\mathcal{A}}$ et $\underline{\mathcal{B}}$; le fait que la matrice $\underline{\mathcal{K}}$ soit symétrique donne une indication sur la qualité des calculs effectués. Afin d'obtenir les défauts quantiques tenant compte du mélange des l , on diagonalise $\underline{\mathcal{K}}$ pour obtenir les *défauts quantiques propres* $\tilde{\nu}$

$$\tan(\pi \tilde{\nu}) = \underline{\mathcal{E}}^{-1} \underline{\mathcal{K}} \underline{\mathcal{E}} \quad (1.21)$$

La matrice $\tan(\pi \tilde{\nu})$ est une matrice diagonale contenant les défauts quantiques propres $\tan(\pi \tilde{\nu})$. La matrice $\underline{\mathcal{E}}$ des vecteurs propres donne les coefficients de mélange dans les différentes voies : la $i^{\text{ième}}$ colonne de $\underline{\mathcal{E}}$ donne les coefficients de mélange dans la $i^{\text{ième}}$ voie. A noter que la matrice $\underline{\mathcal{E}}$ est orthogonale car $\underline{\mathcal{K}}$ est réelle symétrique : $\underline{\mathcal{E}}^{-1} = \underline{\mathcal{E}}^t$. Il est facile de voir qu'on peut rencontrer des problèmes numériques dans le calcul de $\underline{\mathcal{K}}$ si $(\underline{\nu})_{ij} \approx 0.5$. On peut contourner ce problème de 2 manières :

- A la place de l'ensemble des fonctions de Coulomb $\{f_{el}(r), g_{el}(r)\}$, on peut utiliser un ensemble $\{f_{el}(r), \mathfrak{g}_{el}(r)\}$ défini comme étant déphasé de γ par rapport à $\{f_{el}(r), g_{el}(r)\}$

$$\begin{aligned} f_{el}(r) &= \cos(\pi\gamma) f_{el}(r) - \sin(\pi\gamma) g_{el}(r) \\ \mathfrak{g}_{el}(r) &= \sin(\pi\gamma) f_{el}(r) + \cos(\pi\gamma) g_{el}(r) \end{aligned} \quad (1.22)$$

On calcule une matrice de réaction $\tilde{\mathcal{K}}$ avec $\{f_{el}(r), \mathfrak{g}_{el}(r)\}$ que l'on diagonalise pour obtenir la matrice $\tilde{\mathcal{K}}$. Les défauts quantiques propres seront

$$(\tilde{\nu})_{ii} = (\tilde{\mathcal{K}})_{ii} + \gamma \quad (1.23)$$

- Inspirée de la théorie des collisions, on peut définir la matrice de diffusion $\underline{\mathcal{S}}$

$$\underline{\mathcal{S}} = (\underline{\mathcal{A}} + \imath \underline{\mathcal{B}})(\underline{\mathcal{A}} - \imath \underline{\mathcal{B}})^{-1} = (\underline{\mathcal{I}} + \imath \underline{\mathcal{K}})(\underline{\mathcal{I}} - \imath \underline{\mathcal{K}})^{-1} = \underline{\mathcal{E}} e^{2\imath\pi \tilde{\nu}} \underline{\mathcal{E}}^{-1} \quad (1.24)$$

La matrice $\underline{\mathbf{S}}$ est complexe symétrique et satisfait la relation $\underline{\mathbf{S}}^{-1} = \underline{\mathbf{S}}^* = \underline{\mathbf{S}}^\dagger$. L'analogie de l'équation (1.20) donnant la matrice de défauts quantiques $\underline{\nu}$ est ici

$$i(\underline{\mathbf{S}} - \underline{\mathbf{1}})(\underline{\mathbf{S}} + \underline{\mathbf{1}})^{-1} = \tan(\pi \underline{\nu}) \quad (1.25)$$

mais la matrice $\underline{\mathbf{S}}$ n'a plus de singularités pour $(\underline{\nu})_{ij} \approx 0.5$.

Mélange de différents cœurs

Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe au mélange qu'il peut y avoir entre différents états du cœur. Par souci de simplicité de notations, je prendrai un exemple de deux cœurs C_1 et C_2 contenant chacun deux séries de Rydberg *i.e.* quatre voies. On considère donc un système à N électrons comprenant deux séries de Rydberg définies par les nombres quantiques $nl_1\lambda_1$ et $nl_2\lambda_2$ convergeant vers la limite d'ionisation E_1 de C_1 et deux séries de Rydberg définies par $nl_3\lambda_3$ et $nl_4\lambda_4$ convergeant vers la limite d'ionisation E_2 de C_2 . Les quatre voies de cet exemple sont

$$\text{voie 1 : } C_1 \ nl_1\lambda_1 \quad (1.26a)$$

$$\text{voie 2 : } C_1 \ nl_2\lambda_2 \quad (1.26b)$$

$$\text{voie 3 : } C_2 \ nl_3\lambda_3 \quad (1.26c)$$

$$\text{voie 4 : } C_2 \ nl_4\lambda_4 \quad (1.26d)$$

A noter que ces quatre voies ne peuvent interagir que si elles ont la même symétrie globale. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il peut y avoir mélange de l entre les voies 1 et 2 et entre les voies 3 et 4. De plus, il peut y avoir une interaction (Coulombienne ou échange) entre toutes ces voies. On rappelle les expressions des opérateurs à deux électrons de Coulomb J et d'échange K pour un ensemble d'orbitales $\{\chi\}$

$$J = (ij | kl) = \iint \chi_i(1)\chi_k(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(1)\chi_l(2) \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.27a)$$

$$K = (ik | jl) = \iint \chi_i(1)\chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(1)\chi_l(2) \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.27b)$$

Si l'on effectue le calcul pour une énergie totale E , on doit obtenir ici quatre fonctions d'onde Φ dégénérées à E ; ces fonctions d'onde Φ_i sont des fonctions à $3N$ coordonnées spatiales qui peuvent contenir un déterminant de Slater ou une somme sur différents déterminants. Dans les paragraphes précédents, on utilisait les fonctions d'ondes Ψ de l'électron de Rydberg car on projetait implicitement les Φ_i sur les $N - 1$ orbitales formant l'unique cœur. La projection en ondes partielles (1.15) devient ici

$$\Phi = r^{-1} \Theta \underline{\mathbf{R}} \quad ; \quad r > r_0 \quad (1.28)$$

Les fonctions Θ_i sont des fonctions à $3N - 1$ coordonnées spatiales comprenant les $3(N - 1)$ coordonnées des $N - 1$ orbitales de cœur ainsi que les deux coordonnées angulaires de l'électron de Rydberg

$$\Theta = (C_1 Y_{l_1 \lambda_1} \quad C_1 Y_{l_2 \lambda_2} \quad C_2 Y_{l_3 \lambda_3} \quad C_2 Y_{l_4 \lambda_4})$$

Dans cet exemple, la matrice $\underline{\mathbf{R}}$ est

$$\underline{\mathbf{R}} = r \begin{pmatrix} \langle \Phi_1 | C_1 Y_{l_1 \lambda_1} \rangle & \langle \Phi_2 | C_1 Y_{l_1 \lambda_1} \rangle & \langle \Phi_3 | C_1 Y_{l_1 \lambda_1} \rangle & \langle \Phi_4 | C_1 Y_{l_1 \lambda_1} \rangle \\ \langle \Phi_1 | C_1 Y_{l_2 \lambda_2} \rangle & \langle \Phi_2 | C_1 Y_{l_2 \lambda_2} \rangle & \langle \Phi_3 | C_1 Y_{l_2 \lambda_2} \rangle & \langle \Phi_4 | C_1 Y_{l_2 \lambda_2} \rangle \\ \langle \Phi_1 | C_2 Y_{l_3 \lambda_3} \rangle & \langle \Phi_2 | C_2 Y_{l_3 \lambda_3} \rangle & \langle \Phi_3 | C_2 Y_{l_3 \lambda_3} \rangle & \langle \Phi_4 | C_2 Y_{l_3 \lambda_3} \rangle \\ \langle \Phi_1 | C_2 Y_{l_4 \lambda_4} \rangle & \langle \Phi_2 | C_2 Y_{l_4 \lambda_4} \rangle & \langle \Phi_3 | C_2 Y_{l_4 \lambda_4} \rangle & \langle \Phi_4 | C_2 Y_{l_4 \lambda_4} \rangle \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

Pour chaque voie, on définit les quantités ϵ_i comme : $\epsilon_i = E - E_i$. Une voie est dite ouverte si $\epsilon_i \geq 0$ et fermée si $\epsilon_i < 0$. L'équation (1.17) est ensuite utilisée avec

$$\underline{\mathbf{R}} = \underline{\mathbf{F}} \underline{\mathbf{A}} - \underline{\mathbf{G}} \underline{\mathbf{B}} \quad ; \quad r > r_0 \quad (1.31)$$

$$\underline{\mathbf{F}} = \begin{pmatrix} f_{\epsilon_1 l_1}(r) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_{\epsilon_1 l_2}(r) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_{\epsilon_2 l_3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_{\epsilon_2 l_4} \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

et l'analogue pour $\underline{\mathbf{G}}$. Les matrices $\underline{\mathbf{K}}$ et $\underline{\mathbf{S}}$ de réaction et diffusion peuvent ensuite être construites de la même manière que dans le cas d'un unique cœur. Si le système est initialement dans l'état $\{C_1 r^{-1} R_{nl_1} Y_{l_1 \lambda_1}\}$, après la collision ou une excitation par un photon, le système a les probabilités suivantes pour les états finaux accessibles

$$\left. \begin{aligned} \{C_1 r^{-1} R_{nl_1} Y_{l_1 \lambda_1}\} &\xrightarrow{\left(\left(\underline{\mathbf{S}}\right)_{11}\right)^2} \{C_1 r^{-1} R_{nl_1} Y_{l_1 \lambda_1}\} \\ \{C_1 r^{-1} R_{nl_1} Y_{l_1 \lambda_1}\} &\xrightarrow{\left(\left(\underline{\mathbf{S}}\right)_{12}\right)^2} \{C_1 r^{-1} R_{nl_2} Y_{l_2 \lambda_2}\} \end{aligned} \right\} \text{par mélange des } l$$

$$\left. \begin{aligned} \{C_1 r^{-1} R_{nl_1} Y_{l_1 \lambda_1}\} &\xrightarrow{\left(\left(\underline{\mathbf{S}}\right)_{13}\right)^2} \{C_2 r^{-1} R_{nl_3} Y_{l_3 \lambda_3}\} \\ \{C_1 r^{-1} R_{nl_1} Y_{l_1 \lambda_1}\} &\xrightarrow{\left(\left(\underline{\mathbf{S}}\right)_{14}\right)^2} \{C_2 r^{-1} R_{nl_4} Y_{l_4 \lambda_4}\} \end{aligned} \right\} \text{par } \frac{1}{r_{12}} \text{ et mélange des } l$$

En effet, l'élément $(\underline{\mathbf{S}})_{ij}$ au carré de la matrice de diffusion $\underline{\mathbf{S}}$ donne la probabilité de passer de la voie i à la voie j .

1.1.3 Résonances d'auto-ionisation

Un intérêt de l'étude des interactions entre différents états de cœur est sans doute l'étude des résonances d'auto-ionisation apparaissant quand un continuum interagit avec une série de Rydberg *i.e.* une voie fermée avec une voie ouverte. On considère donc un système avec I voies dont I_o voies ouvertes et I_c voies fermées. On a d'après (1.17)

$$\underline{\mathbf{R}} = \underline{\mathbf{F}} \underline{\mathbf{A}} - \underline{\mathbf{G}} \underline{\mathbf{B}} \quad ; \quad r > r_0$$

et on se rappelle de la définition de la matrice de réaction $\underline{\mathbf{K}} = \underline{\mathbf{B}} \underline{\mathbf{A}}^{-1}$. On définit un ensemble de fonctions radiales $\underline{\mathbf{R}}^K$ telles que

$$\underline{\mathbf{R}}^K = \underline{\mathbf{R}} \underline{\mathbf{A}}^{-1} = \underline{\mathbf{F}} - \underline{\mathbf{G}} \underline{\mathbf{K}} \quad ; \quad r > r_0 \quad (1.34)$$

Ces solutions ne sont pas physiques dans le sens où elles se développent sur les fonctions $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$ à énergie négative pour les voies fermées et donc sont en général exponentiellement croissantes quand $r \rightarrow \infty$. On divise ces solutions radiales $\underline{\mathbf{R}}^K$ ainsi que la matrice $\underline{\mathbf{K}}$ suivant la nature des voies

$$\underline{\mathbf{R}}^K = \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{R}}_{oo}^K & \underline{\mathbf{R}}_{oc}^K \\ \underline{\mathbf{R}}_{co}^K & \underline{\mathbf{R}}_{cc}^K \end{pmatrix} \quad (1.35a)$$

$$\underline{\mathbf{K}} = \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{K}}_{oo} & \underline{\mathbf{K}}_{oc} \\ \underline{\mathbf{K}}_{co} & \underline{\mathbf{K}}_{cc} \end{pmatrix} \quad (1.35b)$$

$\underline{\mathbf{R}}_{oo}^K$ est une matrice ($I_o \times I_o$), $\underline{\mathbf{R}}_{oc}^K$ une matrice ($I_o \times I_c$), $\underline{\mathbf{R}}_{co}^K$ une matrice ($I_c \times I_o$) et $\underline{\mathbf{R}}_{cc}^K$ une matrice ($I_c \times I_c$) et de même pour les sous-matrices de $\underline{\mathbf{K}}$. On définit une matrice de coefficients $\underline{\mathbf{L}}$ de dimension ($I \times I_o$)

$$\underline{\mathbf{L}} = \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{L}}_{oo} \\ \underline{\mathbf{L}}_{co} \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

On définit un ensemble de solutions radiales physiques $\underline{\mathfrak{R}}$ par

$$\underline{\mathfrak{R}} = \underline{\mathbf{R}}^K \underline{\mathbf{L}} = \begin{pmatrix} \underline{\mathfrak{R}}_{oo} \\ \underline{\mathfrak{R}}_{co} \end{pmatrix} \quad (1.37)$$

Ces solutions satisfont les conditions physiques suivantes

$$\underline{\mathfrak{R}}_{oo} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \underline{F}_o - \underline{G}_o \underline{\mathfrak{R}} \quad (1.38a)$$

$$\underline{\mathfrak{R}}_{co} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0 \quad (1.38b)$$

La matrice $\underline{\mathfrak{R}}$ sera appelée matrice de réaction physique et où l'on a appliqué la même partition pour les matrices $\underline{F}$ et $\underline{G}$

$$\underline{F} = \begin{pmatrix} \underline{F}_o & 0 \\ 0 & \underline{F}_c \end{pmatrix} \quad (1.39a)$$

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} \underline{G}_o & 0 \\ 0 & \underline{G}_c \end{pmatrix} \quad (1.39b)$$

En combinant (1.37), (1.35a) et (1.36), on a

$$\underline{\mathfrak{R}} = \begin{pmatrix} \underline{R}_{oo}^K \underline{L}_{oo} + \underline{R}_{oc}^K \underline{L}_{co} \\ \underline{R}_{co}^K \underline{L}_{oo} + \underline{R}_{cc}^K \underline{L}_{co} \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

L'équation (1.34) devient

$$\underline{R}^K = \underline{F} - \underline{G} \underline{K} \implies \begin{cases} \underline{R}_{oo}^K = \underline{F}_o - \underline{G}_o \underline{K}_{oo} \\ \underline{R}_{oc}^K = -\underline{G}_o \underline{K}_{oc} \\ \underline{R}_{co}^K = -\underline{G}_c \underline{K}_{co} \\ \underline{R}_{cc}^K = \underline{F}_c - \underline{G}_c \underline{K}_{cc} \end{cases} \quad (1.41)$$

L'équation (1.40) devient

$$\underline{\mathfrak{R}} = \begin{pmatrix} \underline{F}_o \underline{L}_{oo} - \underline{G}_o \left(\underline{K}_{oo} \underline{L}_{oo} + \underline{K}_{oc} \underline{L}_{co} \right) \\ \underline{F}_c \underline{L}_{co} - \underline{G}_c \left(\underline{K}_{cc} \underline{L}_{co} + \underline{K}_{co} \underline{L}_{oo} \right) \end{pmatrix} \quad (1.42)$$

L'équation (1.38a) est vérifiée si $\underline{L}_{oo} = \underline{1}$ et $\underline{\mathfrak{R}} = \underline{K}_{oo} + \underline{K}_{oc} \underline{L}_{co}$. Pour satisfaire l'équation (1.38b), on doit annuler la partie exponentiellement croissante dans les fonctions $f_{cl}(r)$ et

$g_{el}(r)$. Le comportement asymptotique de $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$ pour les énergies négatives est¹⁸

$$f_{el}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(\pi n^*) e^{(r/n^*)} \quad (1.43a)$$

$$g_{el}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\cos(\pi n^*) e^{(r/n^*)} \quad (1.43b)$$

On porte ces expressions dans $\underline{\mathfrak{R}}_{co}$ de l'équation (1.42) pour écrire

$$\underline{\mathfrak{R}}_{co} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0 \equiv \sin(\pi n^*) \underline{\mathbf{L}}_{co} + \cos(\pi n^*) \left(\underline{\mathbf{K}}_{cc} \underline{\mathbf{L}}_{co} + \underline{\mathbf{K}}_{co} \right) \quad (1.44)$$

On résoud cette équation pour $\underline{\mathbf{L}}_{co}$ et l'on obtient l'expression pour $\underline{\mathfrak{K}}$

$$\underline{\mathbf{L}}_{co} = - \left(\tan(\pi n^*) + \underline{\mathbf{K}}_{cc} \right)^{-1} \underline{\mathbf{K}}_{co} \quad (1.45)$$

$$\underline{\mathfrak{K}} = \underline{\mathbf{K}}_{oo} - \underline{\mathbf{K}}_{oc} \left(\underline{\mathbf{K}}_{cc} + \tan(\pi n^*) \right)^{-1} \underline{\mathbf{K}}_{co} \quad (1.46)$$

La matrice de réaction physique $\underline{\mathfrak{K}}$ est de dimension $(I_o \times I_o)$ et donne les déphasages à l'infini des voies ouvertes en tenant compte du fait que les voies fermées sont bornées.

On définit les fonctions $\underline{\varphi}^\pm$ comme

$$\underline{\varphi}^\pm = -g_{el}(r) \pm \imath f_{el}(r) \quad (1.47)$$

On définit les fonctions radiales $\underline{\mathbf{R}}^{S(+)}$ et $\underline{\mathbf{R}}^{S(-)}$ (resp. conditions aux limites des “ondes sortantes” et “ondes entrantes”) comme

$$\underline{\mathbf{R}}^{S(+)} = \underline{\mathbf{R}} \left(\underline{\mathbf{A}} + \imath \underline{\mathbf{B}} \right)^{-1} = \frac{1}{2\imath} \left(\underline{\varphi}^+ - \underline{\varphi}^- \underline{\mathbf{S}}^\dagger \right) \quad ; \quad r > r_0 \quad (1.48a)$$

$$\underline{\mathbf{R}}^{S(-)} = \underline{\mathbf{R}} \left(\underline{\mathbf{A}} - \imath \underline{\mathbf{B}} \right)^{-1} = -\frac{1}{2\imath} \left(\underline{\varphi}^- - \underline{\varphi}^+ \underline{\mathbf{S}} \right) \quad ; \quad r > r_0 \quad (1.48b)$$

On répète la même procédure faite avec $\underline{\mathbf{R}}^K$ pour obtenir l'expression de la matrice de diffusion physique $\underline{\mathfrak{S}}$

$$\underline{\mathfrak{S}} = \underline{\mathbf{S}}_{oo} - \underline{\mathbf{S}}_{oc} \left(\underline{\mathbf{S}}_{cc} - e^{-2\imath\pi n^*} \right)^{-1} \underline{\mathbf{S}}_{co} \quad (1.49)$$

On diagonalise ensuite $\underline{\mathfrak{K}}$ (ou $\underline{\mathfrak{S}}$) pour obtenir les déphasages propres dans les voies ouvertes. La matrice $\underline{\mathfrak{K}}$ contient un terme $\underline{\mathbf{K}}_{oo}$ ne concernant que les voies ouvertes ainsi qu'un terme qui résonne quand $\det \left(\underline{\mathbf{K}}_{cc} + \tan(\pi n^*) \right) = 0$ *i.e.* à chaque fois que l'énergie passe par un état lié des voies fermées. A noter que le couplage entre les voies fermées et

les voies ouvertes est contenu dans le terme $\underline{K}_{oc} = \underline{K}_{co}^t$ et que si ce terme est nul, il n'y a pas de résonances. La largeur de la résonance est liée à la valeur de ce couplage : si le couplage est faible, on a une largeur faible.

A noter que les expressions pour $\underline{\mathfrak{K}}$ et $\underline{\mathfrak{S}}$ ne sont valables que si le potentiel dans la zone externe est à symétrie sphérique $\mathcal{V} = -\frac{\mathcal{Z}}{r}$. Une expression plus générale est

$$\underline{\mathfrak{K}} = \underline{K}_{oo} - \underline{K}_{oc} \left(\underline{K}_{cc} + \tan(\beta(\epsilon)) \right)^{-1} \underline{K}_{co} \quad (1.50)$$

où $\beta(\epsilon)$ est la phase accumulée qui sera défini ci-après. Pour le cas d'un potentiel purement Coulombien $-\frac{\mathcal{Z}}{r}$, la phase accumulée est $\beta(\epsilon) = \pi(n^* - l)$. Le formalisme WKB nous donne une formule analytique pour la phase accumulée¹⁹. On définit le vecteur d'onde local corrigé de Langer

$$\kappa(r) = \left(2\epsilon - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2} + \frac{2}{r} \right)^{1/2} \quad (1.51)$$

et l'on a

$$\beta(\epsilon) = \frac{\pi}{2} + \int_a^b \kappa(r) dr \quad (1.52)$$

où a et b sont les deux zéros de la fonction $\kappa(r)$

1.1.4 Les fonctions $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser plus en détails aux fonctions de Coulomb $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$. Ces fonctions sont deux solutions indépendantes de l'équation différentielle

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + 2(\epsilon - \mathcal{V}) \right) R(r) = 0 \quad \text{où} \quad \mathcal{V} = -\frac{\mathcal{Z}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (1.53)$$

La solution générale $R(r)$ est donc une combinaison linéaire de $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$. Le comportement asymptotique de $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$ est^{18,20}

$$\left. \begin{aligned} f_{el}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \mathcal{N} \sin(\zeta) \\ g_{el}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\mathcal{N} \cos(\zeta) \end{aligned} \right\} \quad \text{pour } \epsilon \geq 0 \quad (1.54a)$$

$$\left. \begin{aligned} f_{el}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} a \sin(\pi n^*) e^{(r/n^*)} - b \cos(\pi n^*) e^{(-r/n^*)} \\ g_{el}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} -a \cos(\pi n^*) e^{(r/n^*)} - b \sin(\pi n^*) e^{(-r/n^*)} \end{aligned} \right\} \quad \text{pour } \epsilon < 0 \quad (1.54b)$$

où l'on a

$$\zeta = kr - l\frac{\pi}{2} + \frac{\mathcal{Z}}{k} \ln(2kr) + \arg \Gamma \left(l + 1 - i\frac{\mathcal{Z}}{k} \right) \quad (1.55a)$$

$$a \propto [\Gamma(n^* - l)]^{1/2} \quad (1.55b)$$

$$b \propto [\Gamma(n^* - l)]^{-1/2} \quad (1.55c)$$

(A noter que le couple $\{f_{\epsilon l}(r), g_{\epsilon l}(r)\}$ correspond à $\{s_{\epsilon l}(r), -c_{\epsilon l}(r)\}$ de la référence¹⁸). Pour $\epsilon \geq 0$, $f_{\epsilon l}(r)$ et $g_{\epsilon l}(r)$ sont deux fonctions oscillantes et $g_{\epsilon l}(r)$ est déphasée de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à $f_{\epsilon l}(r)$. La constante $\mathcal{N}$ dans les équations (1.54a) est liée à la normalisation à l'énergie des fonctions $f_{\epsilon l}(r)$ et $g_{\epsilon l}(r)$: $\mathcal{N}$ est choisie telle que l'on ait¹⁸

$$\int_0^\infty f_{\epsilon l}(r) f_{\epsilon' l}(r) dr = \int_0^\infty g_{\epsilon l}(r) g_{\epsilon' l}(r) dr = \delta(\epsilon - \epsilon') \quad (1.56)$$

où $\delta(\epsilon - \epsilon')$ est la fonction de Dirac. On obtient $\mathcal{N} = \sqrt{\frac{2}{\pi k}}$ où k est défini dans (1.1)

En combinant l'équation (1.54b) pour $f_{\epsilon l}(r)$ et (1.55b), on voit que $f_{\epsilon l}(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0$ si et seulement si le coefficient de $e^{(r/n^*)}$ s'annule *i.e.* si $\sin(\pi n^*) \Gamma(n^* - l) = 0$. Cette condition est satisfaite si $n^* = n$ où $n \geq (l + 1)$. On retrouve ici la condition d'existence d'un état lié pour un atome hydrogénique.

1.1.5 Approche phase-amplitude de Milne

On reprend l'équation (1.53) et l'on pose $\omega^2 = 2(\epsilon - \mathcal{V})$

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \omega^2 \right) R(r) = 0 \quad (1.57)$$

On cherche les solutions $f_{\epsilon l}(r)$ et $g_{\epsilon l}(r)$ sous la forme

$$f_{\epsilon l}(r) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha(r) \sin(\phi(r)) \quad (1.58a)$$

$$g_{\epsilon l}(r) = -\sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha(r) \cos(\phi(r)) \quad (1.58b)$$

$\alpha(r)$ est une fonction d'amplitude et $\phi(r)$ est une fonction de phase. En MQDT, on a l'habitude d'utiliser des couples $\{f_{\epsilon l}(r), g_{\epsilon l}(r)\}$ tel que leur Wronskien soit égal à $1/\pi$ *i.e.*

$$W(f_{\epsilon l}(r), g_{\epsilon l}(r)) = f_{\epsilon l}(r) \frac{dg_{\epsilon l}(r)}{dr} - \frac{df_{\epsilon l}(r)}{dr} g_{\epsilon l}(r) = \frac{1}{\pi} \quad (1.59)$$

En utilisant (1.59) et les formes (1.58a) et (1.58b), on obtient

$$\frac{d\phi(r)}{dr} = \frac{1}{\alpha^2(r)} \quad (1.60)$$

On réécrit $\frac{d^2 f_{\epsilon l}(r)}{dr^2}$ en utilisant (1.60)

$$\frac{d^2 f_{\epsilon l}(r)}{dr^2} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{d^2 \alpha(r)}{dr^2} - \frac{1}{\alpha^3(r)} \right) \sin(\phi(r)) \quad (1.61)$$

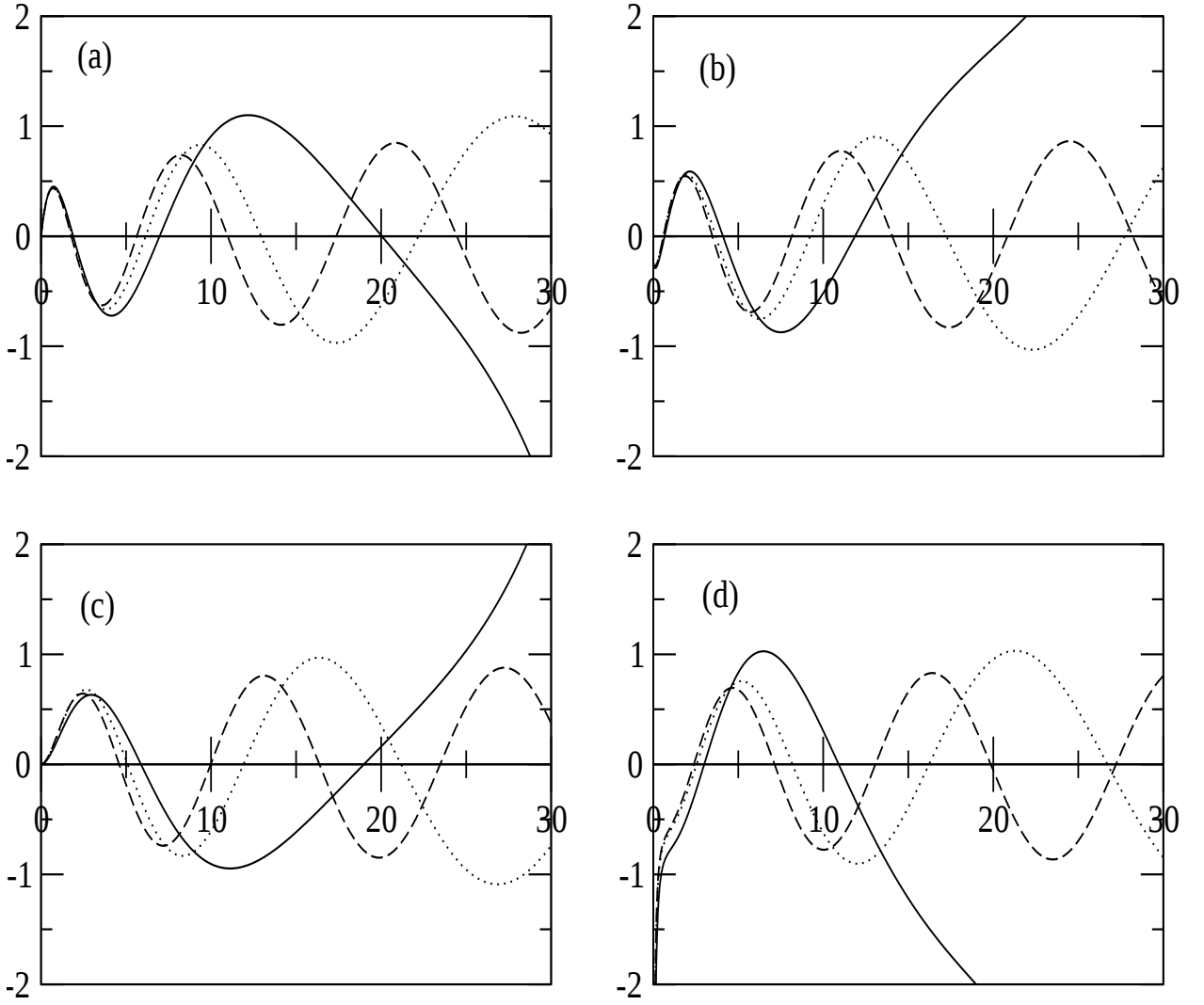


FIG. 1.2 – Exemples de fonctions $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$: $f_{el}(r)$ pour $l = 0$ (a), $g_{el}(r)$ pour $l = 0$ (b), $f_{el}(r)$ pour $l = 1$ (c), $g_{el}(r)$ pour $l = 1$ (d). (—) : $\epsilon = -0.05$ a.u., (- - -) : $\epsilon = 0$ a.u., ($\cdots$) : $\epsilon = 0.05$ a.u.

On porte cette expression (1.61) dans l'équation de Schrödinger $\frac{d^2 f_{el}(r)}{dr^2} + \omega^2 f_{el}(r) = 0$ pour obtenir les deux équations de Milne²¹

$$\frac{d^2 \alpha(r)}{dr^2} + \omega^2 \alpha(r) = \frac{1}{\alpha^3(r)} \quad (1.62a)$$

$$\phi(r) = \int_0^r \frac{dt}{\alpha^2(t)} \quad (1.62b)$$

On définit la phase accumulée $\beta(\epsilon)$ comme

$$\beta(\epsilon) = \lim_{r \rightarrow \infty} \phi(r) = \int_0^\infty \frac{dt}{\alpha^2(t)} \quad (1.63)$$

Pour un potentiel purement Coulombien, on a $\beta(\epsilon) = \pi(n^* - l)$ mais pour un potentiel quelconque, on doit utiliser l'approche phase-amplitude de Milne pour obtenir numériquement la fonction $\beta(\epsilon)$.

1.2 La MQDT en formalisme elliptique

Quand on étudie une molécule linéaire diatomique par exemple, il semble plus logique d'utiliser un système de coordonnées à deux centres pour conserver au maximum la symétrie du système. On peut aussi utiliser un tel système de coordonnées pour simuler le moment dipolaire d'un cœur moléculaire.

1.2.1 Le système de coordonnées elliptiques

Le système de coordonnées elliptiques (ou “prolate spheroidal coordinates” en anglais) est défini par

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R} \quad (1 \leq \xi \leq \infty) \quad (1.64a)$$

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R} \quad (-1 \leq \eta \leq +1) \quad (1.64b)$$

$$\phi = \arctg\left(\frac{y}{x}\right) \quad (0 \leq \phi \leq 2\pi) \quad (1.64c)$$

où R est la distance entre les deux centres A et B placés sur l'axe z respectivement à $z = -R/2$ et $z = R/2$. L'angle ϕ est le même que celui des coordonnées sphériques. Les relations entre les coordonnées elliptiques et cartésiennes sont

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos(\phi) \quad (1.65a)$$

$$y = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin(\phi) \quad (1.65b)$$

$$z = \frac{R}{2} \xi \eta \quad (1.65c)$$

Les surfaces à ξ constant sont des ellipsoïdes de révolution de foyers A et B . Les surfaces à η constant sont des hyperboles de révolution de foyers A et B .

1.2.2 Les fonctions $\tilde{f}_{\epsilon\tilde{l}\lambda}(\xi)$ et $\tilde{g}_{\epsilon\tilde{l}\lambda}(\xi)$

Ce sont les analogues en coordonnées elliptiques des fonctions $f_{\epsilon l}(r)$ et $g_{\epsilon l}(r)$. On considère donc un système composé des charges Z_A placée en A et Z_B placée en B . L'équation de Schrödinger à résoudre est

$$(\Delta + 2(\epsilon - \mathcal{V})) \Psi = 0 \quad \text{où} \quad \mathcal{V} = -\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \quad (1.66)$$

Le Laplacien en coordonnées elliptiques est²²

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2 - 1} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{1}{1 - \eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.67)$$

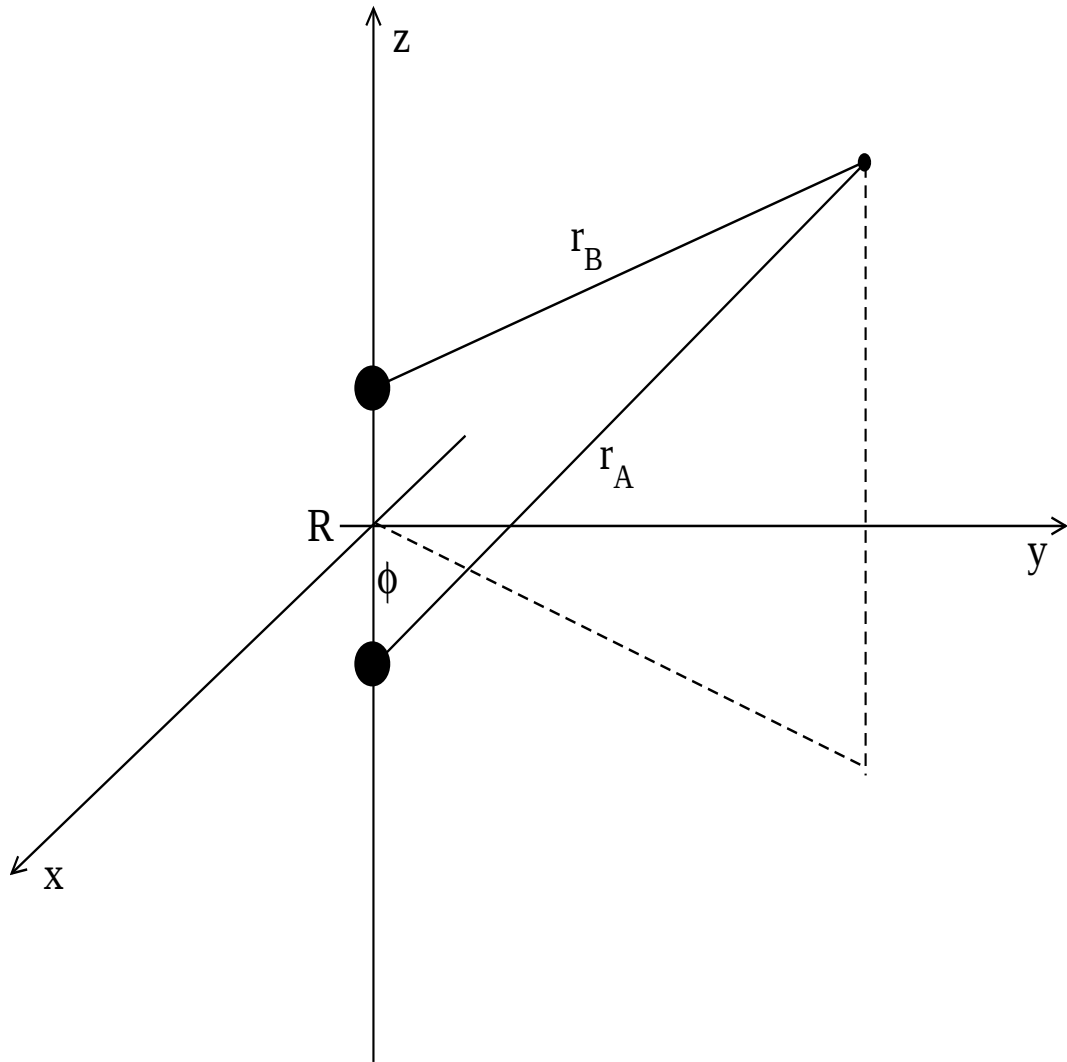


FIG. 1.3 – Le système de coordonnées elliptiques

Le potentiel $\mathcal{V}$ est

$$\mathcal{V} = -\frac{\mathcal{Z}_A}{r_A} - \frac{\mathcal{Z}_B}{r_B} = -\frac{2}{R(\xi^2 - \eta^2)} [(\mathcal{Z}_A + \mathcal{Z}_B)\xi - (\mathcal{Z}_A - \mathcal{Z}_B)\eta] \quad (1.68)$$

On prend Ψ sous la forme

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \tilde{X}(\xi) \tilde{Y}(\eta, \phi) \quad (1.69)$$

et l'on obtient²²

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{1}{\xi^2 - 1} \left[\frac{\lambda^2 - 1}{\xi^2 - 1} - (\mathcal{Z}_A + \mathcal{Z}_B)R\xi - A(\epsilon) + \frac{R^2 \xi^2}{2} \epsilon \right] \right\} \tilde{X}(\xi) = 0 \quad (1.70a)$$

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{1}{1 - \eta^2} \left[\frac{\lambda^2 - 1}{1 - \eta^2} + (\mathcal{Z}_A - \mathcal{Z}_B)R\eta + A(\epsilon) + \frac{R^2 \eta^2}{2} \epsilon \right] \right\} \sqrt{1 - \eta^2} \tilde{Y}(\eta, \phi) \quad (1.70b)$$

$A(\epsilon)$ est la constante de séparation et λ est la valeur propre de la partie en ϕ qui est la même qu'en coordonnées sphériques ($\tilde{Y}(\eta, \phi)$ contient un facteur $e^{i\lambda\phi}$).

L'équation (1.70b) est résolue pour obtenir la valeur propre $A(\epsilon)$. Cette valeur propre est ensuite utilisée pour résoudre l'équation (1.70a). La solution générale de l'équation (1.70a) est une combinaison linéaire des fonctions de Coulomb elliptiques *i.e.*

$$\tilde{X}(\xi) = a \tilde{f}_{\epsilon \tilde{l}\lambda}(\xi) + b \tilde{g}_{\epsilon \tilde{l}\lambda}(\xi) \quad (1.71)$$

et les fonctions $\tilde{Y}(\eta, \phi)$ jouent le même rôle que les harmoniques sphériques. On définit un moment angulaire orbital généralisé $\tilde{l}$ comme $\tilde{l} = k_\eta + \lambda$ où k_η est le nombre de nœuds des fonctions de l'équation (1.70b). A noter que ces fonctions angulaires $\tilde{Y}(\eta, \phi)$ dépendent de l'énergie ϵ contrairement aux harmoniques sphériques et ne forment un ensemble orthonormal qu'à la même énergie ϵ

$$\begin{aligned} \langle \tilde{Y}_{\tilde{l}_1 \lambda_1}^\epsilon(\eta, \phi) | \tilde{Y}_{\tilde{l}_2 \lambda_2}^\epsilon(\eta, \phi) \rangle &= \delta_{\tilde{l}_1 \tilde{l}_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \\ \langle \tilde{Y}_{\tilde{l}_1 \lambda_1}^\epsilon(\eta, \phi) | \tilde{Y}_{\tilde{l}_2 \lambda_2}^{\epsilon'}(\eta, \phi) \rangle &\neq \delta_{\tilde{l}_1 \tilde{l}_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \end{aligned} \quad (1.72)$$

1.2.3 La MQDT

Les formules écrites dans la section 1.1 restent valable si l'on remplace les fonctions de base $\{f_{\epsilon l}(r), g_{\epsilon l}(r)\}$ par les fonctions $\{\tilde{f}_{\epsilon \tilde{l}\lambda}(\xi), \tilde{g}_{\epsilon \tilde{l}\lambda}(\xi)\}$. La surface séparant les zones interne et externe est maintenant une surface définie par $\xi = \xi_0$. L'équation majeure de la MQDT en coordonnées sphériques (1.18) est maintenant

$$\Psi^{II} = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \tilde{\mathbf{Y}} \left(\tilde{\mathbf{F}} \mathbf{A} - \tilde{\mathbf{G}} \mathbf{B} \right) \quad ; \quad \xi > \xi_0 \quad (1.73)$$

A noter que le facteur $\frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}}$ joue le même rôle que le facteur r^{-1} dans la dérivation de l'équation différentielle (1.70a) (supprimer la dérivée première $\frac{\partial}{\partial \xi}$). Le vecteur $\tilde{\mathbf{Y}}$ collecte maintenant les fonctions $\tilde{Y}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi)$ définies dans l'équation (1.70b) pour les différents $\tilde{l}$. $\tilde{\mathbf{F}}$ et $\tilde{\mathbf{G}}$ sont des matrices diagonales collectant les fonctions de Coulomb elliptiques $\tilde{f}_{\epsilon \tilde{l}\lambda}(\xi)$ et $\tilde{g}_{\epsilon \tilde{l}\lambda}(\xi)$.

Chapitre 2

Application de la MQDT aux calculs *ab-initio*

2.1 Méthodes de calculs *ab-initio*

La première étape consiste en un calcul SCF (“Self Consistent Field”) afin d’obtenir une fonction d’onde sous la forme d’un déterminant de Slater pour le cœur ionique. Grâce à ce déterminant, un opérateur Fock effectif est construit qui décrit le mouvement d’un électron de Rydberg additionnel dans le champ créé par le cœur ionique. Cette méthode est appelée approximation cœur gelé (“Frozen Core Approximation” ou “Static Exchange Approximation”) car les orbitales du cœur ne sont pas modifiées par la présence de l’électron additionnel. On obtient des solutions à énergies négatives qui sont des états de Rydberg de la molécule et des solutions à énergies positives qui peuvent être associées à des états du continuum.

2.1.1 La procédure et les bases utilisées

On travaille ici avec des bases formées de fonctions Gaussiennes cartésiennes $\{\chi_i\}$ prises sous la forme

$$\chi_i(x, y, z) = \mathcal{N}_i (x - x_0)^i (y - y_0)^j (z - z_0)^k e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2} \quad (2.1)$$

Cette fonction est centrée en $\mathbf{r}_0 = (x_0 \ y_0 \ z_0)$ et les exposants $\{i, j, k\}$ vérifient $l = i + j + k$ où l est le moment orbital. La constante $\mathcal{N}_i$ assure que $\langle \chi_i(\mathbf{r}) | \chi_i(\mathbf{r}) \rangle = 1$. Pour une représentation appropriée des orbitales de cœur, les exposants α sont choisis parmi des bases “standards” dues à Huzinaga ou Dunning par exemple²³⁻²⁷. Pour le calculs d’états de Rydberg ou du continuum, cette base est ensuite augmentée de fonctions plus diffuses^{28,29}. Ces fonctions ne forment pas un ensemble orthonormal, on doit donc travailler avec une matrice de recouvrement $\underline{\mathcal{S}} = \langle \chi_i(\mathbf{r}) | \chi_j(\mathbf{r}) \rangle$

Un calcul SCF est ensuite fait pour obtenir une fonction d’onde du cœur. Pour une molécule à $2N + 1$ électrons, si le cœur ionique est à couches fermées (avec N orbitales

doublement occupées), on obtient un déterminant Φ_{ion} de la forme

$$\Phi_{ion} = \begin{vmatrix} \varphi_1 & \overline{\varphi_1} & \varphi_2 & \overline{\varphi_2} & \dots & \varphi_N & \overline{\varphi_N} \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

où la notation φ_i représente un électron dans l'orbitale φ_i avec un spin α et $\overline{\varphi_i}$ représente un électron dans l'orbitale φ_i avec un spin β . Chacune des orbitales φ_i se développe sur les fonctions de base

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \chi_j \quad (2.3)$$

où n est le nombre de fonctions de base. On se sert du déterminant obtenu avec le calcul SCF pour former un opérateur Fock effectif décrivant le mouvement d'un électron additionnel dans le champ du cœur ionique. Pour le déterminant Φ_{ion} de l'équation (2.2) on a simplement

$$\underline{\mathbf{F}} = \underline{\mathbf{h}} + \sum_{i=1}^N 2J^i - K^i \quad (2.4a)$$

$$(\underline{\mathbf{F}})_{rs} = (\underline{\mathbf{h}})_{rs} + \sum_{i=1}^N 2J_{rs}^i - K_{rs}^i \quad (2.4b)$$

Pour un cas plus général, on peut écrire

$$\underline{\mathbf{F}} = \underline{\mathbf{h}} + \sum_i a_i J^i + b_i K^i \quad (2.5)$$

où la somme sur i est sur les orbitales occupées du cœur et où les coefficients a_i et b_i sont relatifs aux nombres d'occupation et à la dégénérescence des orbitales (à déterminer en utilisant les règles de Slater-Condon). L'opérateur à un électron $\underline{\mathbf{h}}$ contient l'énergie cinétique et la répulsion des noyaux. Les opérateurs à deux électrons J et K de Coulomb et d'échange respectivement sont définis par

$$J_{rs}^i = (ii | rs) = \iint \varphi_i(1)\varphi_r(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1)\varphi_s(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.6a)$$

$$K_{rs}^i = (ir | is) = \iint \varphi_i(1)\varphi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_r(1)\varphi_s(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.6b)$$

où $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ sont les vecteurs position des deux électrons. $\varphi_i(1)$ représente l'électron n° 1 dans l'orbitale φ_i et l'analogue pour l'électron n° 2. On fait ensuite un calcul cœur gelé qui résout l'équation de Schrödinger d'un électron dans le potentiel créé par $\underline{\mathbf{F}}$. On obtient ainsi n orbitales φ_{FRC} correspondantes à des états de Rydberg ($\epsilon < 0$) ou des états du continuum ($\epsilon \geq 0$). En ce qui concerne les états du continuum, il n'est bien sûr pas possible d'obtenir l'infinité d'états existants : on obtient donc un spectre discret d'états du continu. De plus, ces états se développent sur les fonctions de bases $\{\chi_i\}$ et donc

sont de carré intégrables : on obtient donc des fonctions oscillantes qui s'annulent quand les fonctions de bases s'annulent.

Le spectre d'énergie sur lequel on obtient des états du continu est dépendant de la base mais le formalisme de la MQDT requiert à priori d'obtenir des solutions à des énergies arbitraires même à des énergies négatives ne correspondant pas à des états liés. C'est ce problème majeur qui rend difficile l'utilisation commune des calculs *ab-initio* et de la MQDT.

2.1.2 Potentiels additionnels

Pour résoudre ce problème, on ajoute à l'opérateur $\underline{F}$ un opérateur additionnel qui va nous permettre d'obtenir des solutions cœur gelé à une énergie arbitraire.

Potentiel additionnel en coordonnées cartésiennes

On considère donc un potentiel $V_{add}^C(x, y, z)$ de la forme

$$V_{add}^C(x, y, z) = X_{add}^C(x) + Y_{add}^C(y) + Z_{add}^C(z) \quad (2.7a)$$

$$X_{add}^C(x) = \begin{cases} (x - x_0)^\gamma & \text{pour } x \geq x_0 \\ (x + x_0)^\gamma & \text{pour } x \leq -x_0 \\ 0 & \text{pour } |x| < x_0 \end{cases} \quad (2.7b)$$

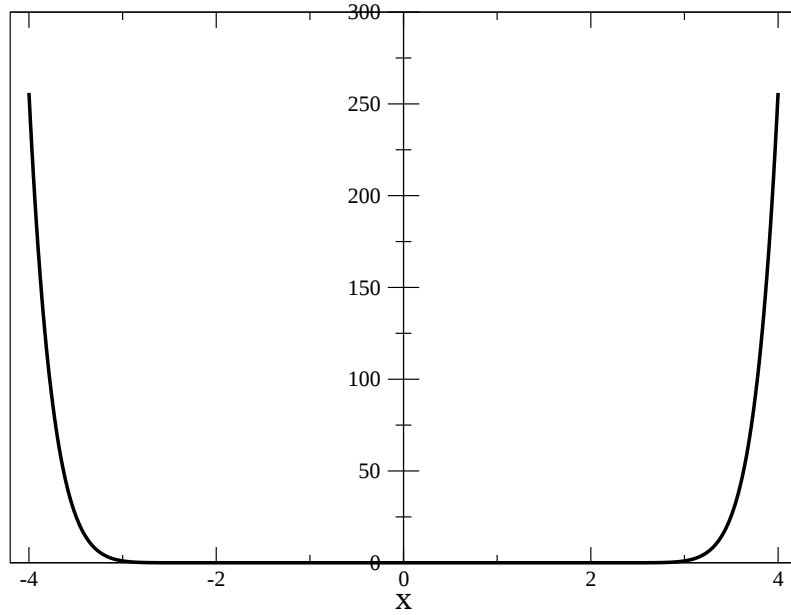
$$Y_{add}^C(y) = \begin{cases} (y - y_0)^\gamma & \text{pour } y \geq y_0 \\ (y + y_0)^\gamma & \text{pour } y \leq -y_0 \\ 0 & \text{pour } |y| < y_0 \end{cases} \quad (2.7c)$$

$$Z_{add}^C(z) = \begin{cases} (z - z_0)^\gamma & \text{pour } z \geq z_0 \\ (z + z_0)^\gamma & \text{pour } z \leq -z_0 \\ 0 & \text{pour } |z| < z_0 \end{cases} \quad (2.7d)$$

A noter que pour ce potentiel, on doit avoir γ pair pour avoir un potentiel répulsif. On doit maintenant calculer l'opérateur $\underline{V}_{add}^C = \langle \chi_i | V_{add}^C | \chi_j \rangle$ i.e.

$$I = \langle \chi_i | V_{add}^C | \chi_j \rangle = \iiint_{-\infty}^{\infty} \chi_i(x, y, z) V_{add}^C(x, y, z) \chi_j(x, y, z) dx dy dz \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \chi_i(x, y, z) &= (x - x_i)^{n_{x_i}} (y - y_i)^{n_{y_i}} (z - z_i)^{n_{z_i}} e^{-\alpha_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2} \\ \chi_j(x, y, z) &= (x - x_j)^{n_{x_j}} (y - y_j)^{n_{y_j}} (z - z_j)^{n_{z_j}} e^{-\alpha_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)^2} \end{aligned}$$

FIG. 2.1 – La fonction $X_{add}^C(x)$ pour $x_0 = 2$ et $\gamma = 8$

On utilise ensuite le fait que le produit de deux Gaussiennes est encore une Gaussienne

$$e^{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2} e^{-\alpha_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)^2} = e^{-\frac{\alpha_i\alpha_j}{\alpha_i+\alpha_j}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)^2} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)(\mathbf{r}-\mathbf{r}_p)^2} = E_{ij} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)(\mathbf{r}-\mathbf{r}_p)^2} \quad (2.9a)$$

$$\mathbf{r}_p = \frac{\alpha_i\mathbf{r}_i + \alpha_j\mathbf{r}_j}{\alpha_i + \alpha_j} = (x_p \quad y_p \quad z_p) \quad (2.9b)$$

On définit les deux intégrales

$$I_\gamma(q) = \int_{-\infty}^{\infty} (q - q_i)^{n_{q_i}} (q - q_j)^{n_{q_j}} Q_{add}^C(q) e^{-(\alpha_i+\alpha_j)(q-q_p)^2} dq \quad (2.10a)$$

$$I_0(q) = \int_{-\infty}^{\infty} (q - q_i)^{n_{q_i}} (q - q_j)^{n_{q_j}} e^{-(\alpha_i+\alpha_j)(q-q_p)^2} dq \quad (2.10b)$$

où q peut prendre la valeur x , y ou z . L'intégrale I est complètement factorisable en intégrales à une dimension. Avec les notations introduites ci-dessus et en se rappelant de l'équation (2.7a), on obtient

$$I = \langle \chi_i | V_{add}^C | \chi_j \rangle = E_{ij} [I_\gamma(x) I_0(y) I_0(z) + I_0(x) I_\gamma(y) I_0(z) + I_0(x) I_0(y) I_\gamma(z)] \quad (2.11)$$

On définit les intégrales de Gauss $I_{Gauss}^{n,\alpha}(q)$ et les intégrales $\tilde{I}_{Gauss}^{n,\alpha,q_0}(q)$ qui sont proportionnelles à la fonction Gamma incomplète $\gamma(a, x)$

$$I_{Gauss}^{n,\alpha}(q) = \int_0^\infty q^n e^{-\alpha q^2} dq = \frac{1}{2(\sqrt{\alpha})^{n+1}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \quad (2.12a)$$

$$\tilde{I}_{Gauss}^{n,\alpha,q_0}(q) = \int_{q_0}^\infty q^n e^{-\alpha q^2} dq = \frac{1}{2(\sqrt{\alpha})^{n+1}} \left[\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) - \gamma\left(\frac{n+1}{2}, \alpha q_0^2\right) \right] \quad (2.12b)$$

$$\gamma(a, x) = \int_0^x e^{-t} t^{a-1} dt \quad (2.12c)$$

On définit la quantité $C_{q_1,q_2,q_3}^{n_1,n_2,n_3}(l)$ comme

$$(q - q_1)^{n_1} (q - q_2)^{n_2} (q - q_3)^{n_3} = \sum_{l=0}^{n_1+n_2+n_3} C_{q_1,q_2,q_3}^{n_1,n_2,n_3}(l) q^l \quad (2.13)$$

Avec toutes ces notations, on a

$$I_\gamma(q) = \sum_{l=0}^{n_{q_i}+n_{q_j}+\gamma} C_{q_i-q_p, q_j-q_p, q_0-q_p}^{n_{q_i}, n_{q_j}, \gamma} \tilde{I}_{Gauss}^{l, \alpha_i+\alpha_j, q_0-q_p}(q) \quad (2.14a)$$

$$+ (-1)^{n_{q_i}+n_{q_j}} \sum_{l=0}^{n_{q_i}+n_{q_j}+\gamma} C_{q_p-q_i, q_p-q_j, q_0+q_p}^{n_{q_i}, n_{q_j}, \gamma} \tilde{I}_{Gauss}^{l, \alpha_i+\alpha_j, q_0+q_p}(q)$$

$$I_0(q) = \sum_{l=0}^{n_{q_i}+n_{q_j}} C_{0, q_i-q_p, q_j-q_p}^{0, n_{q_i}, n_{q_j}} I_{Gauss}^{l, \alpha_i+\alpha_j}(q) \quad (2.14b)$$

ce qui détermine l'intégrale I recherchée.

Potentiel additionnel en coordonnées sphériques

On peut aussi considérer un potentiel $V_{add}^S(r)$ de la forme

$$V_{add}^S(r) = \begin{cases} (r - r_0)^\gamma & \text{pour } r \geq r_0 \\ 0 & \text{pour } r < r_0 \end{cases} \quad (2.15)$$

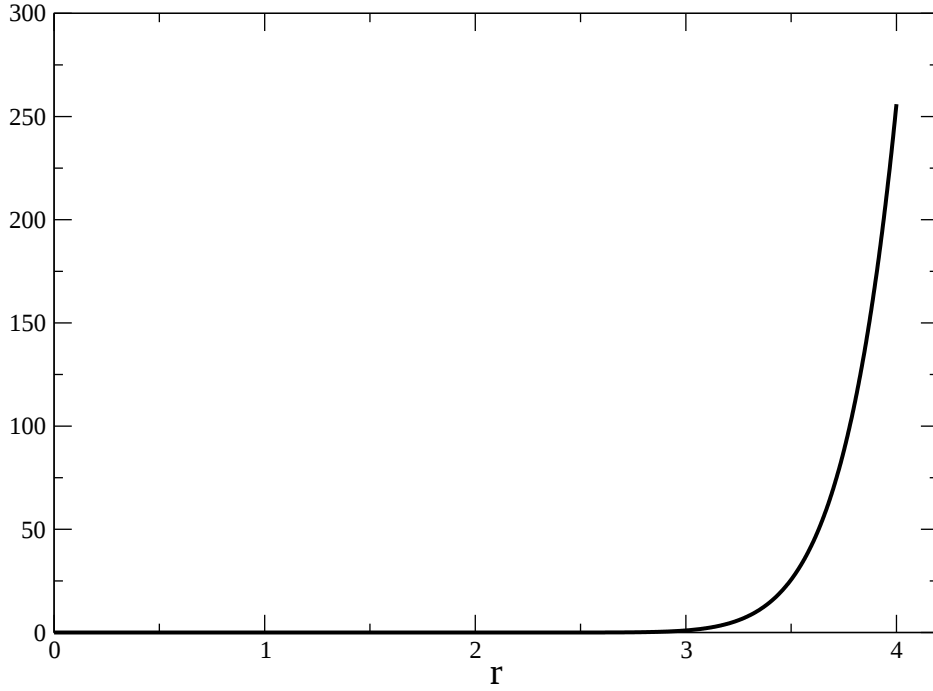
On s'intéresse tout d'abord à l'intégrale I_0 définie par

$$I_0 = \langle \chi_i^0 | V_{add}^S(r) | \chi_j^0 \rangle = \sum_{p=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{\gamma-p} (-r_0)^{\gamma-p} I_0^p \quad (2.16a)$$

$$\chi_i^0(\mathbf{r}) = e^{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2} \quad (2.16b)$$

$$\chi_j^0(\mathbf{r}) = e^{-\alpha_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)^2} \quad (2.16c)$$

$$I_0^p = \iiint e^{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2} r^p e^{-\alpha_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)^2} r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi \quad (2.16d)$$

FIG. 2.2 – Fonction $V_{add}^S(r)$ pour $r_0 = 2$ et $\gamma = 8$

i.e. un élément du potentiel $V_{add}^S(r)$ entre deux fonctions de base avec $l = 0$. En utilisant (2.9a) et en définissant $s = \alpha_i + \alpha_j$, (2.16d) devient

$$I_0^p = E_{ij} \iiint r^{2+p} e^{-s(\mathbf{r}-\mathbf{r}_p)^2} \sin(\theta) \, d\mathbf{r} \, d\theta \, d\phi \quad (2.17)$$

On choisit maintenant le système de coordonnées tel que le vecteur $\mathbf{r}_p$ soit sur l'axe z . Avec cette condition on a

$$e^{-s(\mathbf{r}-\mathbf{r}_p)^2} = e^{-sr^2} e^{-sr_p^2} e^{2s\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}_p} = e^{-sr^2} e^{-sr_p^2} e^{2srr_p \cos(\theta)} \quad (2.18)$$

On porte cette expression dans (2.17). L'intégration sur ϕ donne un facteur 2π . On obtient après le changement de variable $u = \cos(\theta)$

$$\begin{aligned} I_0^p &= 2\pi E_{ij} e^{-sr_p^2} \int_{r=r_0}^{\infty} \int_{u=-1}^1 r^{2+p} e^{-sr^2} e^{2srr_p u} \, dr \, du \\ &= 2\pi E_{ij} e^{-sr_p^2} \int_{r=r_0}^{\infty} r^{2+p} e^{-sr^2} \left[\int_{u=-1}^1 e^{2srr_p u} \, du \right] \, dr \\ &= \frac{\pi E_{ij}}{sr_p} e^{-sr_p^2} \int_{r=r_0}^{\infty} r^{1+p} e^{-sr^2} (e^{2srr_p} - e^{-2srr_p}) \, dr \\ &= \frac{\pi E_{ij}}{sr_p} \left[\int_{r=r_0}^{\infty} r^{1+p} e^{-s(r-r_p)^2} \, dr - \int_{r=r_0}^{\infty} r^{1+p} e^{-s(r+r_p)^2} \, dr \right] \end{aligned} \quad (2.19)$$

On fait le changement de variable $w = r - r_p$ dans la 1^{ère} intégrale et le changement $w = r + r_p$ dans la 2^{ème} pour obtenir

$$I_0^p = \frac{\pi E_{ij}}{s r_p} \left[\int_{w=r_0-r_p}^{\infty} (w + r_p)^{1+p} e^{-sw^2} dw - \int_{w=r_0+r_p}^{\infty} (w - r_p)^{1+p} e^{-sw^2} dw \right] \quad (2.20)$$

On applique ensuite la règle du binôme de Newton pour finalement obtenir

$$\begin{aligned} I_0^p &= \frac{\pi E_{ij}}{s r_p} \left[\sum_{k=0}^{1+p} \binom{1+p}{1+p-k} r_p^{1+p-k} \int_{w=r_0-r_p}^{\infty} w^k e^{-sw^2} dw \right. \\ &\quad \left. - \sum_{k=0}^{1+p} \binom{1+p}{1+p-k} (-r_p)^{1+p-k} \int_{w=r_0+r_p}^{\infty} w^k e^{-sw^2} dw \right] \\ &= \frac{\pi E_{ij}}{s} \sum_{k=0}^{1+p} \binom{1+p}{1+p-k} r_p^{p-k} \left[\int_{w=r_0-r_p}^{\infty} w^k e^{-sw^2} dw + (-1)^{p-k} \int_{w=r_0+r_p}^{\infty} w^k e^{-sw^2} dw \right] \\ &= \frac{\pi E_{ij}}{s} \sum_{k=0}^{1+p} \binom{1+p}{1+p-k} r_p^{p-k} [I_1 + (-1)^{p-k} I_2] \end{aligned} \quad (2.21)$$

et chacune des intégrales I_1 et I_2 peut être exprimées grâce à la fonction Gamma incomplète (équation (2.12c)) ce qui détermine finalement I_0^p et donc I_0 par l'équation (2.16a).

L'idée maintenant est de dire que l'élément $I = \langle \chi_i | V_{add}^S(r) | \chi_j \rangle$ qui nous intéresse entre deux fonctions de base avec l quelconque, est proportionnel aux dérivées successives de I_0 par rapport aux coordonnées des centres des deux fonctions de base

$$\begin{aligned} \chi_i(x, y, z) &= (x - x_i)^{n_{x_i}} (y - y_i)^{n_{y_i}} (z - z_i)^{n_{z_i}} e^{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2} \\ \chi_j(x, y, z) &= (x - x_j)^{n_{x_j}} (y - y_j)^{n_{y_j}} (z - z_j)^{n_{z_j}} e^{-\alpha_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)^2} \\ I &= \langle \chi_i | V_{add}^S(r) | \chi_j \rangle \propto \frac{\partial^{n_{x_i}}}{\partial x_i^{n_{x_i}}} \frac{\partial^{n_{y_i}}}{\partial y_i^{n_{y_i}}} \frac{\partial^{n_{z_i}}}{\partial z_i^{n_{z_i}}} \frac{\partial^{n_{x_j}}}{\partial x_j^{n_{x_j}}} \frac{\partial^{n_{y_j}}}{\partial y_j^{n_{y_j}}} \frac{\partial^{n_{z_j}}}{\partial z_j^{n_{z_j}}} [I_0] \end{aligned} \quad (2.22)$$

Par exemple, on a

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[e^{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2} \right] = 2\alpha_i(x - x_i) e^{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2} \quad (2.23a)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \left[e^{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2} \right] = 2\alpha_i (2\alpha_i(x - x_i)^2 - 1) e^{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2} \quad (2.23b)$$

⋮

On voit que la dérivée $n^{\text{ième}}$ de $\chi^0(\mathbf{r})$ par rapport à x_i fait apparaître un terme $(x - x_i)^n$ de même pour toutes les autres coordonnées. Dans la pratique, on utilise l'équation (2.9b)

et on fait la transformation

$$\frac{\partial^{n_{x_i}}}{\partial x_i^{n_{x_i}}} \frac{\partial^{n_{y_i}}}{\partial y_i^{n_{y_i}}} \frac{\partial^{n_{z_i}}}{\partial z_i^{n_{z_i}}} \frac{\partial^{n_{x_j}}}{\partial x_j^{n_{x_j}}} \frac{\partial^{n_{y_j}}}{\partial y_j^{n_{y_j}}} \frac{\partial^{n_{z_j}}}{\partial z_j^{n_{z_j}}} [I_0] \propto \sum_{i=0}^{s_n} \frac{\partial^i}{\partial r_p^i} [I_0] \quad (2.24)$$

$$s_n = n_{x_i} + n_{y_i} + n_{z_i} + n_{x_j} + n_{y_j} + n_{z_j}$$

car la dérivation par rapport à r_p est directement applicable à I_0 .

Une fois ces potentiels additionnels calculés, on effectue un calcul cœur gelé avec le potentiel $\underline{O} = \underline{F} + \mathcal{A} \underline{V}_{add}$ où $\underline{F}$ est le potentiel Fock de l'équation (2.4a) en faisant varier la constante $\mathcal{A}$ jusqu'à obtenir une orbitale φ_{FRC} à l'énergie souhaitée.

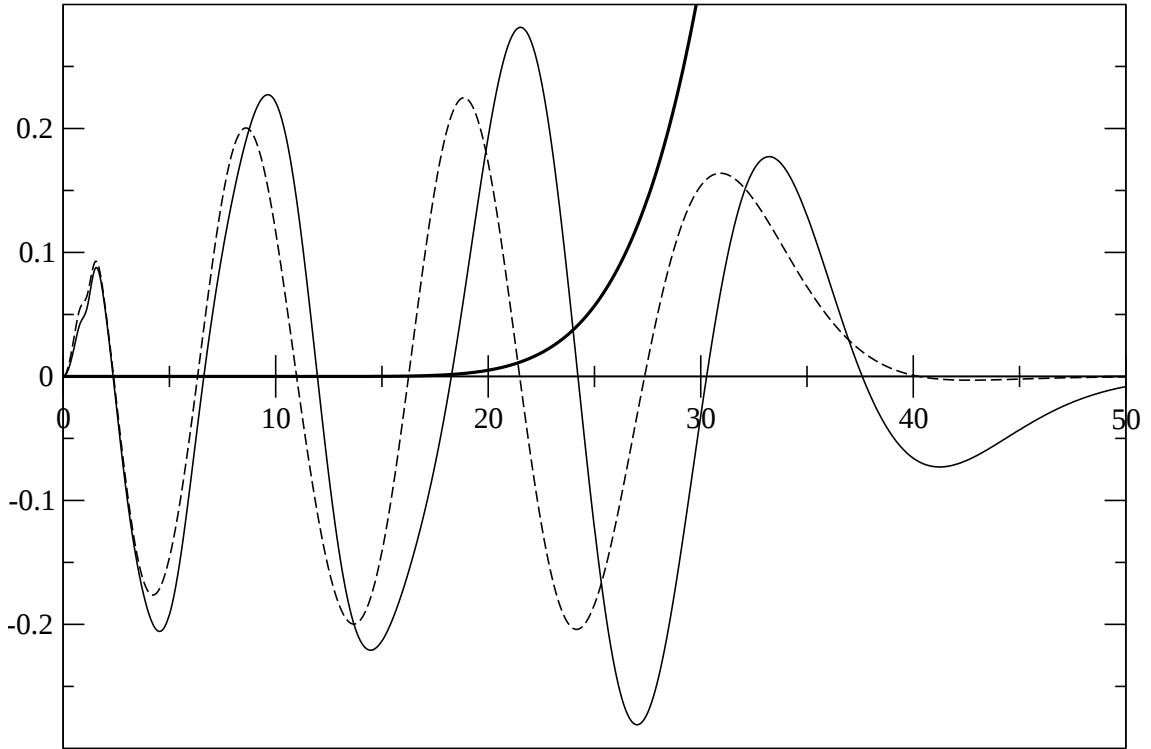


FIG. 2.3 – Application d'un potentiel additionnel sur une solution cœur gelé. (—) : une solution à $\epsilon = 0.07645$ a.u. (- - -) : la même solution modifiée par un potentiel additionnel maintenant à $\epsilon = 0.1171$ a.u. (—) : le potentiel additionnel $\mathcal{A} \underline{V}_{add}^C$ avec $\mathcal{A} = 5.10^{-9}$, $r_0 = 10$ et $\gamma = 6$

Chacun des deux potentiels additionnels V_{add}^C et V_{add}^S présentent une région de l'espace où ce potentiel est nul

$$V_{add}^C(x, y, z) = 0 \quad \text{si } \mathbf{r} \in \text{parallélépipède } \mathcal{P} \text{ de cotés } (2x_0 \times 2y_0 \times 2z_0) \quad (2.25a)$$

$$V_{add}^S(x, y, z) = 0 \quad \text{si } \mathbf{r} \in \text{sphère } \mathcal{S} \text{ de rayon } r_0 \quad (2.25b)$$

On peut donc dire que à l'intérieur de $\mathcal{P}$ ou $\mathcal{S}$, l'orbitale modifiée par le potentiel additionnel est localement correcte.

2.1.3 Décomposition en ondes partielles

Comme on peut le voir dans les équations (1.4) ou (1.15), on a maintenant besoin de faire la décomposition en ondes partielles de l'orbitale φ_{FRC} obtenue. L'utilisation de fonctions de base Gaussiennes cartésiennes rend cette décomposition particulièrement simple pour le cas du formalisme sphérique.

Ondes partielles sphériques

On a donc la décomposition en ondes partielles suivante

$$\varphi_{FRC}(x, y, z) = r^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.26)$$

Pour les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$, on utilise la convention de phase suivante³⁰

$$Y_{l-l}(\theta, \phi) = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \sin^l(\theta) e^{-il\phi} \quad (2.27a)$$

$$Y_{l-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (2.27b)$$

Ces harmoniques sphériques forment un ensemble orthogonal

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.28)$$

Habituellement, cette décomposition est faite en prenant le centre de charge de la molécule comme origine du système de coordonnées car on peut raisonnablement penser qu'un état de Rydberg ou du continu ressent l'influence de la charge nette de la molécule. On se souvient que l'orbitale $\varphi_{FRC}(x, y, z)$ se développe sur les fonctions de bases (eq. (2.3)) et on utilise la procédure décrite dans la référence³¹. On peut brièvement résumer cette procédure par l'équation suivante

$$e^{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2} = 4\pi e^{-\alpha_i(r^2+r_i^2)} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i_l(2\alpha_i r r_i) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{r}_i}) \quad (2.29)$$

$i_l(2\alpha_i r r_i)$ est une fonction de Bessel sphérique modifiée, $\Omega_{\mathbf{r}}$ contient les angles polaires du vecteur $\mathbf{r}$ et $\Omega_{\mathbf{r}_i}$ les angles polaires du vecteur $\mathbf{r}_i$ (voir la section 4.3 pour plus de détails).

A noter que dans la pratique, la fonction $\varphi_{FRC}(x, y, z)$ est une fonction réelle; on la

développe donc plutôt sur des harmoniques sphériques réelles $\mathfrak{Y}_{lm}(\theta, \phi)$ définies par

$$\mathfrak{Y}_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi) \quad m = 0 \quad (2.30a)$$

$$\mathfrak{Y}_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{lm}(\theta, \phi) + Y_{l-m}(\theta, \phi)) \quad m > 0 \text{ pair} \quad (2.30b)$$

$$\mathfrak{Y}_{lm}(\theta, \phi) = \frac{-1}{\sqrt{2}} (Y_{lm}(\theta, \phi) - Y_{l-m}(\theta, \phi)) \quad m > 0 \text{ impair} \quad (2.30c)$$

$$\mathfrak{Y}_{lm}(\theta, \phi) = \frac{-i}{\sqrt{2}} (Y_{l-m}(\theta, \phi) - Y_{lm}(\theta, \phi)) \quad m < 0 \text{ pair} \quad (2.30d)$$

$$\mathfrak{Y}_{lm}(\theta, \phi) = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{l-m}(\theta, \phi) + Y_{lm}(\theta, \phi)) \quad m < 0 \text{ impair} \quad (2.30e)$$

Les $\mathfrak{Y}_{lm}(\theta, \phi)$ sont proportionnelles à $\cos(\phi)$ pour $m > 0$ et à $\sin(\phi)$ pour $m < 0$.

Ondes partielles elliptiques

On veut la décomposition suivante

$$\varphi_{FRC}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \sum_{\tilde{l}=0}^{\infty} \sum_{\lambda=-\tilde{l}}^{+\tilde{l}} \tilde{X}_{\tilde{l}\lambda}(\xi) \tilde{Y}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi) \quad (2.31)$$

où les harmoniques elliptiques $\tilde{Y}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi)$ sont définies par (1.70b). En formalisme elliptique, on ne peut pas utiliser une procédure directe similaire à l'équation (2.29). On doit utiliser la relation de projection explicite

$$\tilde{X}_{\tilde{l}\lambda}(\xi) = \int_{\eta=-1}^{+1} \int_{\phi=0}^{2\pi} \varphi_{FRC}(x, y, z) \tilde{Y}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi) d\eta d\phi \quad (2.32)$$

Chaque harmonique elliptique est séparable en une fonction de η et une fonction de ϕ , cette dernière étant la même qu'en coordonnées sphériques

$$\tilde{Y}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi) = \zeta_{\tilde{l}}(\eta) \frac{e^{i\lambda\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.33)$$

de sorte que l'intégrale sur ϕ de l'équation (2.32) se réduit à $\delta_{\lambda\lambda'}$ si λ' est la projection sur l'axe inter-nucléaire du moment angulaire $\tilde{l}'$ associé à $\varphi_{FRC}(x, y, z)$. On obtient

$$\tilde{X}_{\tilde{l}\lambda}(\xi) = \delta_{\lambda\lambda'} \int_{\eta=-1}^{+1} \varphi_{FRC}(x, y, z) \tilde{\zeta}_{\tilde{l}}(\eta) d\eta \quad (2.34)$$

Comme pour le cas sphérique, on doit en fait travailler avec des harmoniques elliptiques réelles $\tilde{\mathfrak{Y}}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi)$ qui sont définies par les relations analogues aux équations (2.30). On a

$$\tilde{\mathfrak{Y}}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi) \propto \cos(\phi) \quad \lambda > 0 \quad (2.35a)$$

$$\tilde{\mathfrak{Y}}_{\tilde{l}\lambda}(\eta, \phi) \propto \sin(\phi) \quad \lambda < 0 \quad (2.35b)$$

On définit ϕ_0 tel que la partie en ϕ des $\tilde{\mathfrak{Y}}_{i\lambda}(\eta, \phi)$ soit 1. On a donc $\phi_0 = 0$ si $\lambda > 0$ et $\phi_0 = \pi/2$ si $\lambda < 0$. En utilisant les relations (1.65) donnant la correspondance entre les coordonnées cartésiennes et elliptiques, on calcule les valeurs de $\varphi_{FRC}(x, y, z)$ et $\tilde{\zeta}_i(\eta)$ sur une courbe définie par $\{\xi = \xi_0, \eta = -1 \rightarrow +1, \phi = \phi_0\}$, ξ_0 étant choisi arbitrairement. On effectue l'intégrale (2.34) numériquement pour obtenir la valeur de $\tilde{X}_{i\lambda}(\xi)$ à $\xi = \xi_0$. On réitère cette procédure pour différentes valeurs de ξ_0 pour finalement obtenir la fonction $\tilde{X}_{i\lambda}(\xi)$ recherchée.

Chapitre 3

Résultats

On présente ici quelques résultats obtenus. On s'intéressera en particulier au cas simple de l'atome de Sodium dont l'ion est à couches fermées et pour lequel on introduit en détail les résultats *ab initio* (caractérisation des fonctions de bases, niveaux d'énergie au niveau cœur gelé, etc ...).

On présente ensuite le mélange des l bien connu dans les séries de Rydberg de la molécule NO. Puis, on introduit le mélange de configurations appliqué à la molécule N₂.

Finalement, on introduit le concept de changement de représentation ("Frame Transformation") appliqué à la résolution de la structure vibrationnelle pour le cas de la collision d'un électron sur une molécule N₂.

3.1 L'atome de Sodium Na

La configuration électronique de l'état fondamental de Na est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \mathbf{S}_{1/2}$. L'ion Na⁺ est donc à couches fermées et sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 \mathbf{S}_0$. Comme il a été décrit dans le paragraphe 2.1, on fait un calcul SCF pour obtenir les 5 orbitales occupées de Na⁺; on utilise pour ce faire une base due à Huzinaga^{26,27} consistant de 11 fonctions s et de 8 fonctions p . Les exposants des fonctions s vont de 4069.8921 à 0.02145236 et les exposants des fonctions p vont de 74.423548 à 0.014.

On s'intéressera ici aux séries de Rydberg ns , np et nd . Pour ce faire, cette base pour Na⁺ est complétée par des fonctions s , p et d plus diffuses pour obtenir des états de Rydberg et du continu ayant les symétries désirées.

Le calcul SCF pour Na⁺ nous donne le déterminant

$$\Phi_{\text{Na}^+} = \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_x & \overline{2p_x} & 2p_y & \overline{2p_y} & 2p_z & \overline{2p_z} \end{vmatrix}$$

à une énergie $E_{\text{Na}^+} = -161.6218453099$ a.u.

Les résultats cœur gelé pour les états de Rydberg et du continu sont donnés ci-après.

Base Rydberg				Base Continu			
types	exposants	types	exposants	types	exposants	types	exposants
<i>s</i>	0.0111	<i>p</i>	0.000253	<i>s</i>	0.0161	<i>p</i>	0.00439
<i>s</i>	0.00580	<i>p</i>	0.000200	<i>s</i>	0.0122	<i>p</i>	0.00390
<i>s</i>	0.00332	<i>p</i>	0.000161	<i>s</i>	0.00960	<i>d</i>	1.62
<i>s</i>	0.00203	<i>p</i>	0.000130	<i>s</i>	0.00773	<i>d</i>	0.540
<i>s</i>	0.00132	<i>p</i>	0.000107	<i>s</i>	0.00636	<i>d</i>	0.180
<i>s</i>	0.000888	<i>d</i>	1.62	<i>s</i>	0.00532	<i>d</i>	0.0600
<i>s</i>	0.000622	<i>d</i>	0.540	<i>s</i>	0.00452	<i>d</i>	0.0494
<i>s</i>	0.000448	<i>d</i>	0.180	<i>s</i>	0.00389	<i>d</i>	0.0387
<i>s</i>	0.000331	<i>d</i>	0.0600	<i>s</i>	0.00338	<i>d</i>	0.0292
<i>s</i>	0.000250	<i>d</i>	0.0438	<i>s</i>	0.00296	<i>d</i>	0.0228
<i>s</i>	0.000192	<i>d</i>	0.0276	<i>s</i>	0.00262	<i>d</i>	0.0184
<i>s</i>	0.000150	<i>d</i>	0.0143	<i>p</i>	0.0123	<i>d</i>	0.0151
<i>s</i>	0.000119	<i>d</i>	0.00811	<i>p</i>	0.0107	<i>d</i>	0.0126
<i>s</i>	0.0000954	<i>d</i>	0.00494	<i>p</i>	0.00894	<i>d</i>	0.0107
<i>s</i>	0.0000775	<i>d</i>	0.00318	<i>p</i>	0.00759	<i>d</i>	0.00917
<i>s</i>	0.0000636	<i>d</i>	0.00214	<i>p</i>	0.00652	<i>d</i>	0.00796
<i>p</i>	0.00997	<i>d</i>	0.00149	<i>p</i>	0.00566	<i>d</i>	0.00698
<i>p</i>	0.00568	<i>d</i>	0.00107	<i>p</i>	0.00496	<i>d</i>	0.00616
<i>p</i>	0.00347	<i>d</i>	0.000791				
<i>p</i>	0.00224	<i>d</i>	0.000596				
<i>p</i>	0.00151	<i>d</i>	0.000458				
<i>p</i>	0.00105	<i>d</i>	0.000357				
<i>p</i>	0.000758	<i>d</i>	0.000283				
<i>p</i>	0.000559	<i>d</i>	0.000227				
<i>p</i>	0.000422	<i>d</i>	0.000184				
<i>p</i>	0.000324	<i>d</i>	0.000151				

TAB. 3.1 – Fonctions de base diffuses additionnelles pour le calcul des états de Rydberg et du continu de Na

Etat	$\epsilon = E - E_{\text{Na}^+}$	n^*	Etat	$\epsilon = E - E_{\text{Na}^+}$	n^*	Etat	$\epsilon = E - E_{\text{Na}^+}$	n^*
3s	-0.1818459	1.658	3p	-0.1094186	2.138	3d	-0.0556660	2.997
4s	-0.0701222	2.670	4p	-0.0503116	3.152	4d	-0.0313148	3.996
5s	-0.0370426	3.674	5p	-0.0289267	4.158	5d	-0.0200376	4.995
6s	-0.0228726	4.675	6p	-0.0187798	5.160	6d	-0.0139121	5.995
7s	-0.0155183	5.676	7p	-0.0131718	6.161	7d	-0.0102192	6.995
8s	-0.0112161	6.677	8p	-0.0097477	7.162	8d	-0.0078229	7.995
9s	-0.0084837	7.677	9p	-0.0075041	8.163	9d	-0.0061803	8.995
10s	-0.0066406	8.677	10p	-0.0059546	9.163	10d	-0.0050053	9.995
11s	-0.0053390	9.677	:	:	:	:	:	:
12s	-0.0043856	10.677						
13s	-0.0036666	11.678						
:	:	:						

TAB. 3.2 – s, p et d séries de Rydberg pour l'atome Na au niveau cœur gelé

Etat	$\epsilon = E - E_{\text{Na}^+}$	n^*	Etat	$\epsilon = E - E_{\text{Na}^+}$	n^*	Etat	$\epsilon = E - E_{\text{Na}^+}$	n^*
3s	-0.1888582	1.627	3p	-0.1115611	2.117	3d	-0.0559369	2.989
4s	-0.0715789	2.643	4p	-0.0509395	3.133	4d	-0.0314427	3.987
5s	-0.0375849	3.647	5p	-0.0291975	4.138	5d	-0.0201064	4.986
6s	-0.0231325	4.649	6p	-0.0189202	5.140	6d	-0.0139531	5.986
7s	-0.0156627	5.650	7p	-0.0132538	6.142	7d	-0.0102457	6.985
8s	-0.0113056	6.650	8p	-0.0098001	7.142	8d	-0.0078398	7.986
9s	-0.0085437	7.650	9p	-0.0075402	8.143	9d	-0.0061924	8.985
10s	-0.0066825	8.650	10p	-0.0059798	9.144	10d	-0.0050141	9.986
11s	-0.0053589	9.659	:	:	:	:	:	:
12s	-0.0044048	10.654						
13s	-0.0036680	11.675						
:	:	:						

TAB. 3.3 – s, p et d séries de Rydberg pour l'atome Na d'après la référence³²

Comme il a été mentionné dans le paragraphe 2.1.1, on voit dans le tableau 3.4 que l'on obtient un spectre discret d'états du continu. La MQDT requière d'avoir un ensemble de 3 orbitales $\{\epsilon s, \epsilon p, \epsilon d\}$ dégénérées. Pour ce faire, on utilise le potentiel additionnel $V_{add}^C(x, y, z)$ défini en (2.7) avec les paramètres $x_0 = y_0 = z_0 = 20$ Bohr et $\gamma = 8$. En se rappelant les

Etat	$\epsilon = E - E_{\text{Na}^+}$	$k = \sqrt{2\epsilon}$	Etat	$\epsilon = E - E_{\text{Na}^+}$	k	Etat	$\epsilon = E - E_{\text{Na}^+}$	k
ϵs	0.0131772	0.162	ϵp	0.0219095	0.209	ϵd	0.0054517	0.104
ϵs	0.0348551	0.264	ϵp	0.0588988	0.343	ϵd	0.0363026	0.269
ϵs	0.0644770	0.359	ϵp	0.1169991	0.484	ϵd	0.0789839	0.397
ϵs	0.1060514	0.461	ϵp	0.2878762	0.759	ϵd	0.1375186	0.524
ϵs	0.1671404	0.578	ϵp	0.7162549	1.197	ϵd	0.2177276	0.660
ϵs	0.2789494	0.747	:	:	:	ϵd	0.3296062	0.812
:	:	:				ϵd	0.4839730	0.984
						ϵd	0.6992836	1.183

TAB. 3.4 – Quelques états du continu de Na

Etat	ϵ avec $\mathcal{A} = 0.195622253417969 \cdot 10^{-11}$
ϵs	0.0216603
ϵs	<u>0.0499990</u>
ϵs	0.0830453
ϵs	0.1196481
ϵs	0.1722036
ϵs	0.2760085
:	:
Etat	ϵ avec $\mathcal{A} = 0.774340820312500 \cdot 10^{-11}$
ϵp	0.0152402
ϵp	<u>0.0500007</u>
ϵp	0.0947183
ϵp	0.1375413
ϵp	0.3016117
ϵp	0.9613898
:	:
Etat	ϵ avec $\mathcal{A} = 0.143600273132324 \cdot 10^{-9}$
ϵd	0.0151939
ϵd	<u>0.0499998</u>
ϵd	0.0940687
ϵd	0.1516460
ϵd	0.2304842
ϵd	0.3424131
:	:

TAB. 3.5 – Une procédure itérative est appliquée pour obtenir la valeur de $\mathcal{A}$ telle que l'on ait une orbitale à $\epsilon = 0.05$ a.u.

équations (2.4) et (2.6), on effectue un calcul cœur gelé avec le potentiel $\underline{O}$

$$\underline{O} = \underline{F} + \mathcal{A} V_{add}^C(x, y, z) \quad (3.2a)$$

$$\begin{aligned} (\underline{F})_{rs} = & (\underline{h})_{rs} + 2(1s\ 1s | \varphi_r \varphi_s) + 2(2s\ 2s | \varphi_r \varphi_s) + 2(2p_x\ 2p_x | \varphi_r \varphi_s) \\ & + 2(2p_y\ 2p_y | \varphi_r \varphi_s) + 2(2p_z\ 2p_z | \varphi_r \varphi_s) - (1s\ \varphi_r | 1s\ \varphi_s) \\ & - (2s\ \varphi_r | 2s\ \varphi_s) - (2p_x\ \varphi_r | 2p_x\ \varphi_s) - (2p_y\ \varphi_r | 2p_y\ \varphi_s) \\ & - (2p_z\ \varphi_r | 2p_z\ \varphi_s) \end{aligned} \quad (3.2b)$$

Si l'on veut, par exemple, un ensemble d'orbitales dégénérées à $\epsilon = 0.05$ a.u., on effectue une procédure itérative pour obtenir la constante $\mathcal{A}$ adéquate.

Par la suite, on utilisera les trois orbitales soulignées du tableau 3.5 dans la procédure MQDT. On définit $\epsilon_0 = 0.05$ a.u. et on appelle ces orbitales $\{\epsilon_0s, \epsilon_0p, \epsilon_0d\}$.

Pour le cas d'un atome, il n'y a aucun mélange de l *i.e.* toutes les ondes partielles sont des ondes pures. De plus, les $2l + 1$ composantes pour un moment angulaire l et correspondant à $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ sont dégénérées. Pour éviter tout couplage intempestif entre fonctions de base ayant des l différents, on choisit des fonctions de base ayant $|m| = l$ et on les appelle s, p_x, d_{xy} : en effet, si l'on choisit comme éléments de symétrie les réflexions par les trois plans (xy) , (xz) et (yz) , on ne peut pas distinguer les fonctions avec $l = 0, m = 0$ et $l = 2, m = 0$. En particulier, les fonctions p_x ont $m = 1$ et les fonctions d_{xy} ont $m = -2$.

Pour conserver la symétrie de l'atome, on utilise ici une décomposition en ondes partielles en formalisme sphérique. En se rappelant des équations (2.30), l'équation (2.26) devient ici

$$\varphi_s(x, y, z) = r^{-1} R_s(r) \mathfrak{Y}_{00}(\theta, \phi) \quad (3.3a)$$

$$\varphi_{p_x}(x, y, z) = r^{-1} R_{p_x}(r) \mathfrak{Y}_{11}(\theta, \phi) \quad (3.3b)$$

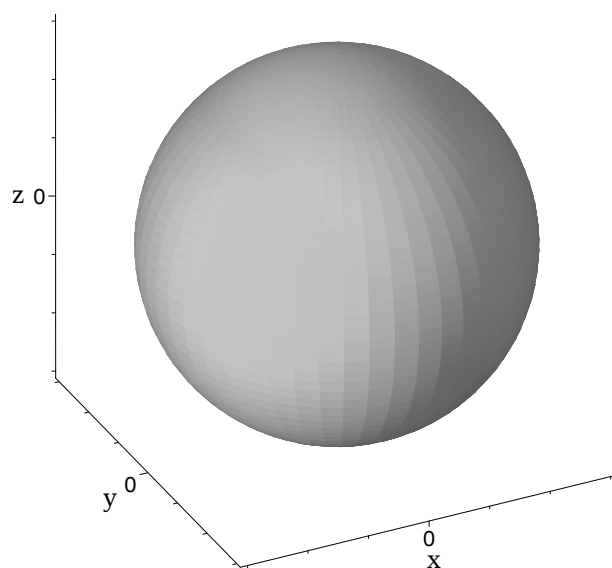
$$\varphi_{d_{xy}}(x, y, z) = r^{-1} R_{d_{xy}}(r) \mathfrak{Y}_{2-2}(\theta, \phi) \quad (3.3c)$$

On choisit une valeur r_0 de r définissant la sphère à l'intérieur de laquelle le potentiel ressenti par l'électron de Rydberg est très différent de $-\frac{1}{r}$. Il semble raisonnable de prendre par exemple $r_0 \approx 10$ Bohr. On doit maintenant déterminer les matrices $\underline{A}$ et $\underline{B}$ définies par les équations (1.12) et (1.19). Ces deux matrices sont de dimension (3×3) et diagonales (pas de mélange de l). On a

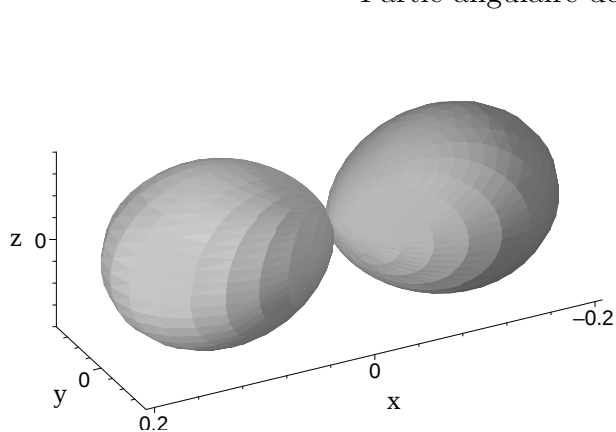
$$(\underline{A})_{11} = \frac{W(R_s(r), g_{\epsilon_0 0}(r))}{W(f_{\epsilon_0 0}(r), g_{\epsilon_0 0}(r))} \Big|_{r=r_0} \quad (\underline{B})_{11} = \frac{W(R_s(r), f_{\epsilon_0 0}(r))}{W(f_{\epsilon_0 0}(r), g_{\epsilon_0 0}(r))} \Big|_{r=r_0} \quad (3.4a)$$

$$(\underline{A})_{22} = \frac{W(R_{p_x}(r), g_{\epsilon_0 1}(r))}{W(f_{\epsilon_0 1}(r), g_{\epsilon_0 1}(r))} \Big|_{r=r_0} \quad (\underline{B})_{22} = \frac{W(R_{p_x}(r), f_{\epsilon_0 1}(r))}{W(f_{\epsilon_0 1}(r), g_{\epsilon_0 1}(r))} \Big|_{r=r_0} \quad (3.4b)$$

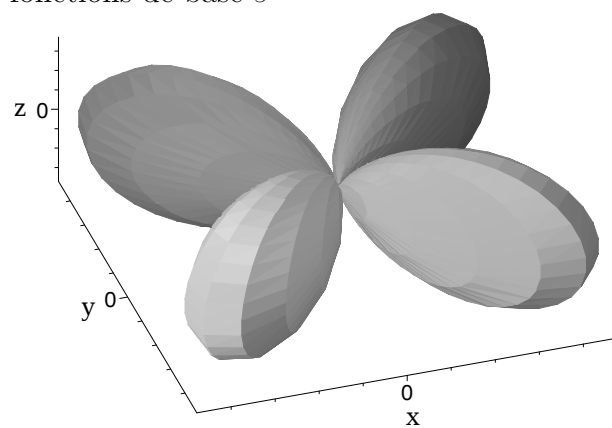
$$(\underline{A})_{33} = \frac{W(R_{d_{xy}}(r), g_{\epsilon_0 2}(r))}{W(f_{\epsilon_0 2}(r), g_{\epsilon_0 2}(r))} \Big|_{r=r_0} \quad (\underline{B})_{33} = \frac{W(R_{d_{xy}}(r), f_{\epsilon_0 2}(r))}{W(f_{\epsilon_0 2}(r), g_{\epsilon_0 2}(r))} \Big|_{r=r_0} \quad (3.4c)$$



Partie angulaire des fonctions de base s



Partie angulaire des fonctions de base p_x



Partie angulaire des fonctions de base d_{xy}

TAB. 3.6 – Parties angulaires des fonctions de base s , p_x et d_{xy}

La matrice de réaction $\underline{K}$ est ici simplement

$$\underline{K} = \underline{B} \underline{A}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{(\underline{B})_{11}}{(\underline{A})_{11}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{(\underline{B})_{22}}{(\underline{A})_{22}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{(\underline{B})_{33}}{(\underline{A})_{33}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tan(\pi\nu_s) & 0 & 0 \\ 0 & \tan(\pi\nu_p) & 0 \\ 0 & 0 & \tan(\pi\nu_d) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Autre méthode de raccordement

La méthode de raccordement décrite par les équations (3.4) entre les fonctions d'ondes en zone interne et leur comportement asymptotique en terme de fonctions de Coulomb en zone externe est la méthode usuelle utilisée en MQDT. Si les fonctions de Coulomb sont correctement calculées et normalisées, on a

$$W(f_{el}(r), g_{el}(r)) = \frac{1}{\pi} \quad \forall r \quad (3.6)$$

De plus, on suppose que pour $r > r_0$, le potentiel ressenti par l'électron de Rydberg est exactement $-\frac{Z}{r}$ de façon à ce que la fonction radiale de l'électron soit une combinaison linéaire de $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$. Si c'est la cas, on a

$$\left. \begin{array}{l} W(R(r), f_{el}(r)) \\ W(R(r), g_{el}(r)) \end{array} \right\} \text{ sont constants et } \neq 0 \quad \forall r > r_0 \quad (3.7)$$

Dans la pratique, il peut se passer que les deux wronskiens de l'équation (3.7) présentent un comportement plus ou moins oscillatoire autour d'une valeur constante. Plutôt que de raccorder les fonctions exactement à $r = r_0$, on préfère alors utiliser une procédure intégrale brièvement décrite dans la référence³³ qui s'étend sur un intervalle $r_{min} < r < r_{max}$. r_{min} est choisi hors du cœur ionique et r_{max} est choisi telle que le potentiel additionnel doit être nul en r_{max} *i.e.* $r_{max} = \min(x_0, y_0, z_0)$ pour $V_{add}^C(x, y, z)$ défini en (2.7) et $r_{max} = r_0$ pour $V_{add}^S(r)$ défini en (2.15) (ne pas confondre le paramètre r_0 de l'équation (2.15) avec celui des équations (3.4)).

Cette procédure est décrite par

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} (R(r) - (A f_{el}(r) - B g_{el}(r)))^2 dr = \min \quad (3.8)$$

i.e. on cherche A et B qui minimisent l'intégrale de (3.8). Pour alléger les notations, on pose pour deux fonctions h_1 et h_2 de r , $I(h_1, h_2) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} h_1(r) h_2(r) dr$. On obtient

$$A = \frac{I(R, f_{el})I(g_{el}, g_{el}) - I(R, g_{el})I(f_{el}, g_{el})}{I(f_{el}, f_{el})I(g_{el}, g_{el}) - I(f_{el}, g_{el})I(f_{el}, g_{el})} \quad (3.9a)$$

$$B = \frac{I(R, f_{el})I(f_{el}, g_{el}) - I(R, g_{el})I(f_{el}, f_{el})}{I(f_{el}, f_{el})I(g_{el}, g_{el}) - I(f_{el}, g_{el})I(f_{el}, g_{el})} \quad (3.9b)$$

On obtient les déphasages propres suivants.

Energie ϵ (a.u.)	ν_s	ν_p	ν_d
0.00	1.319589	-0.16243	0.005334
0.01	1.321636	-0.1646	0.004611
0.02	1.31997	-0.162049	0.006589
0.03	1.318351	-0.16927	0.009218
0.05	1.315659	-0.181935	0.009771
0.10	1.31404	-0.184934	0.010883

TAB. 3.7 – Défauts quantiques pour l'atome Na dans le continu

On présente ces résultats sous forme d'Edlén plot⁷ qui décrivent le défaut quantique ν en fonction de l'énergie ϵ de l'électron excité. Le cœur Na^+ contient des orbitales de symétries s et p et l'orbitale de l'électron de Rydberg additionnel doit être orthogonale aux orbitales du cœur. On appelle donc les séries de Rydberg s et p , des séries pénétrantes et la série d est une série non pénétrante. Le caractère pénétrant ou non pénétrant d'une série de Rydberg se manifeste par des pentes différentes dans l'Edlén plot. On a ici

$$\begin{aligned} \frac{d\nu(\epsilon)}{d\epsilon} &< 0 \quad \text{pour les séries pénétrantes } s \text{ et } p \\ \frac{d\nu(\epsilon)}{d\epsilon} &> 0 \quad \text{pour la série non pénétrante } d \end{aligned}$$

On voit sur l'Edlén plot que la notion de déphasage $\delta = \pi\nu$ dans le continu est bien la continuation analytique du défaut quantique pour les états liés.

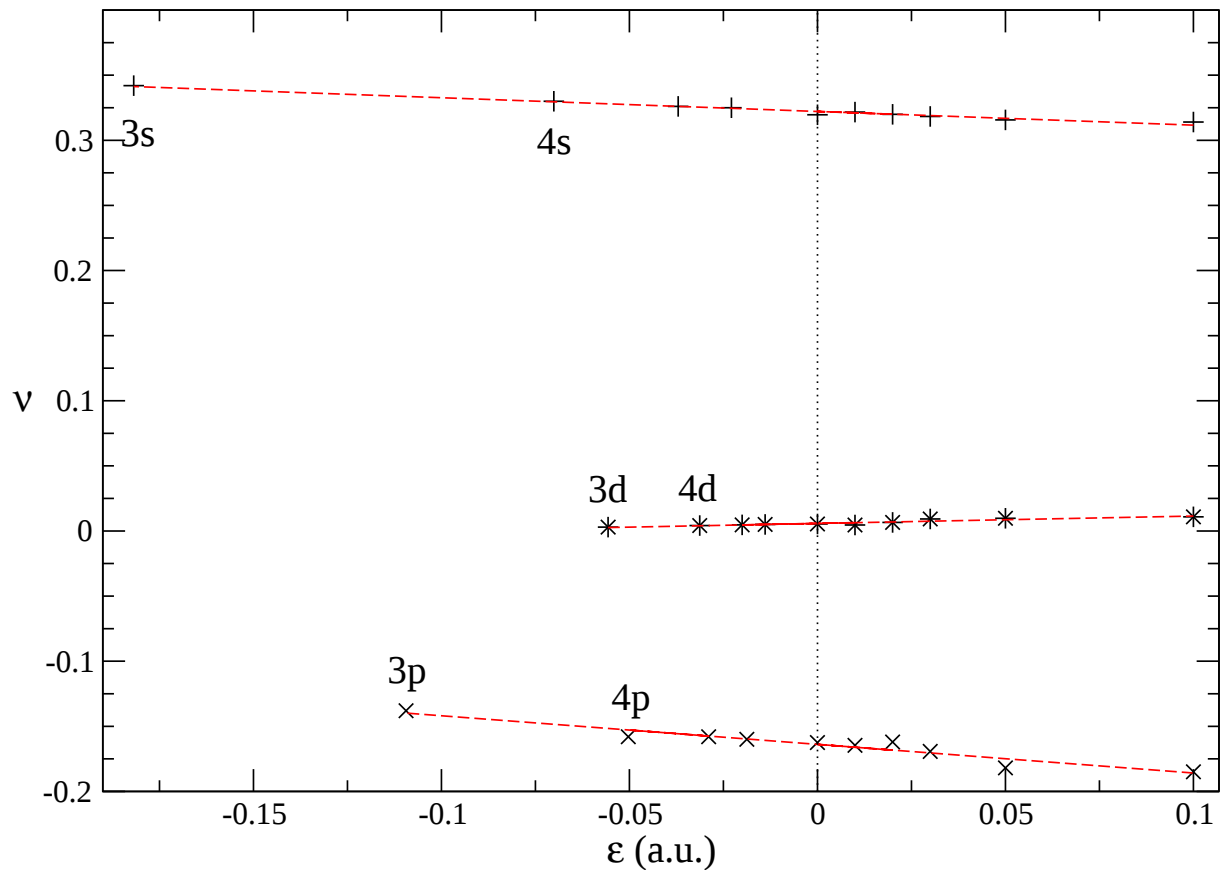


FIG. 3.1 – Edlén plot pour l'atome Na. (+) : série s (modulo 1). ($\times$) : série p . ($*$) : série d .

3.2 La molécule NO

L'état fondamental de NO est un état ${}^2\Pi$ de configuration

$$NO\ X\ {}^2\Pi : 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi \quad (3.10)$$

L'état fondamental de l'ion NO^+ est donc un système à couches fermées de symétrie ${}^1\Sigma^+$. On ne considère ici que l'état fondamental de NO^+ . Les calculs sont effectués à la distance d'équilibre inter-nucléaire de NO^+ $R_e(NO^+) = 2.009$ a.u. Au niveau SCF, les énergies totales pour l'état fondamental de NO et NO^+ obtenue avec une base standard aug-cc-pVQZ sont

$$E_{XNO} = -129.2938319 \text{ a.u.} \quad (3.11a)$$

$$E_{XNO^+} = -128.9755427 \text{ a.u.} \quad (3.11b)$$

On s'intéresse ici aux états de Rydberg de symétrie ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Pi$, ${}^2\Delta$ et ${}^2\Phi$ ayant un moment angulaire $\tilde{l} \leq 3$. La base aug-cc-pVQZ est additionnée de fonctions plus diffuses pour décrire des états de Rydberg ou du continu^{28,29}. On désigne par ' l ' une voie non pure dont le moment angulaire est principalement l dans la décomposition en ondes partielles.

3.2.1 La symétrie σ

La figure 3.2 montre les défauts quantiques et les déphasages des séries de Rydberg n' l ' σ de NO. Pour les énergies ϵ négatives, les défauts quantiques ν sont définis comme

$$\nu = n - (-2\epsilon)^{-1/2} = n - n^* \quad (3.12)$$

Pour les énergies ϵ positives, les déphasages $\delta = \pi\nu$ sont définis tels que chaque onde partielle $R_{nl}(r)$ est définie comme étant

$$R_{nl}(r) = \cos(\delta)f_{el}(r) - \sin(\delta)g_{el}(r) \quad (3.13a)$$

$$R_{nl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr - l\frac{\pi}{2} + \frac{1}{k} \ln(2kr) + \delta_l + \pi\nu) \quad (3.13b)$$

où δ_l est le déphasage dû au potentiel Coulombien et $k = \sqrt{2\epsilon}$ (l'équation (3.13a) reste valable pour $\epsilon < 0$).

Pour les énergies négatives, les abscisses des points représentent la position des états liés donnée par le calcul cœur gelé. On rappelle la condition d'existence des états liés du formalisme MQDT (Section 1.1.3)

$$\det \left[\underline{\mathbf{K}} + \tan(\pi n^*) \right] \equiv \det \left[\underline{\mathbf{S}} - e^{2i\pi n^*} \right] = 0 \quad (3.14)$$

où $\underline{\mathbf{K}}$ et $\underline{\mathbf{S}}$ sont respectivement les matrices de réaction et de diffusion. La position des états liés obtenue en utilisant l'équation (3.14) est en accord avec les calculs cœur gelé à quelques nombres d'onde près et n'est pas donnée sur la figure 3.2.

Le mélange bien connu des états $n's'\sigma$ et $(n-1)'d'\sigma$ ³⁴ est donné par la matrice $\underline{E}$ des vecteurs propres de $\underline{K}$ ou $\underline{S}$. Pour $\epsilon = 0.0142$ a.u., on a

$$\underline{E} = \begin{pmatrix} 0.7439 & -0.0481 & -0.6661 & -0.0243 \\ 0.0999 & 0.9941 & 0.0395 & 0.0117 \\ 0.6607 & -0.0961 & 0.7444 & 0.0117 \\ 0.0092 & -0.0117 & -0.0254 & 0.9996 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

où la 1^{ière} colonne de $\underline{E}$ donne la décomposition de $n's'\sigma$ sur $\{s\sigma, p\sigma, d\sigma, f\sigma\}$.

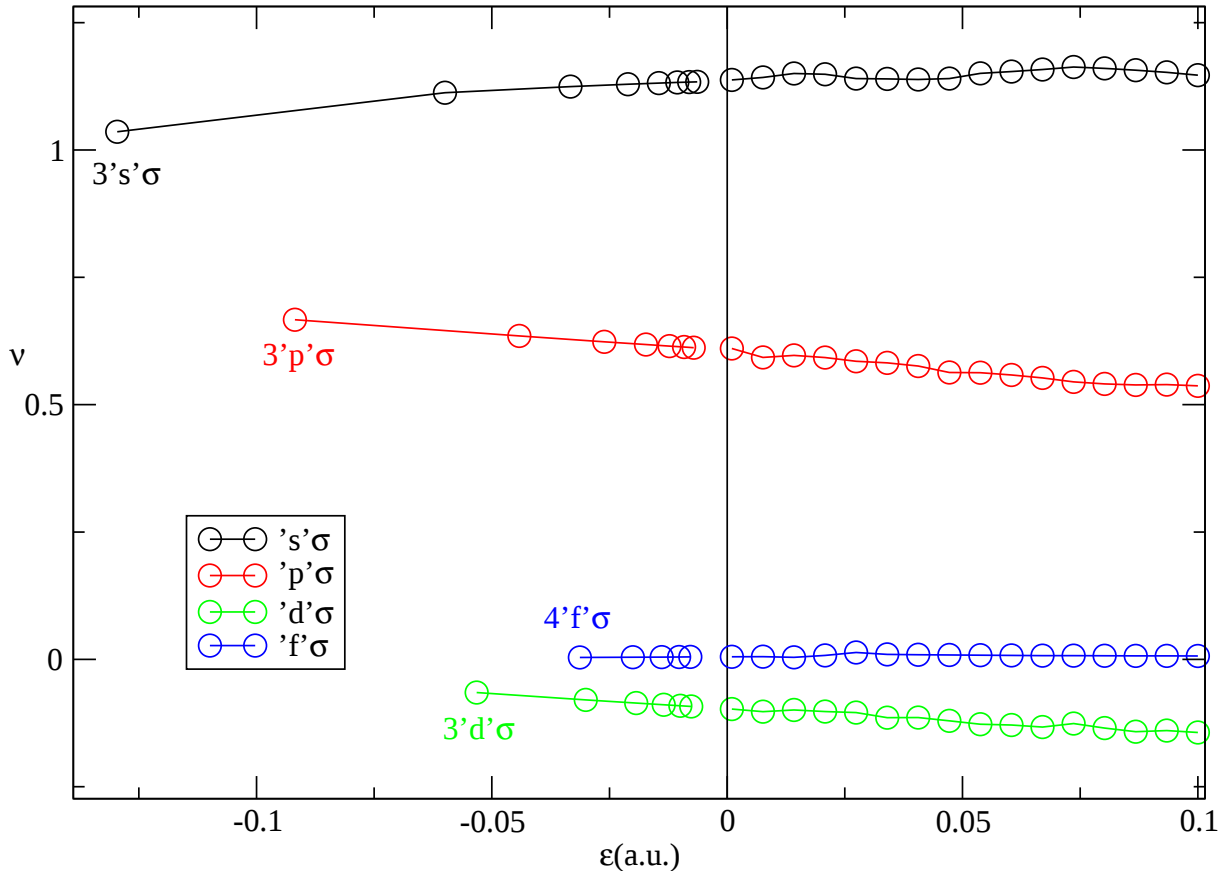


FIG. 3.2 – Défauts quantiques et déphasages des séries $n'l'\sigma$ de NO

On voit dans l'équation (3.15) que l'on a

$$|n's'\sigma\rangle \approx C_1|ns\sigma\rangle + C_2|(n-1)d\sigma\rangle = \cos\theta|ns\sigma\rangle + \sin\theta|(n-1)d\sigma\rangle \quad (3.16a)$$

$$|(n-1)'d'\sigma\rangle \approx -C_2|ns\sigma\rangle + C_1|(n-1)d\sigma\rangle = -\sin\theta|ns\sigma\rangle + \cos\theta|(n-1)d\sigma\rangle \quad (3.16b)$$

où θ est appelé angle de mélange. On voit sur la figure 3.2 que l'état $3's'\sigma$ est en dehors du comportement linéaire des autres états $n's'\sigma$ avec $n > 3$ car il devrait être couplé avec l'état $2'd'\sigma$ qui n'existe pas. Ce mélange des états $'s'\sigma$ avec $'d'\sigma$ est aussi responsable des intensités relatives pour les transitions $X\text{ NO} \leftarrow n's'\sigma$ et $X\text{ NO} \leftarrow n'd'\sigma$.

3.2.2 La symétrie π

La figure 3.3 montre les défauts quantiques et les déphasages des séries $n'l'\pi$. Comme pour les séries précédentes de symétrie $^2\Sigma^+$, les positions des états liés pour $\epsilon < 0$ sont le résultat du calcul cœur gelé. Sur la figure est aussi indiquée la position de l'orbitale $2'p'\pi$ qui est en fait la dernière orbitale de l'état fondamental de NO. Sur la figure, le défaut quantique associé à cette orbitale est en dehors de la droite décrite par les autres membres de la série $n'p'\pi$ car cette orbitale ne correspond pas à un état de Rydberg.

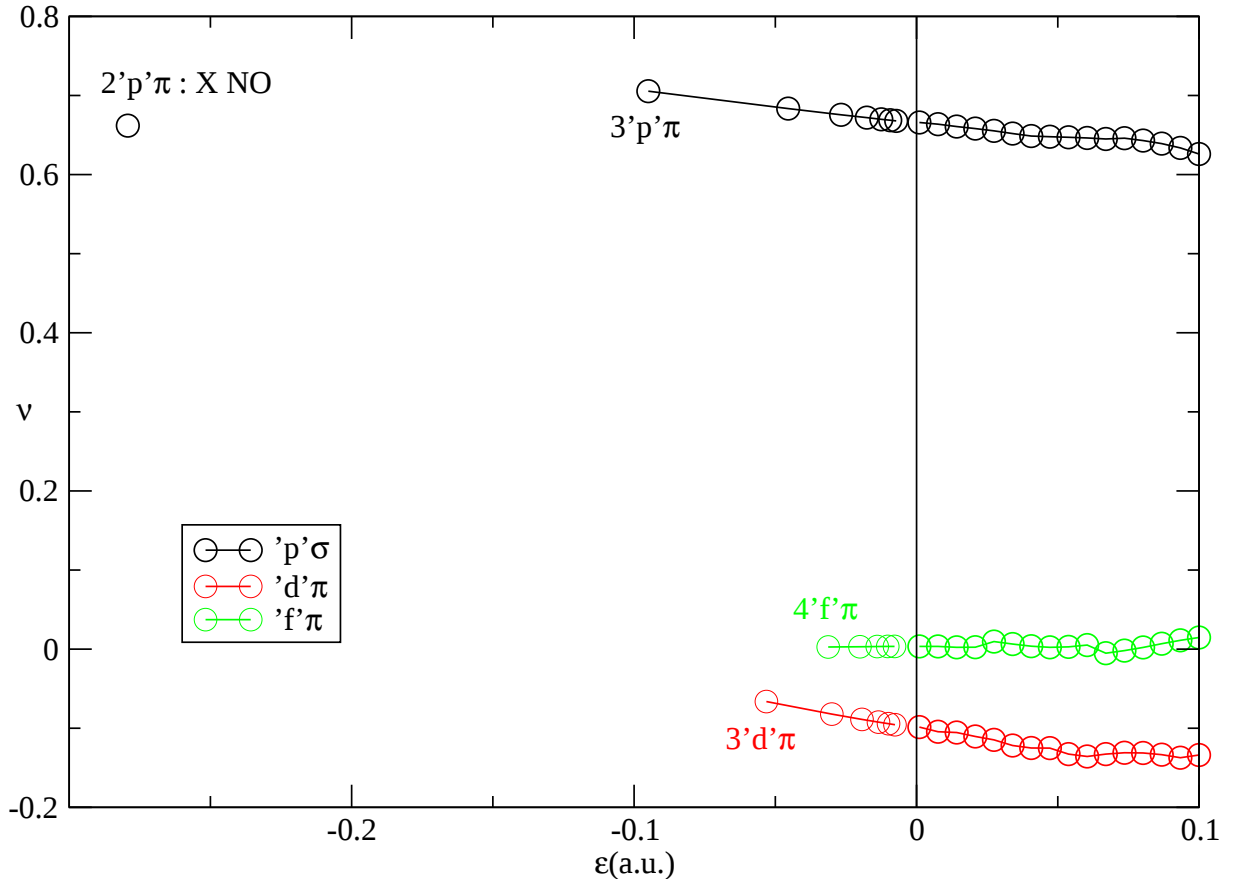


FIG. 3.3 – Défauts quantiques et déphasages des séries $n'l'\pi$ de NO

Cette orbitale correspond à la combinaison linéaire anti-liante des deux orbitales atomiques $2p$ de N et O :

$$2'p'\pi \approx C_1 2p(N) - C_2 2p(O) \quad (3.17)$$

avec C_1 et C_2 positifs. La figure 3.4 montre les contours de cette orbitale dans le plan (xz) avec l'atome d'oxygène à $z = -1.1876 a_0$ et l'atome d'azote à $z = 0.8214 a_0$. Avec ces coordonnées pour les deux atomes, la surface nodale perpendiculaire à l'axe inter-nucléaire coupe ce dernier à environ $-0.239 a_0$. On voit que cette orbitale est presque *gerade* car l'hétérogénéité de la molécule est relativement faible. D'ailleurs, la décomposition en ondes

partielles de cette orbitale relative au centre de coordonnées est

$$2'p'\pi \approx \begin{cases} 81.6 \% & \text{onde } d \\ 8.7 \% & \text{onde } p \\ 9.7 \% & \text{onde } l > 2 \end{cases} \quad (3.18)$$

où les ondes partielles ayant $l > 2$ servent à représenter la pointe de l'orbitale sur les noyaux.

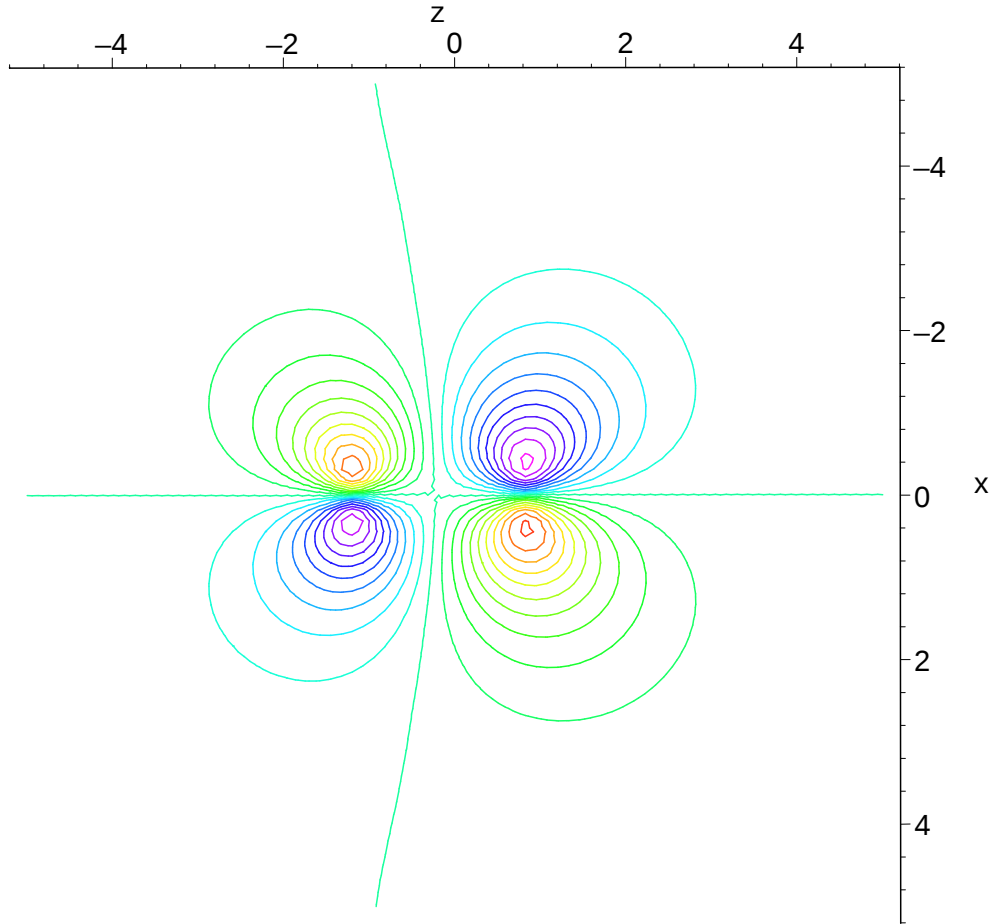


FIG. 3.4 – Contours de l'orbitale $2'p'\pi$ de NO dans le plan (xz) . L'atome d'oxygène O est à $z = -1.1876 a_0$ et l'atome d'azote N est à $z = 0.8214 a_0$.

Le fait que l'hétérogénéité de la molécule soit relativement faible pourra qualitativement expliquer les relatives intensités pour les transitions $X \text{ NO} \leftarrow n'l'\lambda$.

3.2.3 Les symétries δ et ϕ

La figure 3.5 montre les défauts quantiques et les déphasages pour les séries de rydberg de symétrie $^2\Delta$ et $^2\Phi$. Pour ces séries, les défauts quantiques sont faibles et contrairement

aux figures précédentes, une régression linéaire a été appliquée pour les déphasages des séries $n'l'\delta$ et $n'l'\phi$: les défauts quantiques de ces séries sont $\lesssim 0.004$ en valeurs absolues. L'imprécision des calculs ne représentait pas un comportement lisse pour ces séries.

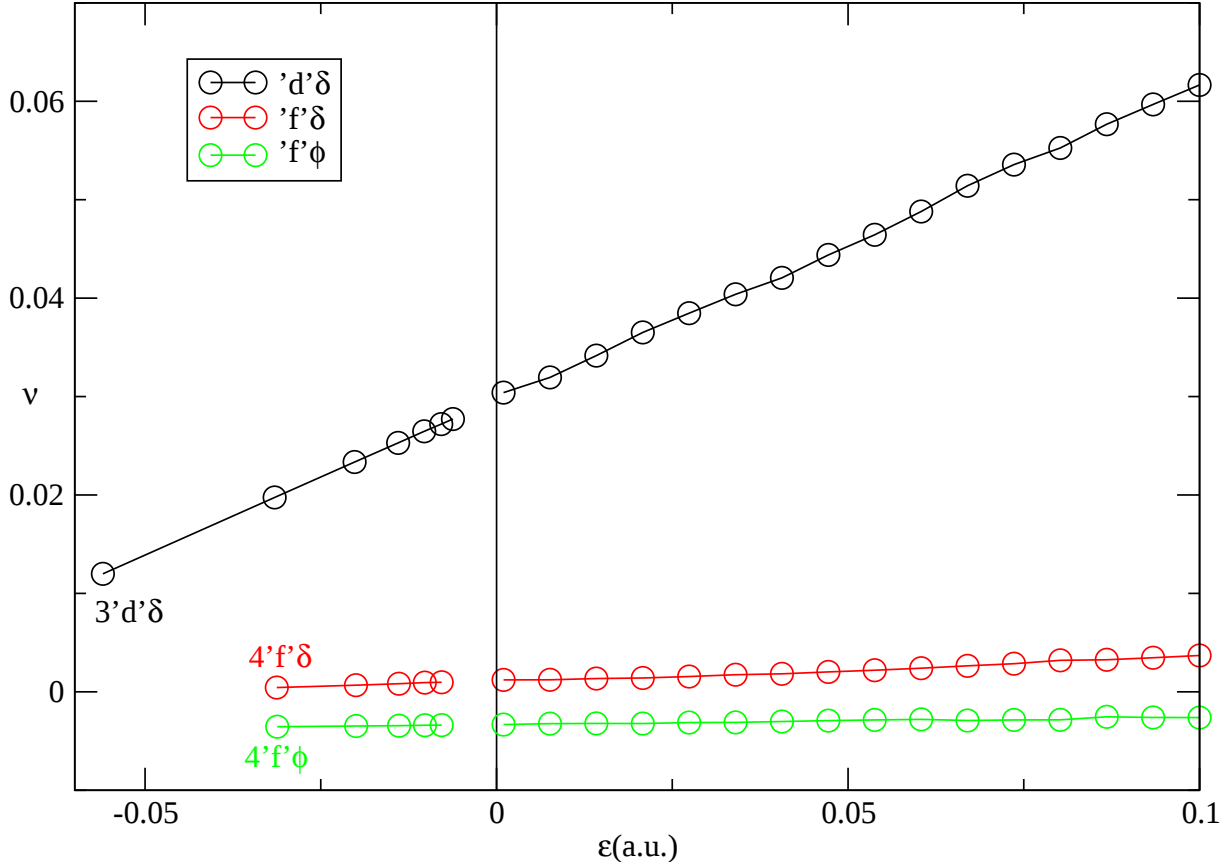


FIG. 3.5 – Défauts quantiques et déphasages des séries $n'l'\delta$ et $n'l'\phi$ de NO

3.2.4 Difficultés de calculs

La figure 3.6 montre les premiers états appartenant à la série de Rydberg $n'l'\sigma$. On doit se souvenir que l'application des potentiels additionnels ne permet que d'augmenter l'énergie des orbitales. Si un calcul est effectué à $\epsilon(3'p'\sigma)$, on ne pourra prendre en compte dans le calcul MQDT que les voies $\{s'\sigma, p'\sigma\}$ car il n'y a pas d'états $n'd'\sigma$ ou $n'f'\sigma$ ayant une énergie inférieure à $\epsilon(3'p'\sigma)$.

Dans la pratique, on peut effectuer des calculs MQDT à partir de $\epsilon(4'p'\sigma)$. Un calcul à $\epsilon(3'd'\sigma)$ par exemple nécessiterait que le potentiel additionnel modifie l'orbitale $3'p'\sigma$ jusqu'à l'amener à $\epsilon(3'd'\sigma)$ mais l'orbitale $3'p'\sigma$ a une extension spatiale trop petite et n'est pratiquement pas modifiée par le potentiel additionnel.

Les paramètres typiques des potentiels additionnels utilisés ici sont $x_0 = y_0 = z_0 \approx 7a_0$ pour le potentiel cartésien, $r_0 \approx 7a_0$ pour le potentiel sphérique avec un exposant $\gamma = 8$.

Si l'on veut réduire les dimensions de la zone où les potentiels additionnels sont nuls ou augmenter l'exposant γ de façon à agir sur des orbitales ayant une extension spatiale très petite, on rencontre des problèmes numériques dans le calcul des éléments de matrice de ces potentiels.

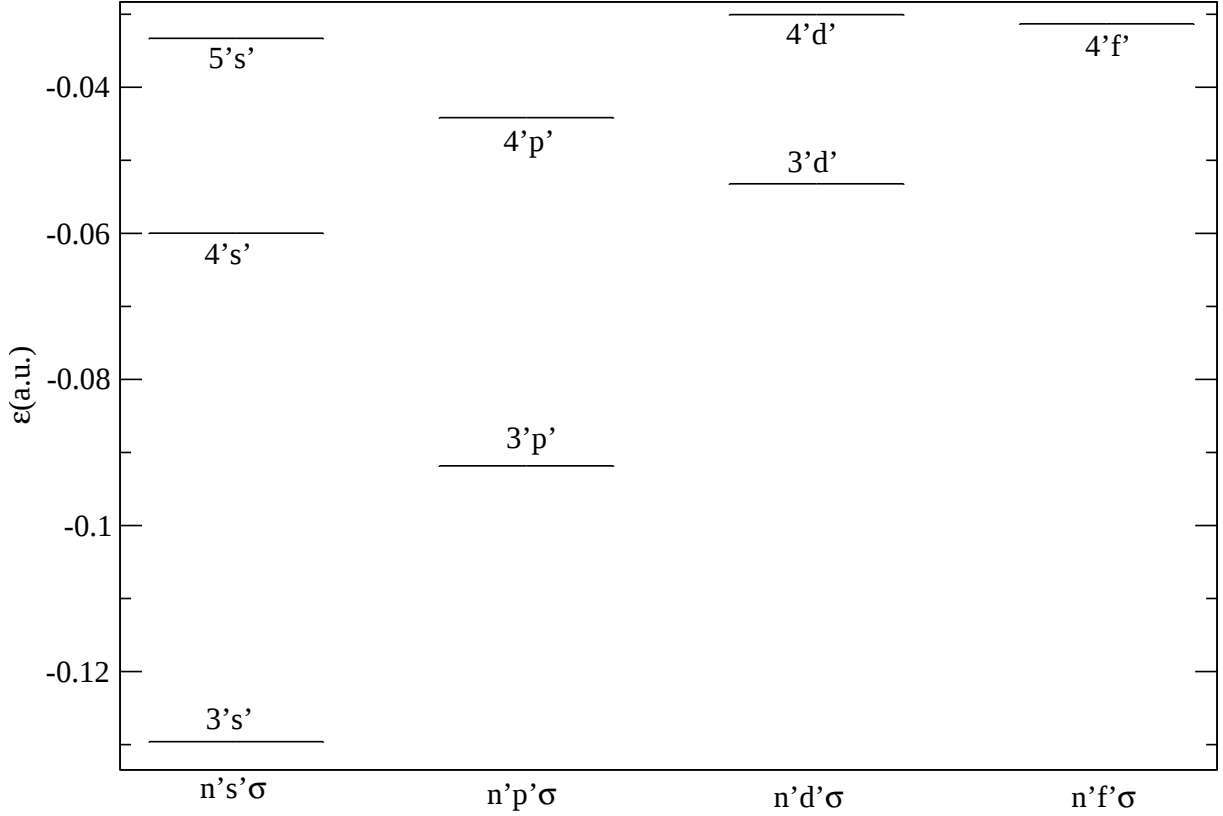


FIG. 3.6 – Début de la série de Rydberg $n'l'\sigma$ de NO. Les énergies ϵ sont relatives au niveau fondamental de NO^+ .

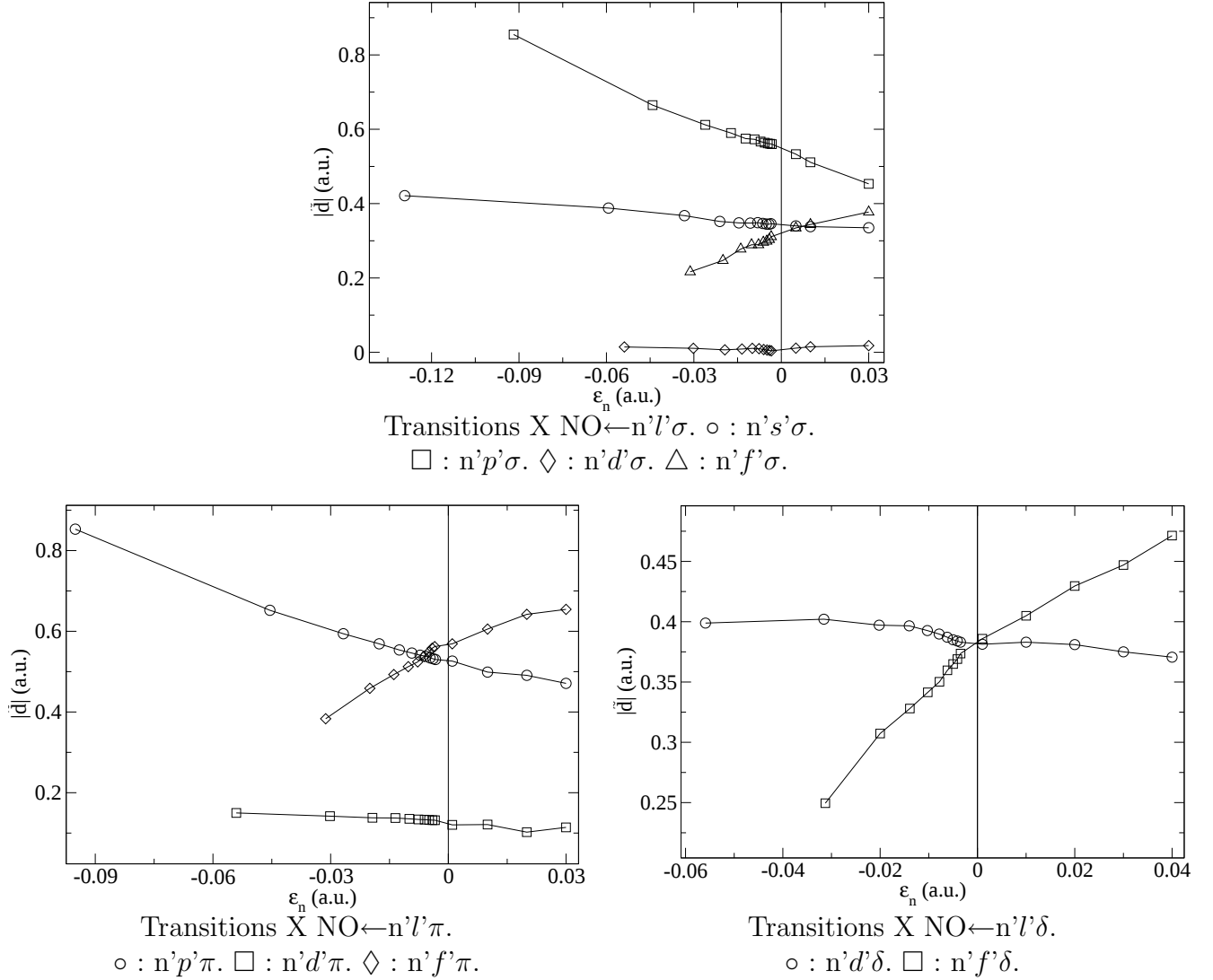
3.2.5 Moments de transition dipolaire

Les figures du tableau 3.8 montrent les moments de transition dipolaire pour la photo-excitation et la photo-ionisation de l'état fondamental de NO. Les transitions vers les voies de symétrie ${}^2\Phi$ sont nulles dans l'approximation dipolaire ($|\Delta\lambda| = 2$). Les quantités montrées ici sont les moments de transition d'orbitales à orbitales *i.e.* $\mathbf{d} = \langle 2'p'\pi | \mathbf{r} | n'l'\lambda \rangle$.

Pour obtenir le correcte comportement à travers le seuil d'ionisation, on utilise des moments de transition normalisés à l'énergie *i.e.*

$$\tilde{\mathbf{d}} = \begin{cases} (n^*)^{3/2} \mathbf{d} & \text{pour photo-excitation} \\ \mathbf{d} (\underline{\mathbf{A}} + i\underline{\mathbf{B}})^{-1} & \text{pour photo-ionisation} \end{cases} \quad (3.19)$$

où n^* est le nombre quantique effectif de l'état de Rydberg final (voir la discussion amenant à l'équation (3.36) dans le paragraphe suivant pour la signification de l'équation relative à la photo-ionisation).



TAB. 3.8 – Moments de transition pour la photo-excitation et la photo-ionisation de l'état fondamental de NO vers les voies $l'\lambda$ permises dans l'approximation dipolaire.

X NO $\leftarrow$ $l'\sigma$

Si l'on suppose que l'hétérogénéité de NO est plutôt faible, les transitions X NO $\leftarrow$ $l'p'\sigma$ et X NO $\leftarrow$ $l'f'\sigma$ correspondent approximativement à des transitions $g \leftarrow u$, en comparaison avec les transitions X NO $\leftarrow$ $l's'\sigma$ et X NO $\leftarrow$ $l'd'\sigma$ qui seraient des transitions $g \leftarrow g$, et qui seraient donc interdites dans une molécule diatomique homonucléaire.

On voit que les deux transitions $X \text{ NO} \leftarrow 'p'\sigma$ et $X \text{ NO} \leftarrow 'f'\sigma$ restent aux alentours de 0.5 a.u. et que, alors de la transition $X \text{ NO} \leftarrow 's'\sigma$ vaut approximativement 0.4 a.u., la transition $X \text{ NO} \leftarrow 'd'\sigma$ est pratiquement nulle. Ceci est le résultat du couplage entre les séries $'s'\sigma$ et $'d'\sigma$. En fait, les moments de transition vers les états découplés $\{s\sigma, d\sigma\}$ sont pratiquement égaux et valent environ 0.25 a.u. Du fait du couplage décrit par les équations (3.16), on assiste à l'annulation presque complète des moments de transition vers la voie $'d'\sigma$ alors que les moments de transition vers $'s'\sigma$ sont intensifiés.

$X \text{ NO} \leftarrow 'l'\pi$

Cette explication qualitative des intensités des moments de transition en utilisant les règles de sélection d'une molécule diatomique homonucléaire est sans doute encore plus évidente pour les séries $'l'\pi$. On voit que les moments de transition $X \text{ NO} \leftarrow 'd'\pi$ restent inférieurs à 0.2 a.u. alors que les transitions $X \text{ NO} \leftarrow 'p'\pi$ et $X \text{ NO} \leftarrow 'f'\pi$ valent approximativement 0.6 a.u.

$X \text{ NO} \leftarrow 'l'\delta$

Malheureusement, cette explication qualitative ne fonctionne plus pour les séries $'d'\delta$ et $'f'\delta$. Ici, les moments de transition vers ces deux voies restent dans le même ordre de grandeur alors qu'ils correspondraient à une transition $g \leftarrow g$ pour $X \text{ NO} \leftarrow 'd'\delta$ et $g \leftarrow u$ pour $X \text{ NO} \leftarrow 'f'\delta$.

3.3 La molécule N_2

La configuration électronique de l'état fondamental de N_2 est

$$N_2 \ X^1\Sigma_g^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 \quad (3.20)$$

L'énergie totale de cet état au niveau SCF est $E_{XN_2} = -108.9693$ a.u. Le niveau fondamental et les deux premiers états excités de N_2^+ sont

$$N_2^+ \ X^2\Sigma_g^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g \quad (3.21a)$$

$$N_2^+ \ A^2\Pi_u : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 3\sigma_g^2 \quad (3.21b)$$

$$N_2^+ \ B^2\Sigma_u^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 \quad (3.21c)$$

Les énergies totales de ces trois états au niveau CI sont : $E_{XN_2^+} = -108.6035$ a.u., $E_{AN_2^+} = -108.5564$ a.u. et $E_{BN_2^+} = -108.4588$ a.u.. Les calculs *ab initio* sont effectués à la distance inter-nucléaire d'équilibre du cœur N_2^+ $R_e = 2.11 a_0$. La base est une base standard aug-cc-pVTZ additionnée de fonctions plus diffuses.

On s'intéresse dans un premier temps à la symétrie $^1\Sigma_u^+$ pour N_2 . Pour ce faire, on choisit comme voies de dissociation les cinq voies suivantes (définissant les symétries des cœurs N_2^+ ainsi que celle de l'électron de Rydberg)

$$\text{voie 1 : } X \ ^1p'\sigma_u \quad (3.22a)$$

$$\text{voie 2 : } X \ ^1f'\sigma_u \quad (3.22b)$$

$$\text{voie 3 : } A \ d\pi_g \quad (3.22c)$$

$$\text{voie 4 : } B \ ^1s'\sigma_g \quad (3.22d)$$

$$\text{voie 5 : } B \ ^1d'\sigma_g \quad (3.22e)$$

Pour la voie n° 3, on ne prend pas en compte les moments angulaires $l > 2$. C'est pourquoi on considère cette voie comme pure.

On désigne par Ψ_X^+ , Ψ_A^+ et Ψ_B^+ , les trois déterminants de Slater correspondant aux trois états de cœur définis par les équations (3.21). On fait un calcul à l'énergie totale E . On veut un ensemble de fonctions d'onde Φ_i solution à E tenant compte du fait que les cœurs sont mélangés. Ces fonctions d'onde sont donc une somme sur les différents états de cœur

$$\begin{aligned} \Phi_i &= a_{1i} (\Psi_X^+ \epsilon_{1i} ^1p'\sigma_u) + a_{2i} (\Psi_X^+ \epsilon_{2i} ^1f'\sigma_u) + a_{3i} (\Psi_A^+ \epsilon_{3i} d\pi_g) \\ &\quad + a_{4i} (\Psi_B^+ \epsilon_{4i} ^1s'\sigma_g) + a_{5i} (\Psi_B^+ \epsilon_{5i} ^1d'\sigma_g) \\ &= \sum_{j=1}^5 a_{ji} \Omega_j(\epsilon_{ji}) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Pour obtenir la fonction d'onde Φ_i , on calcule tout d'abord un ensemble de cinq orbitales cœur gelé correspondant aux déterminants Ω_j en utilisant un potentiel additionnel de façon à avoir le déterminant $\Omega_i(\epsilon_{ii})$ solution à E i.e. si Ω_i contient Ψ_X^+ , on doit avoir

$\epsilon_{ii} = E - E_{XN_2^+}$ et de même pour les autres états de cœur. En utilisant les règles de Slater-Condon, on construit la matrice $\underline{\mathcal{C}}$ définie comme

$$(\underline{\mathcal{C}})_{rs} = \langle \Omega_r | H | \Omega_s \rangle \quad (3.24)$$

où H est l'hamiltonien du système. Le $i^{\text{ème}}$ vecteur propre de $\underline{\mathcal{C}}$ donne les coefficients a_{ji} . Le déterminant Ω_i étant solution à E , Φ_i n'est généralement plus solution à E du fait de la diagonalisation de $\underline{\mathcal{C}}$: On fait alors une procédure itérative en modifiant légèrement le potentiel additionnel et donc l'ensemble des $\{\epsilon_{ji}\}$ jusqu'à obtenir Φ_i solution à E .

Une fois l'ensemble des $\{\Phi\}$ obtenu, l'équation de séparation en ondes partielles (1.73) devient

$$\begin{aligned} \Phi_i(E, \omega, \xi, \eta, \phi) &= \sum_v \Theta_v(E_v, \omega, \eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \left[A_{vi} \tilde{f}_v(\xi) - B_{vi} \tilde{g}_v(\xi) \right] \\ &= \sum_v \Theta_v(E_v, \omega, \eta, \phi) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \tilde{X}_{vi}(\xi) \quad \xi > \xi_0 \end{aligned} \quad (3.25)$$

$\{\xi, \eta, \phi\}$ sont les coordonnées de l'électron excité, ω rassemble les coordonnées des électrons des différents cœurs. E_v représente l'énergie des cœurs *i.e.* $E_v = \{E_{XN_2^+}, E_{AN_2^+}, E_{BN_2^+}\}$ et les fonctions de Coulomb elliptiques $\{\tilde{f}_v(\xi), \tilde{g}_v(\xi)\}$ sont calculées à $\epsilon_v = E - E_v$.

Les fonctions $\Theta_v(E_v, \omega, \eta, \phi)$ contiennent les orbitales des cœurs ainsi que la partie angulaire de l'électron excité. L'indice v court sur les différentes voies de dissociation définies par les équations (3.22). Par exemple, pour v correspondant à la voie $1 X \ 'p' \sigma_u$, $\Theta_1(E_{XN_2^+}, \omega, \eta, \phi) = \Psi_X^+(E_{XN_2^+}, \omega) \tilde{Y}_{10}(\eta, \phi)$ où $\tilde{Y}_{10}(\eta, \phi)$ est l'harmonique elliptique définie par (1.70b) avec $\tilde{l} = 1$ ($'p'$) et $\lambda = 0$ (σ_u) pour cette voie.

Moments de transition dipolaire

Grâce à l'ensemble des $\{\Phi\}$, on peut calculer les moments de transition dipolaire entre un état initial Φ^0 de N_2 vers chaque composante Φ_i

$$d_i = \langle \Phi^0 | \mathbf{r} | \Phi_i \rangle \quad (3.26)$$

On s'intéresse à des phénomènes de photo-ionisation ou photo-excitation : les voies Φ_i peuvent être ouvertes ou fermées mais on choisit Φ^0 comme étant un état lié. On distingue trois cas

1. Toutes les voies Φ_i sont fermées : On cherche les états liés Φ_i^c en vérifiant la relation (Section 1.1.3)

$$\det \left[\underline{\mathbf{K}} + \tan(\beta(E)) \right] \equiv \det \left[\underline{\mathbf{S}} - e^{-2i\beta(E)} \right] = 0 \quad (3.27)$$

Chacun de ces états liés doit être normalisé

$$\langle \Phi_i^c | \Phi_i^c \rangle = \sum_v I_v = 1 \quad (3.28a)$$

$$I_v = \iiint_{\tau} \frac{\left(\tilde{X}_{vi}^c(\xi) \right)^2}{\xi^2 - 1} \tilde{Y}_{vi}^2(\eta, \phi) \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad (3.28b)$$

$$dx dy dz = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad (3.28c)$$

2. Toutes les voies Φ_i sont ouvertes. Chacune des fonctions radiales partielles $\tilde{X}_{vi}^{\epsilon_v}(\xi)$ entrant dans la décomposition en ondes partielles de chaque Φ_i doit être normalisées par unité d'énergie *i.e.*

$$\langle \tilde{X}_{vi}(\epsilon_v, \xi) | \tilde{X}_{vi}(\epsilon'_v, \xi) \rangle = \int_{\xi=1}^{\infty} \tilde{X}_{vi}(\epsilon_v, \xi) \tilde{X}_{vi}(\epsilon'_v, \xi) d\xi = \delta(\epsilon_v - \epsilon'_v) \quad (3.29)$$

On se rappelle que la forme asymptotique de $\tilde{X}_{vi}(\epsilon_v, \xi)$ est (Equation (3.25))

$$\tilde{X}_{vi}(\epsilon_v, \xi) \sim A_{vi} \tilde{f}_v(\epsilon_v, \xi) - B_{vi} \tilde{g}_v(\epsilon_v, \xi) \quad \xi \rightarrow \infty \quad (3.30)$$

Les fonctions de Coulomb elliptiques sont elles mêmes normalisées à l'énergie *i.e.*

$$\int_{\xi=1}^{\infty} \tilde{f}_v(\epsilon_v, \xi) \tilde{f}_v(\epsilon'_v, \xi) d\xi = \int_{\xi=1}^{\infty} \tilde{g}_v(\epsilon_v, \xi) \tilde{g}_v(\epsilon'_v, \xi) d\xi = \delta(\epsilon_v - \epsilon'_v) \quad (3.31)$$

En utilisant l'équation précédente ainsi que la relation (donnée ici sans démonstration)

$$\int_{\xi=1}^{\infty} \tilde{f}_v(\epsilon_v, \xi) \tilde{g}_v(\epsilon'_v, \xi) d\xi = - \int_{\xi=1}^{\infty} \tilde{g}_v(\epsilon_v, \xi) \tilde{f}_v(\epsilon'_v, \xi) d\xi \quad (3.32)$$

on obtient

$$\begin{aligned} \langle \tilde{X}_{vi}(\epsilon_v, \xi) | \tilde{X}_{vi}(\epsilon'_v, \xi) \rangle &= (A_{vi}^2 + B_{vi}^2) \delta(\epsilon_v - \epsilon'_v) \\ &\quad - (A_{vi} B_{vi} - B_{vi} A_{vi}) \int_{\xi=1}^{\infty} \tilde{f}_v(\epsilon_v, \xi) \tilde{g}_v(\epsilon'_v, \xi) d\xi \\ &\neq \delta(\epsilon_v - \epsilon'_v) \end{aligned} \quad (3.33)$$

On se rappelle de la transformation définie par les équations (1.48)

$$\underline{\tilde{X}}^{S(+)} = \underline{\tilde{X}} \left(\underline{A} + \imath \underline{B} \right)^{-1} \quad (3.34)$$

Sous cette forme, on a

$$\tilde{X}_{vi}^{S(+)}(\epsilon_v, \xi) \sim \frac{1}{2\imath} \left(\tilde{\varphi}_{vi}^+ \delta_{vi} - \tilde{\varphi}_{vi}^- S_{vi}^\dagger \right) \quad \xi \rightarrow \infty \quad (3.35a)$$

$$\tilde{\varphi}_{vi}^\pm = -\tilde{g}_v(\epsilon_v, \xi) \pm \imath \tilde{f}_v(\epsilon_v, \xi) \quad (3.35b)$$

$$\langle \tilde{X}_{vi}^{S(+)}(\epsilon_v, \xi) | \tilde{X}_{vi}^{S(+)}(\epsilon'_v, \xi) \rangle = \delta(\epsilon_v - \epsilon'_v) \quad (3.35c)$$

Les moments de transitions sont alors

$$\mathbf{d}^{S(+)} = \langle \Phi^0 | \mathbf{r} | \Phi^{S(+)} \rangle = \langle \Phi^0 | \mathbf{r} | \Phi \rangle \left(\underline{\mathbf{A}} + \imath \underline{\mathbf{B}} \right)^{-1} = \mathbf{d} \left(\underline{\mathbf{A}} + \imath \underline{\mathbf{B}} \right)^{-1} \quad (3.36)$$

3. Certaines des voies sont ouvertes, d'autres fermées. On doit appliquer les conditions limites adéquates dans les voies fermées et donc appliquer une procédure similaire à celle décrite dans le section 1.1.3 sur les résonances d'auto-ionisation. On se souvient de la partition de la matrice de diffusion suivant la nature des voies (similaire à l'équation (1.35b)) et on fait de même avec $\mathbf{d}^{S(+)}$

$$\mathbf{d}^{S(+)} = \begin{pmatrix} \mathbf{d}_o^{S(+)} & \mathbf{d}_c^{S(+)} \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

On obtient les moments de transition vers les voies ouvertes¹⁹

$$\mathbf{d}^+ = \mathbf{d}_o^{S(+)} - \mathbf{d}_c^{S(+)} \left(\underline{\mathbf{S}}_{cc} - e^{-2\imath\pi\beta} \right)^{-1} \underline{\mathbf{S}}_{co} \quad (3.38)$$

C'est grâce à cette expression que l'on obtient les profils de Beutler-Fano dans les sections efficaces en présence de résonances d'auto-ionisation.

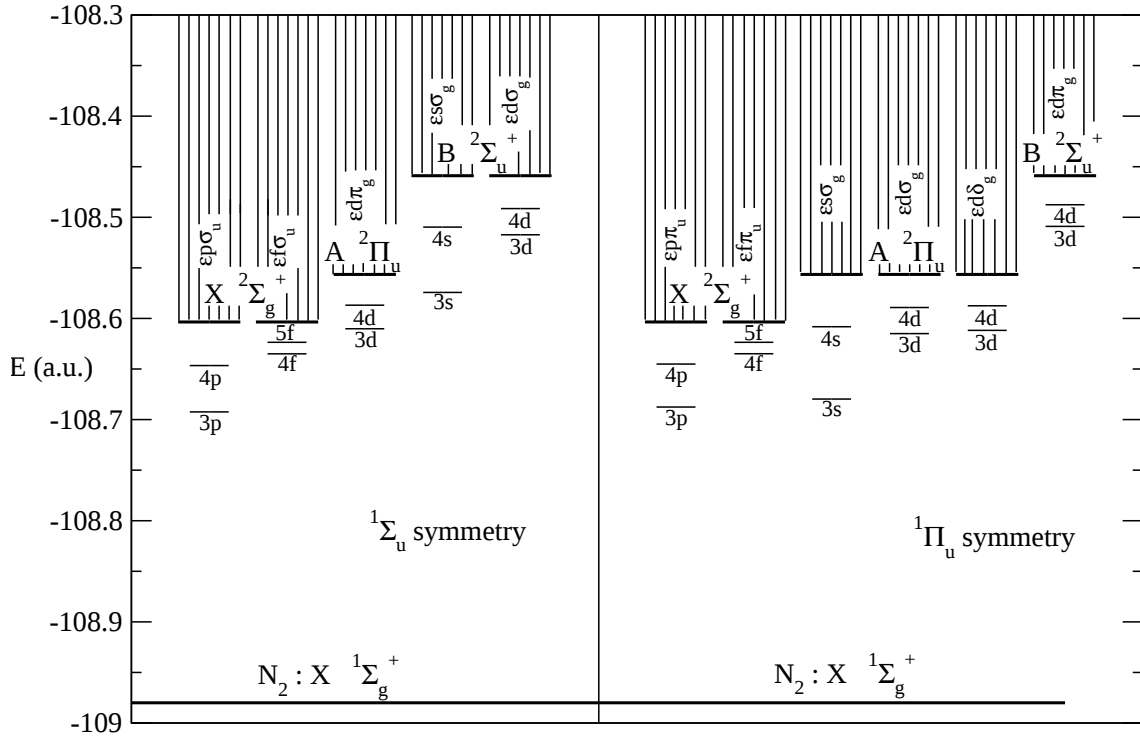


FIG. 3.7 – Les différentes voies de dissociation prises en compte dans le calcul pour la symétrie $1\Sigma_u$ et $1\Pi_u$ de N_2

3.3.1 La symétrie $1\Sigma_u$ de N_2

Comme indiqué sur le diagramme 3.7 et par les équations (3.22), on prend en compte les cinq voies $\{X \rightarrow p'\sigma_u, X \rightarrow f'\sigma_u, A \rightarrow d\pi_g, B \rightarrow s'\sigma_g, B \rightarrow d'\sigma_g\}$.

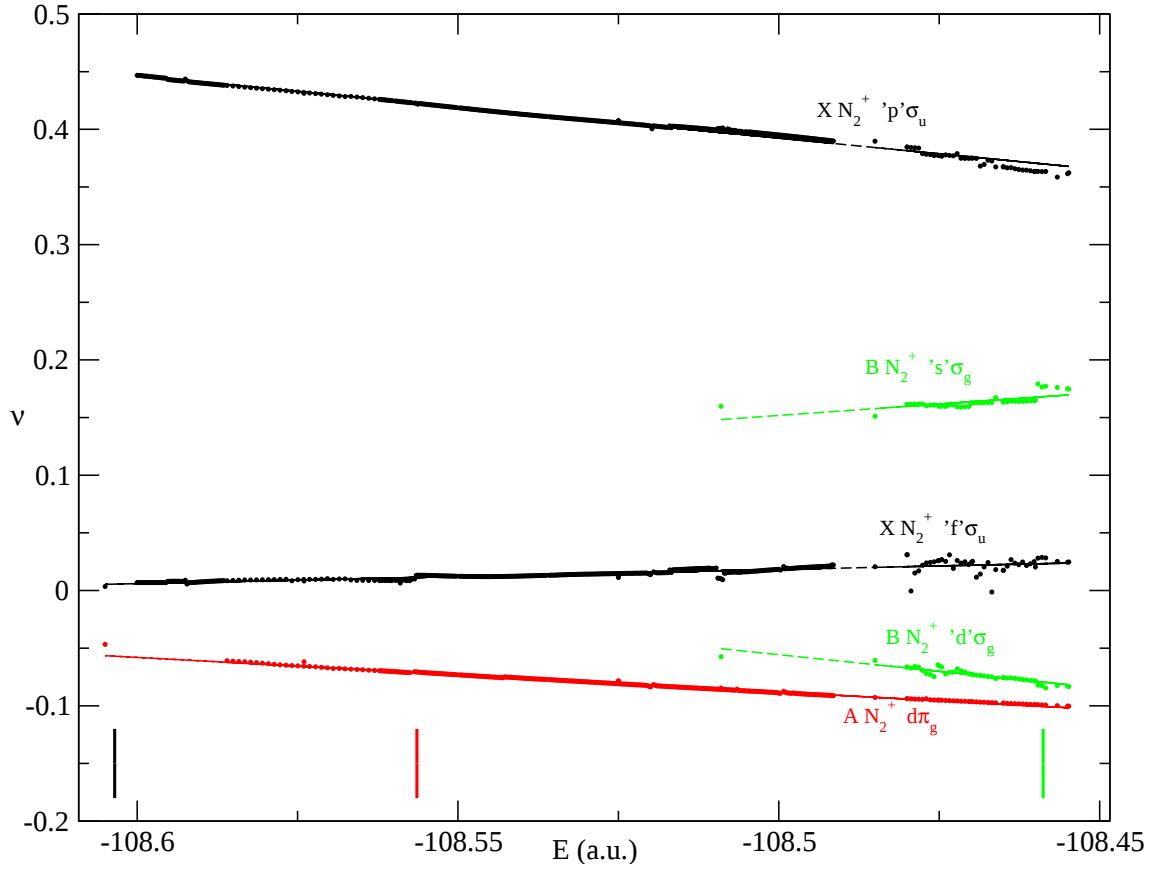


FIG. 3.8 – Fonctions de défauts quantiques pour la symétrie $^1\Sigma_u$ de N_2

Le formalisme elliptique a été utilisé. Des résultats en formalisme sphérique sont présentés dans la référence³⁵.

La figure 3.8 montre les défauts quantique obtenus.

Les barres verticales montrent les limites d'ionisation correspondantes à l'état X de N_2^+ en noir, à l'état A de N_2^+ en rouge et à l'état B de N_2^+ en vert.

Pour chaque voie, une régression linéaire est présentée. Les défauts quantiques correspondent à l'application des conditions limites dans les voies fermées décrites dans la section 1.1.3 sur les résonances d'auto-ionisation *i.e.* les défauts quantiques pour les voies ouvertes correspondent aux valeurs propres de la matrice de diffusion physique $\underline{S}$ définie par l'équation (1.49).

Les défauts quantiques dans les voies fermées correspondent à la partie réelle des défauts quantiques propres provenant de la diagonalisation de la sous matrice $\underline{S}_{cc}$: Seaton¹⁸ a montré que la diagonalisation de $\underline{S}_{cc}$ donnait des défauts quantiques propres complexes $\tilde{\nu} = \alpha + i\beta$ et que la partie complexe β était liée à la largeur γ de la résonance par

$$\gamma = 4\beta(n - \alpha)^{-3} \quad (3.39)$$

où n est le nombre quantique principal de l'état lié responsable de la résonance. L'échelle

en énergie de la figure 3.8 ne permet pas de voir ces résonances d'auto-ionisation.

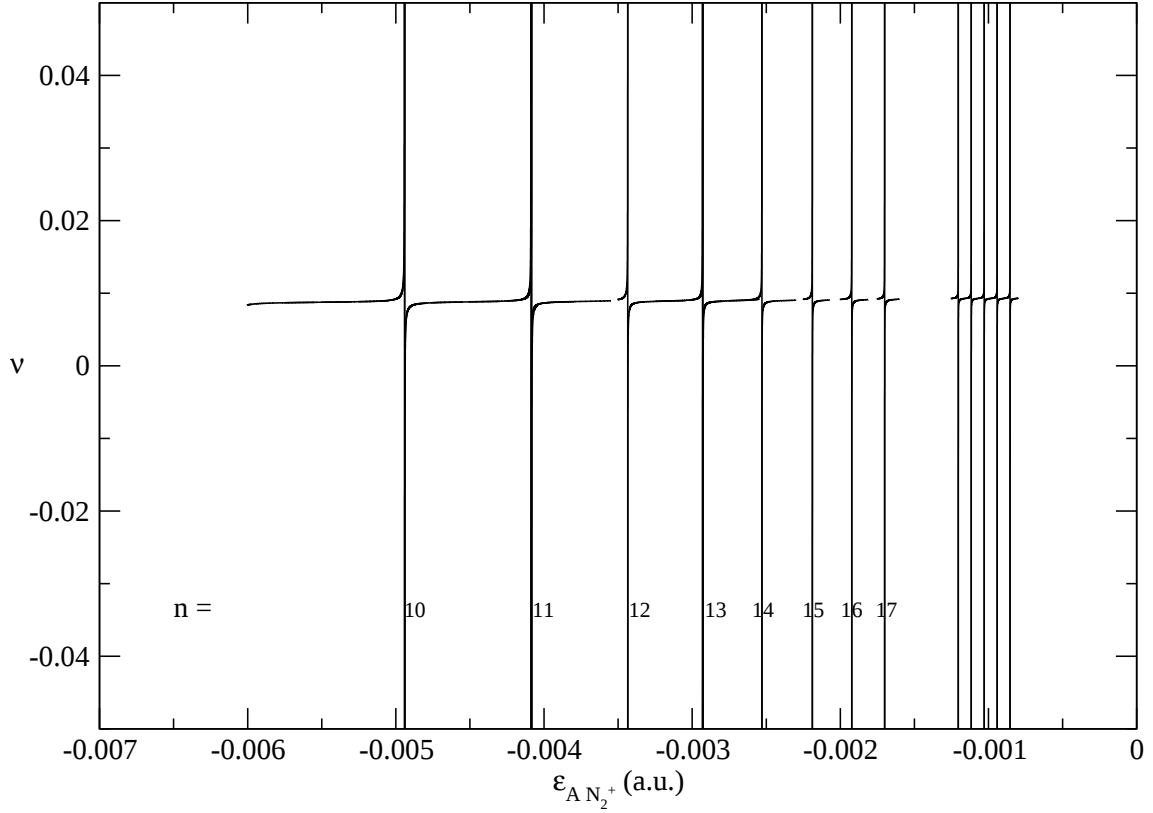


FIG. 3.9 – Résonances d'auto-ionisation de la voie $X'f'\sigma_u$ dues aux états liés $A nd\pi_g$

Les figures 3.9 et 3.10 montrent les résonances d'auto-ionisation apparaissant dans les défauts quantiques propres de la voie $X'f'\sigma_u$ sur une grille d'énergie beaucoup plus fine près des seuils d'ionisation correspondant aux états A et B de N_2^+ .

Sur la figure 3.9, l'énergie $\epsilon_{AN_2^+}$ correspond à l'énergie mesurée par rapport au seuil d'ionisation de l'état A de N_2^+ et l'on a utilisé la même convention pour la figure 3.10

$$\epsilon_{AN_2^+} = E - E_{AN_2^+} \quad (3.40a)$$

$$\epsilon_{BN_2^+} = E - E_{BN_2^+} \quad (3.40b)$$

Sur la figure 3.9, les nombres quantiques principaux n des états liés $A nd\pi_g$ responsables de la résonance sont indiqués.

Pour la figure 3.10, on note que les résonances apparaissent par paires. En effet, comme on peut le deviner sur le diagramme 3.7, ce sont les états $B(n+1)s'\sigma_g$ et $Bn'd'\sigma_g$ qui sont relativement proches en énergie. Quand on parcourt l'énergie vers le seuil d'ionisation, les défauts quantiques propres de $X'f'\sigma_u$ résonnent d'abord sur un état $Bn'd'\sigma_g$, puis sur un état $B(n+1)s'\sigma_g$. Pour fixer les idées, le niveau d'énergie $n = 10$ de l'atome d'Hydrogène est à $\epsilon = -0.005$ a.u. Sur la figure 3.10, le niveau lié ayant une énergie légèrement inférieure

à -0.005 a.u. est l'état $10'd'\sigma_g$ et le niveau lié ayant une énergie légèrement supérieure à -0.005 a.u. est l'état $11's'\sigma_g$ et ainsi de suite.

Si le niveau lié $10'd'\sigma_g$ a une énergie légèrement inférieure à -0.005 cela signifie que son défaut quantique ν entrant dans la formule de Rydberg

$$\epsilon_{10'd'\sigma_g} = -\frac{1}{2(10 - \nu)^2} \quad (3.41)$$

doit être positif. Or, on voit sur la figure 3.8 que le défaut quantique pour la voie $B' d'\sigma_g$ est négatif. Les défauts quantiques propres de la figure 3.8 sont calculés en formalisme

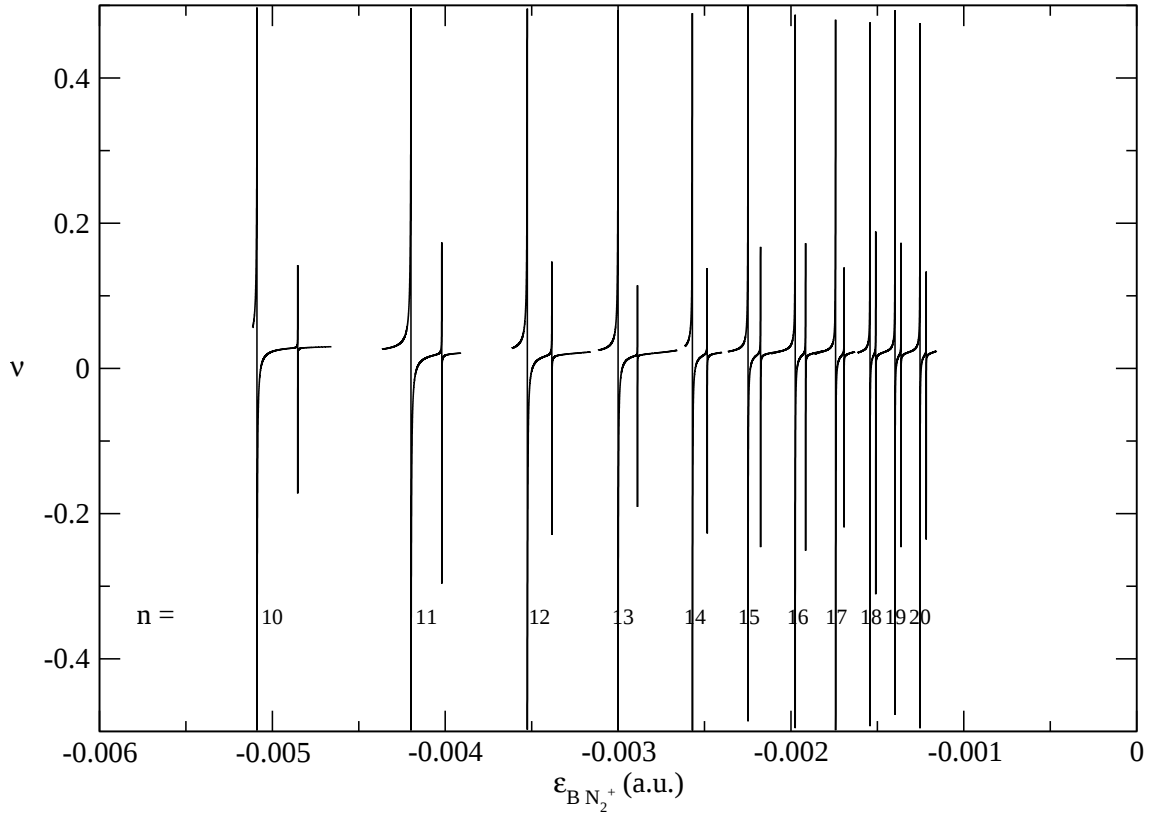


FIG. 3.10 – Résonances d'auto-ionisation de la voie $X' f'\sigma_u$ dues aux états liés $B n's'\sigma_g$ et $B n'd'\sigma_g$

elliptique et ne peuvent pas être utilisés pour calculer des niveaux d'énergies liés grâce à la formule de Rydberg. Les défauts quantiques entrant dans la formule de Rydberg sont les défauts quantiques calculés en formalisme sphérique. De ce point de vue, on peut considérer que les défauts quantiques propres calculés en formalisme elliptique sont “non physiques” mais il peuvent tout de même être utilisés pour obtenir des quantités physiques (complètement indépendantes du formalisme utilisé) comme la position des états liés : pour cela on doit tenir compte du fait que la relation $\beta(\epsilon)$ donnant la phase accumulée en fonction de l'énergie n'est plus une relation analytique ($\beta(\epsilon) = \pi [(-2\epsilon)^{-1/2} - l]$ en formalisme

sphérique) mais une relation numérique obtenue grâce aux fonctions de Coulomb elliptiques $\{\tilde{f}_{\epsilon\tilde{\lambda}}(\xi), \tilde{g}_{\epsilon\tilde{\lambda}}(\xi)\}$.

En effet, inspirée de la méthode phase-amplitude de Milne en formalisme sphérique, les fonctions de Coulomb elliptiques sont recherchées sous la forme

$$\tilde{f}_{\epsilon\tilde{\lambda}}(\xi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha(\xi) \sin(\phi(\xi)) \quad (3.42a)$$

$$\tilde{g}_{\epsilon\tilde{\lambda}}(\xi) = -\sqrt{\frac{1}{\pi}} \alpha(\xi) \cos(\phi(\xi)) \quad (3.42b)$$

$$\phi(\xi) = \int_{t=1}^{\xi} \frac{dt}{\alpha^2(t)} \quad (3.42c)$$

et la phase accumulée $\beta(\epsilon)$ est définie comme étant

$$\beta(\epsilon) = \phi(\infty) = \int_{\xi=1}^{\infty} \frac{d\xi}{\alpha^2(\xi)} \quad (3.43)$$

A noter que les résonances d'auto-ionisation présentées ici sont des résonances purement électroniques. C'est pourquoi elles apparaissent très fines. En fait, ces résonances sont élargies par la structure rovibrationnelle du cœur. En MQDT, l'inclusion de cette structure rovibrationnelle se fait grâce à la théorie des changements de repère ("Frame Transformation") : une fois obtenus les défauts quantiques en fonction de la distance inter-nucléaire $\nu(R)$, on effectue la transformation correspondant au passage entre les cas de Hund (a) et (e).^{36,37}

3.3.2 La symétrie $^1\Pi_u$ de N_2

Comme indiqué sur le diagramme 3.7, on s'intéresse maintenant à la symétrie totale $^1\Pi_u$ de N_2 . Pour ce faire, on prend en compte dans les calculs les six voies suivantes

$$\text{voie 1 : } X \rightarrow p' \pi_u \quad (3.44a)$$

$$\text{voie 2 : } X \rightarrow f' \pi_u \quad (3.44b)$$

$$\text{voie 3 : } A \rightarrow s' \sigma_g \quad (3.44c)$$

$$\text{voie 4 : } A \rightarrow d' \sigma_g \quad (3.44d)$$

$$\text{voie 5 : } A \rightarrow d \delta_g \quad (3.44e)$$

$$\text{voie 6 : } B \rightarrow d \pi_g \quad (3.44f)$$

La figure 3.11 montre les résultats obtenus. Là encore, les défauts quantiques présentés correspondent aux valeurs propres de la matrice de diffusion physique pour les voies ouvertes et de la sous matrice $\underline{\mathbf{S}}_{cc}$ ne concernant que les voies fermées.

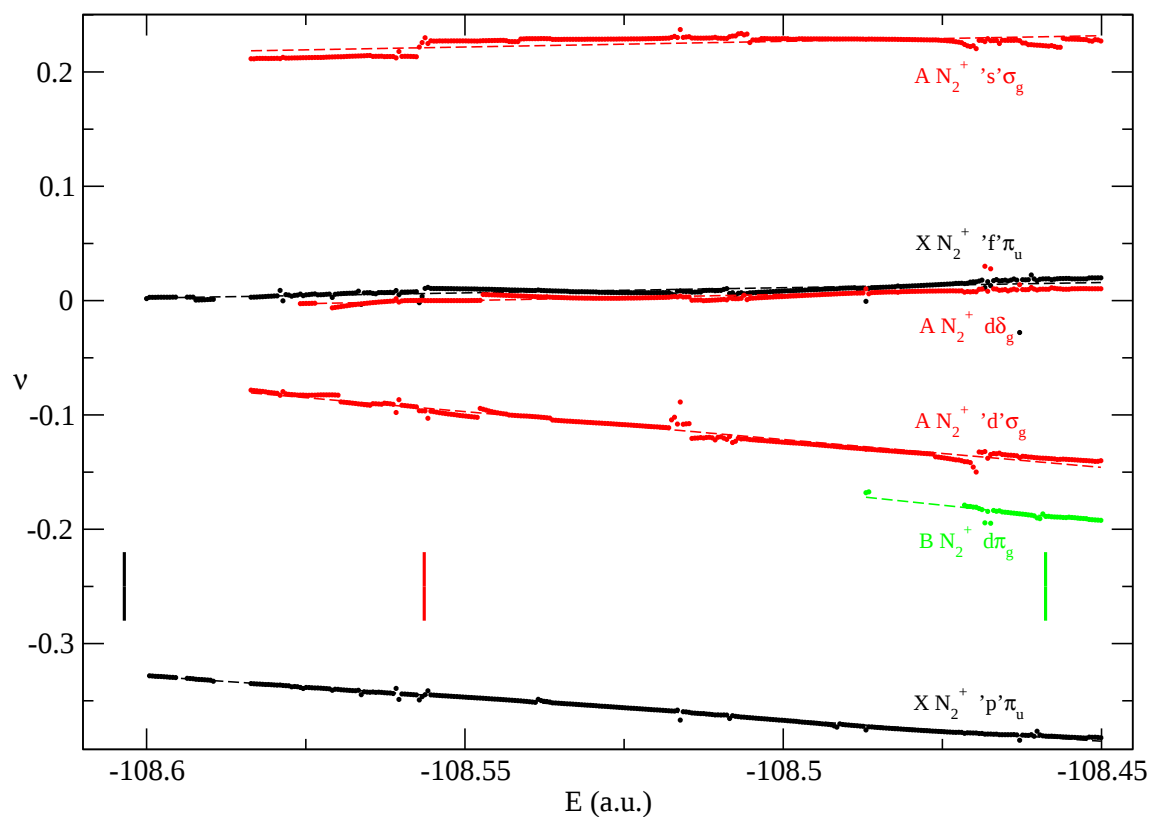


FIG. 3.11 – Fonctions de défauts quantiques pour la symétrie $1\Pi_u$ de N_2

3.4 La résonance de forme ${}^2\Pi_g$ de N_2^-

Un exemple typique et longuement étudié concernant les résonances de forme est sans doute la résonance ${}^2\Pi_g$ de N_2^- . Dans une expérience de collision d'un électron sur une molécule de diazote N_2 , l'électron reste un temps piégé par la barrière centrifuge due au moment angulaire de l'électron. Dans cet exemple, la résonance est due à l'onde partielle d de l'électron.

On effectue un calcul SCF pour l'état fondamental ${}^1\Sigma_g^+$ de N_2 avec une base standard aug-cc-pVTZ+ (avec des fonctions diffuses pour l'électron collisionnel). Le calcul est effectué à la distance inter-nucléaire d'équilibre $R_e = 2.0693 a_0$. On prend en compte dans le calcul la seule voie consistant d'un électron $d\pi_g$ entrant en collision avec N_2 .

Finalement, pour cet exemple, on introduit le changement de représentation vibrationnelle ("vibrational frame transformation") pour prendre en compte la structure vibrationnelle de N_2 . Si l'on ne prend en considération que l'état fondamental de la cible N_2 , l'approximation Born-Oppenheimer ne décrit que les processus collisionnels élastiques

$$\epsilon d\pi_g + X N_2 \rightarrow N_2^- \rightarrow \epsilon d\pi_g + X N_2 \quad (3.45)$$

L'inclusion du changement de représentation vibrationnelle permet d'étudier les collisions inélastiques

$$\epsilon d\pi_g + X N_2(v) \rightarrow N_2^- \rightarrow \epsilon' d\pi_g + X N_2(v') \quad (3.46)$$

ayant $v \leq v'$ (les collisions superélastiques ayant $v > v'$ ne sont pas traitées ici).

Dans l'approximation Born-Oppenheimer, on calcule la fonction $\delta(\epsilon)$ donnant le déphasage $\delta = \pi\nu$ en fonction de l'énergie collisionnelle. On montre qu'en première approximation, la connaissance de la fonction $\delta(\epsilon, R)$, où R est la distance inter-nucléaire, suffit à reproduire les structures interférentielles dans les sections efficaces observées expérimentalement.

3.4.1 Approximation cœur gelé

On effectue un calcul cœur gelé pour un électron additionnel dans le champ créé par le cœur N_2 . La fonction d'onde de l'électron collisionnel est connectée à une combinaison linéaire de fonctions de Coulomb pour $r > 15 a_0$. Le potentiel ressenti par l'électron dans la zone externe ($r > 15 a_0$) est

$$\mathcal{V} = \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad \text{pour } r > 15 a_0 \quad (3.47)$$

car la charge nette $\mathcal{Z}$ de N_2 est nulle. La figure 3.12 montre la fonction $\delta(E)$ donnant le déphasage de la fonction d'onde de l'électron collisionnel en fonction de son énergie. En approximant la fonction $\delta(E)$ à un profil de Breit-Wigner, on peut déterminer l'énergie E_{res} de la résonance ainsi que sa largeur Γ . On trouve ici $E_{res} = 3.899$ eV et $\Gamma = 1.17$ eV. Les travaux de Sommerfeld *et. al.* ³⁸ prédisent la position de la résonance et de sa largeur dans l'approximation cœur gelé à $E_{res} = 3.8$ eV et $\Gamma = 1.1$ eV. On a donc un bon accord avec les précédentes études.

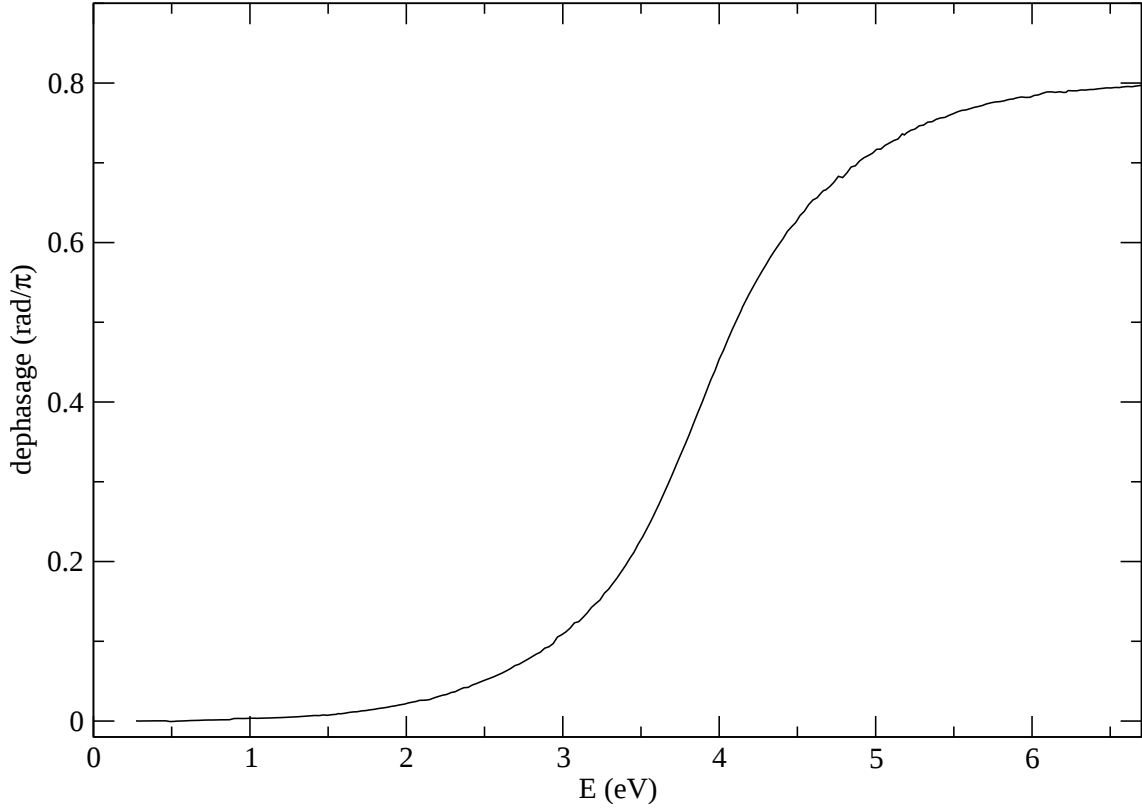


FIG. 3.12 – Déphasage d'un électron $d\pi_g$ entrant en collision avec N_2 dans l'approximation cœur gelé.

3.4.2 Potentiel de polarisation

Les paramètres théoriques de cette résonance de forme sont donnés par exemple par les travaux de Schulz³⁹ et Dubé *et. al.*⁴⁰ et sont $E_{res} = 2.35$ eV, $\Gamma = 0.41$ eV. L'approximation cœur gelé surestime donc à la fois la position de la résonance mais aussi sa largeur.

Pour décrire la corrélation entre l'électron collisionnel et le cœur N_2 , on prend en compte de manière empirique le potentiel de polarisation de N_2 . En première approximation, ce potentiel $V_{CP}(r)$ est

$$V_{CP}(r) = -\frac{\alpha}{2r^4}h_c(r) \quad (3.48)$$

où α est la polarisabilité du cœur N_2 et $h_c(r)$ est une fonction de coupure prise sous la forme

$$h_c(r) = \left[1 - e^{-\left(\frac{r}{r_c}\right)^2}\right]^4 \quad (3.49)$$

où r_c est le rayon de coupure, un paramètre empirique. On choisit ici $r_c = 1.85 a_0$ et la

polarisabilité de N_2 est⁴¹

$$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 10.32 a_0^3 \quad (3.50a)$$

$$\alpha_{zz} = 15.02 a_0^3 \quad (3.50b)$$

Ce potentiel de polarisation $V_{CP}(r)$ est ajouté à l'opérateur Fock effectif du calcul cœur gelé. Les fonctions de Coulomb en zone externe $\{f_{El}(r), g_{El}(r)\}$ sont maintenant solutions du potentiel

$$\mathcal{V} = \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{CP}(r) \quad \text{pour } r > 15 a_0 \quad (3.51)$$

Il est à noter que j'utilise le terme fonctions de Coulomb pour $\{f_{El}(r), g_{El}(r)\}$ ce qui n'est peut-être pas totalement correct : du fait de la charge nette $\mathcal{Z}$ nulle, ces fonctions se réduisent à longues distances à des fonctions de Bessel sphériques $\{rj_l(kr), rn_l(kr)\}$. A courtes distances, ces fonctions diffèrent des fonctions de Bessel à cause de la présence du potentiel de polarisation $V_{CP}(r)$.

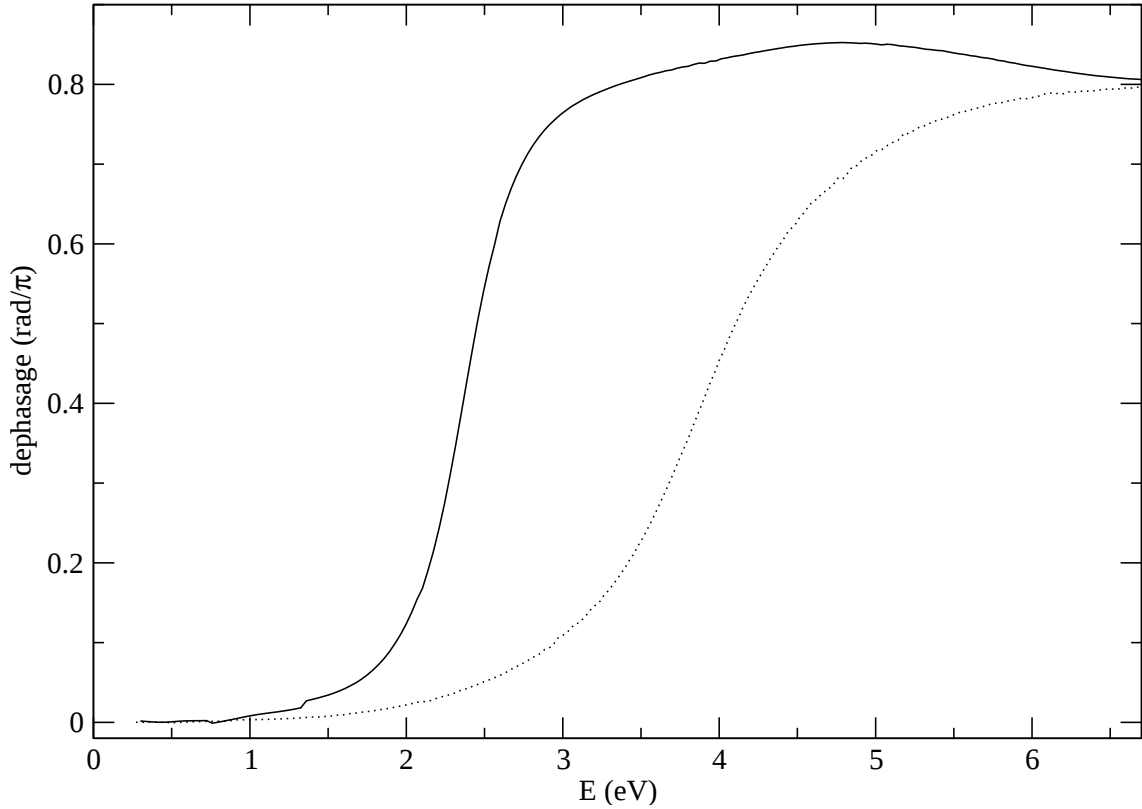


FIG. 3.13 – Déphasage d'un électron $d\pi_g$ entrant en collision avec N_2 en prenant en compte la polarisabilité du cœur. La courbe en pointillé montre l'approximation cœur gelé.

La figure 3.13 montre la courbe $\delta(E)$ obtenue ainsi que la comparaison avec l'approximation cœur gelé. On trouve ici $E_{res} = 2.37$ eV et $\Gamma = 0.48$ eV. Ces résultats sont en accord avec ceux de Berman *et. al.*⁴² par exemple.

La figure 3.14 montre les fonctions d'onde de l'électron $d\pi_g$ pour différentes énergies collisionnelles. Les courbes représentent les fonctions d'onde cœur gelé (incluant la polarisabilité) pour $r \leq 15 a_0$ et leurs continuations en terme de fonctions de Coulomb pour $r > 15 a_0$. Les courbes noire et verte représentent les fonctions d'onde à des énergies respectivement inférieure et supérieure à l'énergie de la résonance. On voit sur la courbe rouge, qui est proche de l'énergie de la résonance, que la fonction d'onde de l'électron a un “pic” de probabilité de présence près du cœur pour cette énergie.

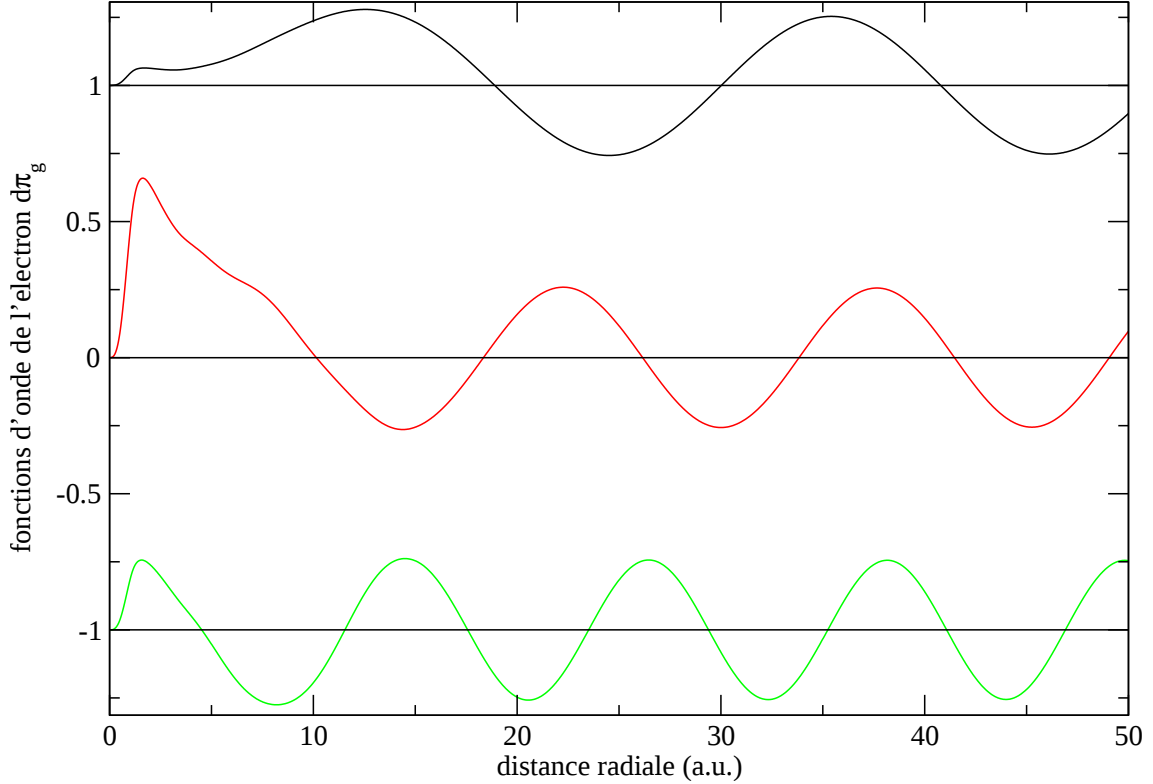


FIG. 3.14 – Fonctions d'onde radiales de l'électron collisionnel pour différentes énergies. La courbe noire correspond à $E = 1.22$ eV, la courbe rouge à $E = 2.36$ eV et la courbe verte à $E = 4$ eV.

3.4.3 Structure vibrationnelle

La première étape pour effectuer le changement de représentation vibrationnelle (VFT) consiste à calculer la fonction $\delta(E, R)$ donnant le déphasage de l'électron $d\pi_g$ en fonction de l'énergie collisionnelle E et de la distance inter-nucléaire R de la cible N_2 .

On effectue donc une série de calcul cœur gelé à différentes distances inter-nucléaire R . La figure 3.15 montre les résultats obtenus : on voit que pour des valeurs de $R > R_e = 2.0693 a_0$, l'énergie de la résonance diminue et celle-ci devient plus aigüe. Au contraire, pour $R < R_e$, l'énergie de la résonance E_{res} ainsi que sa largeur Γ augmentent. A chaque distance

inter-nucléaire R , la fonction $\delta(E, R)$ peut être approximée par un profil de Breit-Wigner

$$\tan(\delta(E, R)) = -\frac{\Gamma(R)}{2(E - E_{res}(R))} \quad (3.52)$$

les fonctions $E_{res}(R)$ et $\Gamma(R)$ donnant respectivement l'énergie et la largeur de la résonance pour la distance inter-nucléaire R considérée. Avec cette approximation, la fonction $\delta(E, R)$ est complètement définie par les fonctions $E_{res}(R)$ et $\Gamma(R)$.

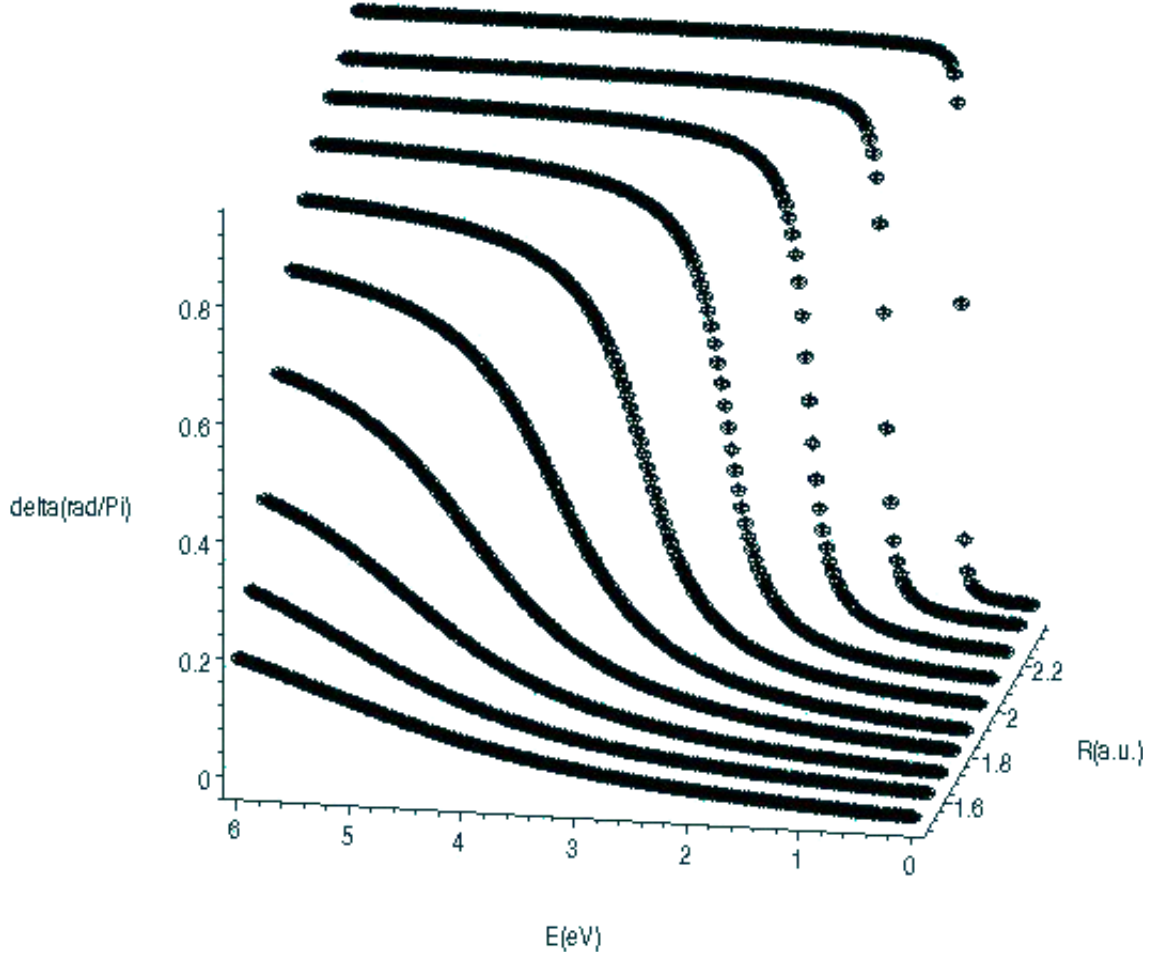


FIG. 3.15 – Déphasage δ d'un électron $d\pi_g$ entrant en collision avec N_2 en fonction de l'énergie collisionnelle E et de la distance inter-nucléaire R de la cible N_2 .

La VFT requiert en principe que la fonction $\delta(E, R)$ ne soit pas une fonction trop dépendante de l'énergie E . Ce n'est manifestement pas le cas ici où l'on a

$$\frac{\partial \delta(E, R)}{\partial E} \text{ devient très grand pour } E \approx E_{res} \quad (3.53)$$

pour certaine valeur de R . Pour circonvenir à cette difficulté, on utilise des fonctions de Coulomb $\{f_{El}^0(r), g_{El}^0(r)\}$ différentes des fonctions habituellement utilisées.⁴³

Les fonctions de Coulomb $\{f_{El}(r), g_{El}(r)\}$ utilisées jusqu'ici sont des fonctions normalisées à l'énergie. Pour ce cas particulier où la charge nette $\mathcal{Z}$ de N_2 est nulle, le comportement asymptotique de ces fonctions est

$$f_{El}(r) \rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \quad (3.54a)$$

$$g_{El}(r) \rightarrow -\sqrt{\frac{2}{\pi k}} \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \quad (3.54b)$$

où $k = \sqrt{2E}$. Les fonctions $\{f_{El}^0(r), g_{El}^0(r)\}$ sont définies comme

$$f_{El}^0(r) = k^{-l-1/2} f_{El}(r) \quad (3.55a)$$

$$g_{El}^0(r) = k^{l+1/2} g_{El}(r) \quad (3.55b)$$

de sorte que le Wronskien est conservé : $W(f_{El}(r), g_{El}(r)) = W(f_{El}^0(r), g_{El}^0(r))$. La fonction $\delta^0(E, R)$ obtenue en utilisant $\{f_{El}^0(r), g_{El}^0(r)\}$ peut encore être approximée par un profil de Breit-Wigner ayant une largeur différente

$$\tan(\delta^0(E, R)) = -\frac{\Gamma^0(R)}{2(E - E_{res}(R))} \quad (3.56a)$$

$$\Gamma^0(R) = k^{-2l-1} \Gamma(R) \quad (3.56b)$$

La fonction $\delta^0(E, R)$ est beaucoup moins dépendante de l'énergie E .

On se restreint ici aux seize premiers niveaux vibrationnels de N_2 *i.e.* de $v = 0$ à $v = 15$.

La figure 3.16 montre la courbe de potentiel de l'état fondamental de N_2 ainsi que la position des seize premiers niveaux vibrationnels. Les quantités ϵ_v sont définies comme $\epsilon_v = E - E_v$ où E_v sont les niveaux d'énergies vibrationnels associés aux fonctions d'ondes vibrationnelles $\chi_v(R)$. Ces fonctions sont solutions de l'équation différentielle

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} + V(R)\right) \chi_v(R) = E_v \chi_v(R) \quad (3.57)$$

Les énergies E_v et les fonctions d'onde $\chi_v(R)$ ont été déterminées grâce au programme numérique de Sidky (voir l'article de Sidky *et. al.* ⁴⁴). La courbe $V(R)$ de la figure 3.16 est prise de l'article de Gdanitz⁴⁵. Dans le cas où la fonction $\delta^0(E, R)$ est approximée pour chaque R par un profil de Breit-Wigner comme l'indiquent les équations (3.56), la matrice

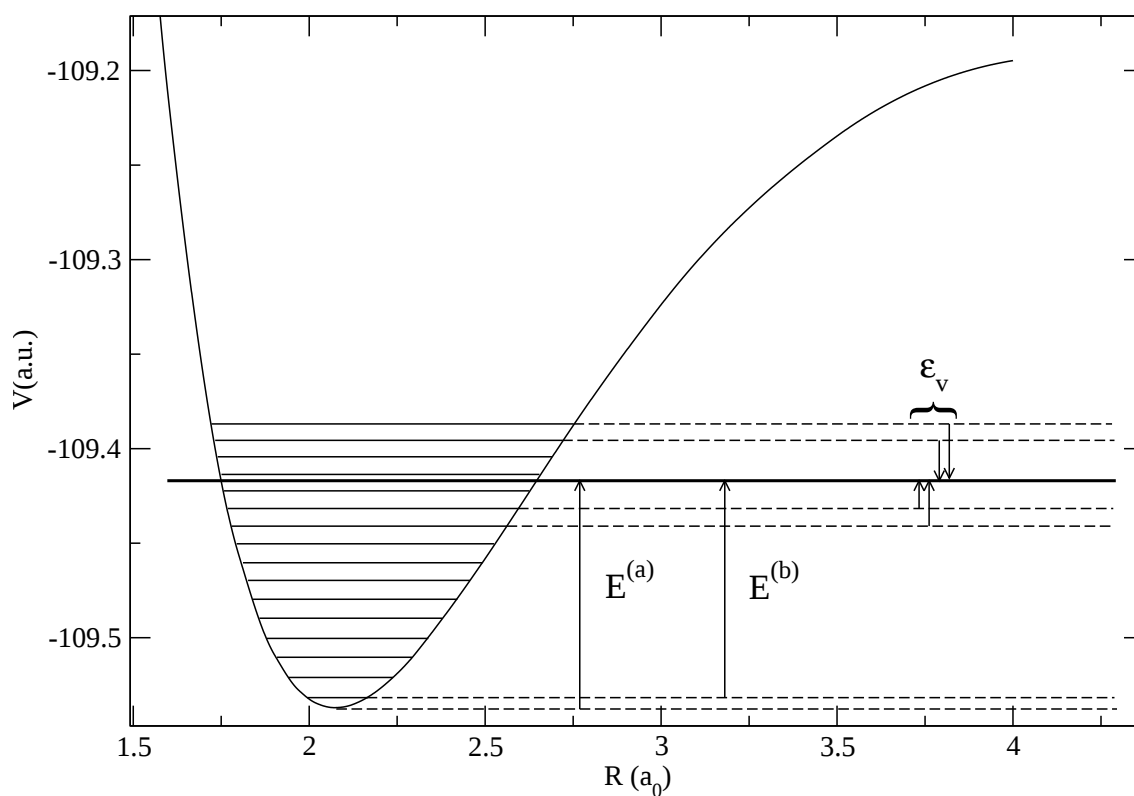


FIG. 3.16 – Energie et niveaux vibrationnels de l'état fondamental de N_2 . La courbe $V(R)$ représente l'énergie totale de l'état fondamental de N_2 en fonction de la distance inter-nucléaire. Les 16 premiers niveaux vibrationnels sont présentés. (a) : énergie collisionnelle dans l'approximation Born-Oppenheimer relative au minimum de $V(R)$. (b) : dans le cadre de la VFT, l'énergie collisionnelle est relative à $E_{v=0}$.

de réaction $(\underline{\mathbf{K}})_{vv'}$ est simplement⁴⁶

$$(\underline{\mathbf{A}})_{vv'} = \epsilon_{v'} \left\langle \chi_v(R) \left| \left(\frac{2\pi}{\Gamma^0(R)} \right)^{1/2} \right| \chi_{v'}(R) \right\rangle - \left\langle \chi_v(R) \left| \left(\frac{2\pi}{\Gamma^0(R)} \right)^{1/2} E_{res}(R) \right| \chi_{v'}(R) \right\rangle \quad (3.58a)$$

$$(\underline{\mathbf{B}})_{vv'} = - \left\langle \chi_v(R) \left| \left(\frac{\pi \Gamma^0(R)}{2} \right)^{1/2} \right| \chi_{v'}(R) \right\rangle \quad (3.58b)$$

$$\underline{\mathbf{K}} = \underline{\mathbf{B}} \underline{\mathbf{A}}^{-1} \quad (3.58c)$$

Il est à noter que la matrice de réaction $\underline{\mathbf{K}}$ ainsi obtenue contient à la fois des voies ouvertes $\epsilon_v > 0$ et des voies fermées $\epsilon_v < 0$. Pour extraire les quantités collisionnelles pouvant être comparées à l'expérience, les conditions limites dans les voies fermées doivent être imposées *i.e.* il faut annuler la partie exponentiellement croissante des fonctions $\{f_{\epsilon_v l}^0(r), g_{\epsilon_v l}^0(r)\}$.

Pour ce faire, on suit la procédure décrite dans Gao *et. al.*⁴⁷ pour obtenir la matrice de diffusion physique $\underline{\mathbf{S}}$ de dimension $(N_o \times N_o)$ où N_o est le nombre de voie ouvertes.

Respectant les notations de Gao *et. al.*, on définit les nombres $k_v = \sqrt{2\epsilon_v}$ pour les voies ouvertes et $\kappa_v = \sqrt{-2\epsilon_v}$ pour les voies fermées. L'espace de configurations Q (resp. P) représente les voies fermées (resp. ouvertes). On définit ensuite les matrices $(\underline{\mathbf{\Gamma}})_{v\alpha}$ et $(\underline{\mathbf{\Lambda}})_{v\alpha}$ comme (à ne pas confondre avec Γ représentant la largeur de la résonance)

$$(\underline{\mathbf{\Gamma}})_{v\alpha} = \begin{cases} (\underline{\mathbf{U}})_{v\alpha} (\kappa_v^{-l-1} \cos(\pi\tau_\alpha) + \kappa_v^l \sin(\pi\tau_\alpha)) & (v \in Q) \\ (\underline{\mathbf{U}})_{v\alpha} k_v^{l+1/2} \sin(\pi\tau_\alpha) & (v \in P) \end{cases} \quad (3.59a)$$

$$(\underline{\mathbf{\Lambda}})_{v\alpha} = \begin{cases} 0 & (v \in Q) \\ (\underline{\mathbf{U}})_{v\alpha} k_v^{-l-1/2} \cos(\pi\tau_\alpha) & (v \in P) \end{cases} \quad (3.59b)$$

où $\underline{\mathbf{U}}$ et $\tan(\pi\tau)$ sont les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice $\underline{\mathbf{K}}$ définie par l'équation (3.58c).

L'application des conditions limites est effectuée en résolvant le problème aux valeurs propres généralisé

$$\underline{\mathbf{\Gamma}} \underline{\mathbf{\mathfrak{A}}} = \tan(\delta) \underline{\mathbf{\Lambda}} \underline{\mathbf{\mathfrak{A}}} \quad (3.60)$$

i.e. trouver les vecteurs propres $\underline{\mathbf{\mathfrak{A}}}$ et les valeurs propres $\tan(\delta)$. Le système défini par l'équation (3.60) possède N_o solutions non triviales $\tan(\delta)$. Ces solutions correspondent aux valeurs propres $e^{2i\delta}$ de la matrice $\underline{\mathbf{S}}$ recherchée. Les vecteurs propres $\underline{\mathbf{E}}$ de $\underline{\mathbf{S}}$ sont donnés par

$$(\underline{\mathbf{E}})_{v\rho} = \sum_{\alpha} (\underline{\mathbf{\mathfrak{A}}})_{\alpha\rho} \left((\underline{\mathbf{\Lambda}})_{v\alpha} \cos(\delta_\rho) + (\underline{\mathbf{\Gamma}})_{v\alpha} \sin(\delta_\rho) \right) \quad (3.61)$$

et est une matrice de dimension $(N_o \times N_o)$. Il est à noter que les vecteurs propres $\underline{\mathbf{A}}$ doivent être renormalisés tel que les vecteurs propres $\underline{\mathbf{E}}$ de $\underline{\mathbf{S}}$ soient orthogonaux : $\underline{\mathbf{E}}^{-1} = \underline{\mathbf{E}}^t$. La matrice de diffusion physique $\underline{\mathbf{S}}$ est alors

$$\underline{\mathbf{S}} = \underline{\mathbf{E}} e^{2i\delta} \underline{\mathbf{E}}^{-1} \quad (3.62)$$

La matrice $e^{2i\delta}$ étant la matrice diagonale collectant les valeurs propres $e^{2i\delta}$. L'élément $\left| (\underline{\mathbf{S}})_{vv'} \right|^2$ est lié à la probabilité du processus

$$\epsilon d\pi_g + X N_2(v) \rightarrow N_2^- \rightarrow \epsilon' d\pi_g + X N_2(v') \quad (3.63)$$

On définit la matrice de transition $\underline{\mathbf{T}}$ et la section efficace d'excitation vibrationnelle $\sigma_{v \rightarrow v'}$ par

$$\underline{\mathbf{T}} = \underline{\mathbf{E}} \left(\frac{e^{2i\delta} - 1}{2i} \right) \underline{\mathbf{E}}^{-1} \quad (3.64a)$$

$$\sigma_{v \rightarrow v'} = g \frac{4\pi}{k_v^2} \left| (\underline{\mathbf{T}})_{vv'} \right|^2 \quad (3.64b)$$

où $g = 2$ est le facteur de dégénérescence de l'état ${}^2\Pi_g$. Les sections efficaces d'excitation vibrationnelles $\sigma_{0 \rightarrow v}$ sont présentées sur la figure 3.17 pour les collisions inélastiques $v \neq 0$ ainsi que la collision élastique $v = 0$. Ces sections efficaces sont en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux de Allan⁴⁸, le tableau 3.9 présentant cette comparaison plus en détails.

Pour chaque section efficace $\sigma_{0 \rightarrow v}$, on observe une structure interférentielle. Herzberg⁴⁹ a donné une explication qualitative de ce phénomène. On s'intéresse donc au phénomène suivant

$$\epsilon d\pi_g + X N_2(v) \rightarrow N_2^- \rightarrow \epsilon' d\pi_g + X N_2(v') \quad (3.65)$$

Dans le cas de N_2 , la durée de vie Γ de la résonance de N_2^- est de l'ordre de la fréquence vibrationnelle ω^- de cet anion *i.e.* $\Gamma \approx \hbar\omega^-$. Ce cas connu sous le nom d'effet boomerang est le cas intermédiaire entre la limite de complexe moléculaire ("compound molecule limit") où $\Gamma \ll \hbar\omega^-$ et la limite d'impulsion ("impulse limit") ayant $\Gamma \gg \hbar\omega^-$. Cela signifie que pendant la durée de vie de la résonance, les noyaux n'ont le temps que de faire quelques vibrations.

Pour le phénomène décrit par l'équation (3.65), à partir du moment où l'anion est créé, les noyaux commencent à vibrer dans une pseudo courbe de potentiel de N_2^- entre les deux point tournants R_t^- et R_t^+ ($R_t^- < R_t^+$). Un autre point important est que la fonction $\Gamma(R)$ augmente quand R diminue. Il résulte que le paquet d'ondes se déplaçant dans la courbe de potentiel de N_2^- est réfléchi en R_t^+ en ne subissant pratiquement aucune auto-ionisation

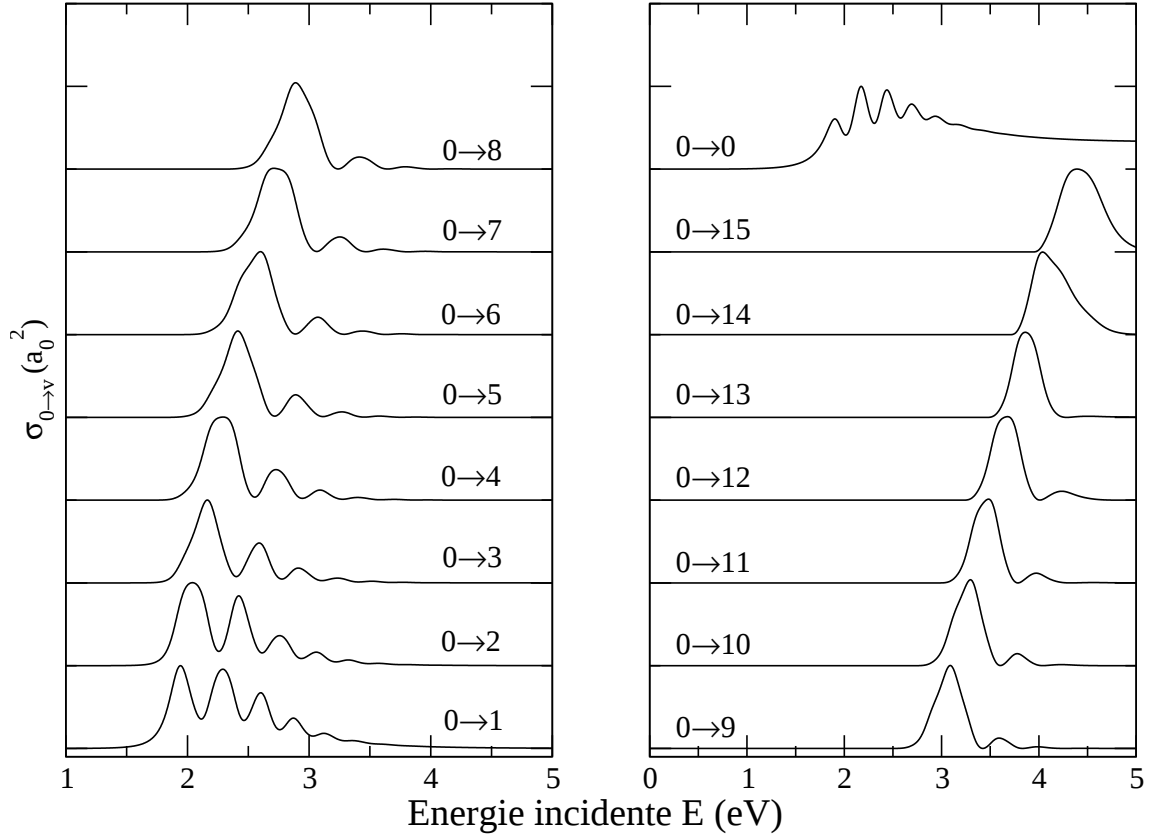


FIG. 3.17 – Sections efficaces d'excitation vibrationnelle pour les collisions inélastiques $0 \rightarrow v$. La collision élastique $0 \rightarrow 0$ est aussi présentée. Chaque courbe est échelonnée telle que l'intensité maximale soit la même pour toutes les courbes (voir Tableau 3.9 pour les intensités relatives).

alors que de retour en R_t^- après cette première réflexion, le paquet d'ondes subit une forte auto-ionisation.

Une onde stationnaire $F(R, \epsilon)$ est ainsi créée résultant de la superposition des paquets d'ondes sortants et réfléchis. La probabilité de la transition décrite par l'équation (3.65) est proportionnelle au facteur de Franck-Condon

$$\sigma_{v \rightarrow v'} \propto \left| \int \chi_{v'}(R) F(R, \epsilon) dR \right|^2 \quad (3.66)$$

Quand l'énergie ϵ augmente, les nœuds de l'onde stationnaire $F(R, \epsilon)$ se déplacent lentement vers les distances inter-nucléaires plus grandes résultant en des oscillations dans le facteur de Franck-Condon de l'équation (3.66).

La forme particulière du premier pic pour les sections efficaces $\sigma_{0 \rightarrow v}$ ayant $v > 1$ notée par Allan est ici reproduite qualitativement.

Pour des raisons de clarté, chaque courbe de la figure 3.17 est échelonnée telle que l'intensité maximale soit la même pour toutes les courbes. Les intensités relatives ainsi que

la position des maxima sont présentés dans le tableau 3.9 et comparés avec les résultats obtenus par Allan⁴⁸.

Transition	Energie(eV)	Intensité relative	Energie(eV) ^(a)	Intensité relative ^(a)
0 → 1	1.94	1	1.95	1
0 → 2	2.04	0.56	2.00	0.66
0 → 3	2.16	0.43	2.15	0.55
0 → 4	2.29	0.23	2.22	0.37
0 → 5	2.41	0.14	2.39	0.23
0 → 6	2.60	6.8(-2)	2.48	0.13
0 → 7	2.70	2.7(-2)	2.64	6.8(-2)
0 → 8	2.88	1.1(-2)	2.82	2.8(-2)
0 → 9	3.08	3.9(-3)	2.95	1.1(-2)
0 → 10	3.29	1.2(-3)	3.09	3.9(-3)
0 → 11	3.48	3.4(-4)	3.30	1.1(-3)
0 → 12	3.67	8.1(-5)	3.87	2.5(-4)
0 → 13	3.86	2.3(-5)	4.02	8.0(-5)
0 → 14	4.03	4.0(-6)	4.16	2.2(-5)
0 → 15	4.38	4.2(-7)	4.32	6.5(-6)

TAB. 3.9 – Sections efficaces d’excitation vibrationnelle à leurs maxima pour les collisions inélastiques. Les intensités relatives sont aussi présentées. Les sections efficaces sont comparées aux résultats expérimentaux de Allan⁴⁸ portés dans les colonnes marquées par (a). Les puissances de 10 sont indiquées entre parenthèses.

La position des maxima est reproduite à environ 70 meV jusqu’à $\sigma_{0 \rightarrow 5}$. Au-delà, les résultats sont moins bons mais restent correctes qualitativement. La troncation de la base des fonctions d’ondes vibrationnelles à $v = 15$ rend la comparaison presque impossible pour les sections efficaces $\sigma_{0 \rightarrow v}$ ayant $v \gtrsim 9$. L’accord avec les résultats de Allan n’est pas très bon concernant les intensités relatives. Bien que les valeurs de Allan soient à $\pm 20\%$, les résultats obtenus ici sont hors de cette barre d’erreur pour certaines transitions.

La figure 3.18 montre la section efficace totale σ_{tot} définie comme

$$\sigma_{tot} = \sum_v \sigma_{0 \rightarrow v} \quad (3.67)$$

La comparaison avec les résultats expérimentaux de Kennerly⁵⁰ est présentée. Les résultats obtenus ici ont été échelonnés pour permettre la comparaison. Il est à rappeler que l’on ne considère ici que la symétrie Π_g car c’est la symétrie responsable de la résonance. Les résultats théoriques ne reproduisent pas les résultats de Kennerly en dehors de la résonance *i.e.* pour $E \lesssim 1.8$ eV et $E \gtrsim 3$ eV. Cela vient probablement du fait que les contributions à la section efficace totale σ_{tot} des autres symétries (notamment la symétrie Σ_g) a été négligée (Voir l’article de Saha dans le livre de Burke *et. al.*⁵¹).

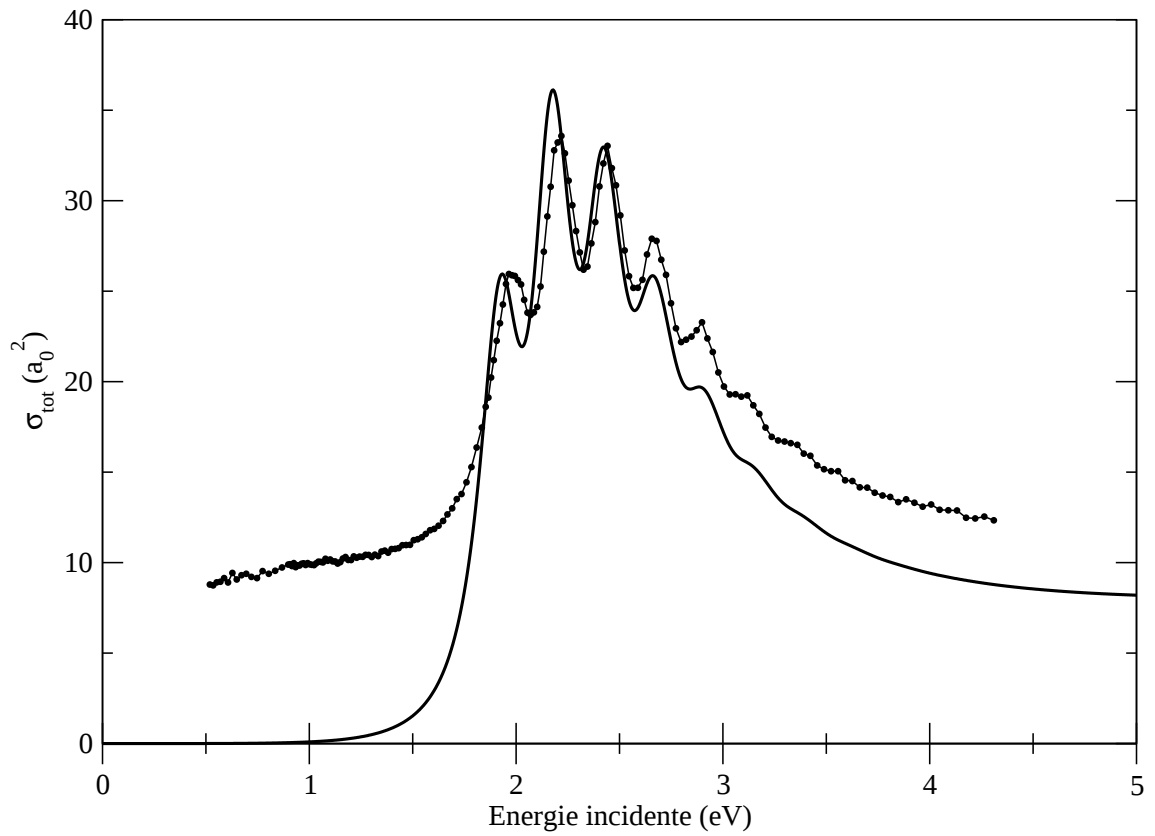


FIG. 3.18 – Section efficace totale $\sigma_{tot} = \sum_v \sigma_{0 \rightarrow v}$ en fonction de l'énergie incidente de l'électron. La courbe (—) montre les résultats obtenus et la courbe (—●—) sont les résultats de Kennerly⁵⁰.

Chapitre 4

Programmes FORTRAN

On présente dans ce chapitre quelques détails techniques concernant le calcul des éléments de matrice des potentiels additionnels, la décomposition en ondes partielles et le formalisme MQDT. Les mots notés en caractères **d'imprimerie** font référence à des termes utilisés en FORTRAN.

4.1 Éléments de matrice des potentiels additionnels

L'utilisation des potentiels additionnels se fait en utilisant des matrices calculées en **real*8**. Si la base contient des fonctions très diffuses (comme par exemple, la base utilisée pour le calcul des états de Rydberg), les éléments de matrices peuvent devenir rapidement très grands : l'élément

$$\int_{x_0}^{\infty} e^{-2\alpha x^2} (x - x_0)^\gamma dx \quad (4.1)$$

pour $\alpha \approx 6 \cdot 10^{-5}$, $x_0 = 7$ et $\gamma = 8$ vaut environ $2 \cdot 10^{16}$. Pour cette raison, avant d'être stocké dans une matrice **real*8**, les éléments de matrice sont calculés en **real*16** pour conserver le plus possible de chiffres significatifs.

Pour le potentiel additionnel cartésien, la formule (2.11) est programmée directement dans le programme **box2.f** qui utilise les fonctions suivantes

$$\text{ggaussint}(\mathbf{n}, \mathbf{s}) = \int_{-\infty}^{\infty} q^n e^{-sq^2} dq \quad (4.2a)$$

$$\text{alpham}(l, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3) = C_{q_1, q_2, q_3}^{n_1, n_2, n_3}(l) \quad (4.2b)$$

$$\text{xigauss}(\mathbf{n}, \mathbf{s}, \mathbf{q}_0) = \int_{q_0}^{\infty} q^n e^{-sq^2} dq \quad (4.2c)$$

où les coefficients $C_{q_1, q_2, q_3}^{n_1, n_2, n_3}(l)$ sont définis par l'équation (2.13).

Le calcul des éléments de matrice du potentiel additionnel sphérique est effectué par le programme **bull2.f**. Ce programme utilise la loi de Leibniz sur la dérivation d'un produit

de fonctions que l'on rappelle ici

$$(f(x)g(x))^{(n)} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{n-k} f(x)^{(n-k)} g(x)^{(k)} \quad (4.3)$$

Trois cas sont à distinguer suivant les valeurs des centres des deux Gaussiennes $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{r}_j$ ainsi que du vecteur $\mathbf{r}_p$ défini par l'équation (2.9b).

- $\mathbf{r}_p = 0$: on obtient une expression analytique pour l'élément de matrice en utilisant les fonctions suivantes

$$\text{xigauss}(\mathbf{n}, \mathbf{s}, \mathbf{q}_0) \quad (4.4a)$$

$$\text{theta}(\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2) = \int_0^\pi \sin(x) \sin^{i_1}(x) \cos^{i_2}(x) dx \quad (4.4b)$$

$$\text{fi}(\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2) = \int_0^{2\pi} \sin^{i_1}(x) \cos^{i_2}(x) dx \quad (4.4c)$$

- $\mathbf{r}_p \neq 0$ et $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$: l'élément de matrice I_0 entre deux fonctions de base ayant un moment angulaire nul est écrit sous la forme (équations (2.16a) et (2.21))

$$I_0 = \langle \chi_i^0 | V_{add}^S(r) | \chi_j^0 \rangle = \sum_{p=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{\gamma-p} (-r_0)^{\gamma-p} I_0^p \quad (4.5a)$$

$$I_0^p = \frac{\pi E_{ij}}{s} \sum_{k=0}^{1+p} \binom{1+p}{1+p-k} r_p^{p-k} [I_1 + (-1)^{p-k} I_2] \quad (4.5b)$$

où I_1 et I_2 sont définies dans l'équation (2.21). On rappelle l'expression de E_{ij} et l'on pose

$$E_{ij} = e^{\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2} \quad (4.6a)$$

$$f(r_p) = r_p^{p-k} \quad (4.6b)$$

$$g(r_p) = [I_1 + (-1)^{p-k} I_2] \quad (4.6c)$$

Pour ce cas $\mathbf{r}_p \neq 0$ et $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$, on a $E_{ij} = 1$. L'élément de matrice entre deux fonctions de base quelconques nécessite les dérivées successives par rapport à r_p de $(f(r_p)g(r_p))$ obtenu en utilisant la loi de Leibniz et la fonction `sdni0(i,p)`

$$\text{sdni0}(\mathbf{i}, \mathbf{p}) = \frac{\partial^i}{\partial r_p^i} [f(r_p)g(r_p)] \quad (4.7)$$

- $\mathbf{r}_p \neq 0$ et $\mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}_j$: par l'intermédiaire de $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{r}_j$, on doit maintenant écrire $E_{ij} = E_{ij}(r_p)$. On doit tenir compte des dérivées successives de E_{ij} par rapport

à r_p . L'élément de matrice souhaité utilise les fonctions

$$\text{sdnfg}(i, p) = \frac{\partial^i}{\partial r_p^i} [f(r_p) g(r_p)] \quad (4.8a)$$

$$\frac{\partial^{n_1}}{\partial x_i^{n_1}} \frac{\partial^{n_2}}{\partial x_j^{n_2}} \frac{\partial^{n_3}}{\partial y_i^{n_3}} \frac{\partial^{n_4}}{\partial y_j^{n_4}} \frac{\partial^{n_5}}{\partial z_i^{n_5}} \frac{\partial^{n_6}}{\partial z_j^{n_6}} [E_{ij}(r_p)] = \text{sdneab}(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) E_{ij}(r_p) \quad (4.8b)$$

Les autres quantités clefs utiles au programme `bull2.f` sont données par les tableaux `dxdypdzp(i, j, k, l)`

$$\frac{\partial^i}{\partial x_p^i} \frac{\partial^j}{\partial y_p^j} \frac{\partial^k}{\partial z_p^k} = \sum_{l=0}^{i+j+k} \text{dxdypdzp}(i, j, k, l) \frac{\partial^l}{\partial r_p^l} \quad (4.9)$$

et `qa(i, j)`

$$(x - x_i)^n e^{-\alpha_i(x-x_i)^2} = \sum_{j=0}^n \text{qa}(n, j) \frac{\partial^j}{\partial x_i^j} [e^{-\alpha_i(x-x_i)^2}] \quad (4.10)$$

Le tableau `qa(n, j)` ainsi défini est

$$\text{qa}(n, j) = \begin{matrix} 1 \\ (x - x_i) \\ (x - x_i)^2 \\ (x - x_i)^3 \\ (x - x_i)^4 \end{matrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{\partial}{\partial x_i} & \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} & \frac{\partial^3}{\partial x_i^3} & \frac{\partial^4}{\partial x_i^4} \\ 1 & \frac{1}{2\alpha_i} & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \frac{1}{2\alpha_i} & 0 & \dots & \dots \\ \frac{1}{2\alpha_i} & 0 & \frac{1}{4\alpha_i^2} & \dots & \dots \\ 0 & \frac{3}{4\alpha_i^2} & 0 & \frac{1}{8\alpha_i^3} & \dots \\ \frac{3}{4\alpha_i^2} & 0 & \frac{3}{4\alpha_i^3} & 0 & \frac{1}{16\alpha_i^4} \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

La subroutine `box2.f`

```

subroutine box2
c
c      elements de matrice pour une boite de dimension x0,y0,z0
c      potentiel : V(x,y,z) = V(x) + V(y) + V(z) avec
c                  V(x) = (x-x0)^n pour x>x0
c                  = (x+x0)^n pour x<-x0
c                  = 0      pour |x|<x0
c      element de matrice ecrit dans aiv
c
c      implicit real*16(a-h,o-z)
c
c      COMMON /BBOX/  expi,expj,xi,yi,zi,xj,yj,zj,
+                  x0,y0,z0,aiv,nxi,nyi,nzi,nxj,nyj,nzj,n
c      common /BS16/  s16
c
```

```

pi=acos(-1.q0)
s=expi+expj
xc=(expi*xi+expj*xj)/(s)
yc=(expi*yi+expj*yj)/(s)
zc=(expi*zi+expj*zj)/(s)
xnorm=(pi)**(-3.q0/2.q0)
rij=qsqrt((xi-xj)**2+(yi-yj)**2+(zi-zj)**2)
expm=(expi*expj)/(expi+expj)
eab=qexp(-expm*(rij)**2)
c
ai0x=0.q0
do 1 l=0,nxi+nxj
1 ai0x=ai0x+alpham(l,0.q0,xi-xc,xj-xc,0,nxi,nxj)*ggaussint(l,s)
ai0y=0.q0
do 2 l=0,nyi+nyj
2 ai0y=ai0y+alpham(l,0.q0,yi-yc,yj-yc,0,nyi,nyj)*ggaussint(l,s)
ai0z=0.q0
do 3 l=0,nzi+nzj
3 ai0z=ai0z+alpham(l,0.q0,zi-zc,zj-zc,0,nzi,nzj)*ggaussint(l,s)
c
c Ici : eab*xnorm*(ai0x*ai0y*ai0z) est la matrice de recouvrement S
c
s16=eab*xnorm*(ai0x*ai0y*ai0z)
c
ainx1=0.q0
do 4 l=0,nxi+nxj+n
4 ainx1=ainx1+alpham(l,xc-xi,xc-xj,xc+x0,nxi,nxj,n)*
+ xigauss(l,s,x0+xc)
ainx2=0.q0
do 5 l=0,nxi+nxj+n
5 ainx2=ainx2+alpham(l,xi-xc,xj-xc,x0-xc,nxi,nxj,n)*
+ xigauss(l,s,x0-xc)
ainx=ainx2+(-1.q0)**(nxi+nxj)*ainx1
ainy1=0.q0
do 6 l=0,nyi+nyj+n
6 ainy1=ainy1+alpham(l,yc-yi,yc-yj,yc+y0,nyi,nyj,n)*
+ xigauss(l,s,y0+yc)
ainy2=0.q0
do 7 l=0,nyi+nyj+n
7 ainy2=ainy2+alpham(l,yi-yc,yj-yc,y0-yc,nyi,nyj,n)*
+ xigauss(l,s,y0-yc)
ainy=ainy2+(-1.q0)**(nyi+nyj)*ainy1
ainz1=0.q0
do 8 l=0,nzi+nzj+n
8 ainz1=ainz1+alpham(l,zc-zi,zc-zj,zc+z0,nzi,nzj,n)*

```

```

+          xigauss(1,s,z0+zc)
ainz2=0.q0
do 9 l=0,nzi+nzj+n
9  ainz2=ainz2+alpham(1,zi-zc,zj-zc,z0-zc,nzi,nzj,n)*
+          xigauss(1,s,z0-zc)
ainz=ainz2+(-1.q0)**(nzi+nzj)*ainz1
aiv=eab*(ainx*ai0y*ai0z)
+   +eab*(ai0x*ainy*ai0z)
+   +eab*(ai0x*ai0y*ainz)
aiv=aiv*xnorm
if(n.eq.0) aiv=aiv/3.q0
return
end

```

La subroutine bull2.f

```

subroutine bull2(nnexp)
c
c  elements de matrice pour une sphere de rayon r0
c  i.e. potentiel nul pour r<r0 et potentiel r^nnexp pour r>r0
c  element de matrice ecrit dans aiv
c
c  implicit real*16(a-h,o-z)
c  integer p
c
c  COMMON /BBULL/  r0,aiv
c  COMMON /BBOX/   expi,expj,xi,yi,zi,xj,yj,zj,
+                x0,y0,z0,aivbo,nxi,nyi,nzi,nxj,nyj,nzj
c  common /bulldat/ qa(0:8,0:8,0:1),qb(0:8,0:8,0:1),
+                dxdydpdzp(0:8,0:8,0:8,0:8),
+                dneabx(0:4,0:4),dneaby(0:4,0:4),
+                dneabz(0:4,0:4)
c
c  pi=acos(-1.q0)
c  xnorm=(pi)**(-3.q0/2.q0)
c  s=expi+expj
c  rij=qsqrt((xi-xj)**2+(yi-yj)**2+(zi-zj)**2)
c  xp=(expi*xi+expj*xj)/(s)
c  yp=(expi*yi+expj*yj)/(s)
c  zp=(expi*zi+expj*zj)/(s)
c  rp=qsqrt(xp**2+yp**2+zp**2)
c  expm=(expi*expj)/(expi+expj)
c  eab=qexp(-expm*(rij)**2)
c  aiv=0.q0
c

```

```
c      Le premier cas : rp = 0
c
      if(qabs(rp).lt.1.q-20) then
        if(xi.eq.0.q0) then
          ienxi=0
        else
          ienxi=nxi
        endif
        if(yi.eq.0.q0) then
          ienyi=0
        else
          ienyi=nyi
        endif
        if(zi.eq.0.q0) then
          ienzi=0
        else
          ienzi=nzi
        endif
        if(xj.eq.0.q0) then
          ienxj=0
        else
          ienxj=nxj
        endif
        if(yj.eq.0.q0) then
          ienyj=0
        else
          ienyj=nyj
        endif
        if(zj.eq.0.q0) then
          ienzj=0
        else
          ienzj=nzj
        endif
        do 5 i=0,ienxi
        do 5 j=0,ienyi
        do 5 k=0,ienzi
        do 5 l=0,ienxj
        do 5 m=0,ienyj
        do 5 n=0,ienzj
        if(xi.eq.0.q0) then
          a1=1.q0
          ii=nxi
          b1=1.q0
        else
          ii=i
```

```
        a1=(-xi)**(nxi-ii)
        b1=qbinom(nxi,nxi-ii)
    endif
    if(yi.eq.0.q0) then
        a2=1.q0
        jj=nyi
        b2=1.q0
    else
        jj=j
        a2=(-yi)**(nyi-jj)
        b2=qbinom(nyi,nyi-jj)
    endif
    if(zi.eq.0.q0) then
        a3=1.q0
        kk=nzi
        b3=1.q0
    else
        kk=k
        a3=(-zi)**(nzi-kk)
        b3=qbinom(nzi,nzi-kk)
    endif
    if(xj.eq.0.q0) then
        a4=1.q0
        ll=nxj
        b4=1.q0
    else
        ll=l
        a4=(-xj)**(nxj-ll)
        b4=qbinom(nxj,nxj-ll)
    endif
    if(yj.eq.0.q0) then
        a5=1.q0
        mm=nyj
        b5=1.q0
    else
        mm=m
        a5=(-yj)**(nyj-mm)
        b5=qbinom(nyj,nyj-mm)
    endif
    if(zj.eq.0.q0) then
        a6=1.q0
        nn=nzj
        b6=1.q0
    else
        nn=n
```

```

        a6=(-zj)**(nzj-nn)
        b6=qbinom(nzj,nzj-nn)
    endif
    coeff=a1*a2*a3*a4*a5*a6*b1*b2*b3*b4*b5*b6
    i1=2+nnexp+ii+jj+kk+ll+mm+nn
    i2=ii+jj+ll+mm
    i3=kk+nn
    i4=jj+mm
    i5=ii+ll
    aiv=aiv+coeff*xigauss(i1,s,r0)*theta(i2,i3)*fi(i4,i5)
5      continue
    aiv=aiv*eaab
    goto 41
else
c
c      Le deuxieme cas : rp /= 0 , memes centres
c
    if(xi.eq.xj.and.yi.eq.yj.and.zi.eq.zj) then
        do 10 i=0,8
            if(qa(nxi+nxj,i,1)==0.q0) goto 10
        do 11 j=0,8
            if(qa(nyi+nyj,j,1)==0.q0) goto 11
        do 1 k=0,8
            coeff1=qa(nxi+nxj,i,1)*qa(nyi+nyj,j,1)*qa(nzi+nzj,k,1)
            if(coeff1.eq.0.q0) goto 1
        do 2 ii=0,8
            coeff2=dxpdypdzp(i,j,k,ii)
            if(coeff2.eq.0.q0) goto 2
            aiv=aiv+coeff1*coeff2*sdni0(ii,nnexp)
2          continue
1          continue
11         continue
10         continue
            goto 41
        else
c
c      Finalement, le dernier cas : rp /= 0 , centres differents
c
        do 30 i=0,4
            if(qa(nxi,i,0)==0.q0) goto 30
        do 31 j=0,4
            if(qb(nxj,j,0)==0.q0) goto 31
        do 32 k=0,4
            if(qa(nyi,k,0)==0.q0) goto 32
        do 33 l=0,4

```

```

        if(qb(nyj,l,0)==0.q0) goto 33
do 34 m=0,4
        if(qa(nzi,m,0)==0.q0) goto 34
do 3 n=0,4
        coeff1=qa(nxi,i,0)*qb(nxj,j,0)*qa(nyi,k,0)
+          *qb(nyj,l,0)*qa(nzi,m,0)*qb(nzj,n,0)
        if(coeff1.eq.0.q0) goto 3
do 4 ii=0,i
do 4 jj=0,j
do 4 kk=0,k
do 4 ll=0,l
do 4 mm=0,m
do 4 nn=0,n
        coeff2=expi**(ii+kk+mm)*expj**(jj+ll+nn)
+          /s**(ii+jj+kk+ll+mm+nn)
do 6 iii=0,8
        coeff3=dxpdypdzp(ii+jj,kk+ll,mm+nn,iii)
        if(coeff3.eq.0.q0) goto 6
        coeff4=qbinom(i,i-ii)*qbinom(j,j-jj)*qbinom(k,k-kk)
+          *qbinom(l,l-ll)*qbinom(m,m-mm)*qbinom(n,n-nn)
        aiv=aiv+coeff1*coeff2*coeff3*coeff4*sdnfg(iii,nnexp)
+          *sdneab(i-ii,j-jj,k-kk,l-ll,m-mm,n-nn)
6          continue
4          continue
3          continue
34         continue
33         continue
32         continue
31         continue
30         continue
        goto 41
    endif
endif
c
41    aiv=aiv*xnorm
    return
end

```

4.2 Les fonctions de Coulomb sphériques $\{f_{el}(r), g_{el}(r)\}$

La partie radiale de la fonction d'onde d'un électron d'énergie ϵ et de moment angulaire l soumis au potentiel créé par une charge positive Z est la fonction régulière de Coulomb

$f_{el}(r)$. Cette fonction obéit à l'équation différentielle suivante

$$\frac{d^2 f_{el}(r)}{dr^2} + \omega^2(r) f_{el}(r) = 0 \quad (4.12a)$$

$$2 \left(\epsilon - \left(-\frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) \right) = \omega^2(r) \quad (4.12b)$$

Cette équation différentielle du deuxième ordre, homogène, possède une deuxième solution, linéairement indépendante à $f_{el}(r)$ et notée $g_{el}(r)$.

$f_{el}(r)$ est régulière à $r = 0$ et se comporte comme r^{l+1} . $g_{el}(r)$ est irrégulière à $r = 0$ et se comporte comme r^{-l} .

En MQDT, les fonctions de Coulomb sont exprimées grâce à une fonction d'amplitude $\tilde{\alpha}(r)$ et une fonction de phase $\phi(r)$

$$f_{el}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \tilde{\alpha}(r) \sin(\phi(r)) \quad (4.13a)$$

$$g_{el}(r) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \tilde{\alpha}(r) \cos(\phi(r)) \quad (4.13b)$$

où la constante $\pi^{-1/2}$ fixe le Wronskien $W(f_{el}(r), g_{el}(r)) = \pi^{-1}$. Sous cette forme, dans la région classiquement interdite *i.e.* où $\omega^2(r) < 0$, l'amplitude $\tilde{\alpha}(r)$ diverge. Pour éviter tout problème numérique, les fonctions de Coulomb sont plutôt définies comme

$$f_{el}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha(r)}} \sin(\phi(r)) \quad (4.14a)$$

$$g_{el}(r) = -\frac{1}{\sqrt{\pi\alpha(r)}} \cos(\phi(r)) \quad (4.14b)$$

En portant ces expressions dans l'équation (4.12a), on obtient les équations différentielles suivantes pour les fonctions de phase et d'amplitude²¹

$$\frac{d^2 \alpha(r)}{dr^2} = 2(\omega^2(r)\alpha(r) - \alpha^3(r)) + \frac{3}{2\alpha(r)} \left(\frac{d\alpha(r)}{dr} \right)^2 \quad (4.15a)$$

$$\frac{d\phi(r)}{dr} = \alpha(r) \quad (4.15b)$$

Pour représenter au mieux la région $r \approx 0$, on effectue le changement de variable suivant

$$\rho = ar + b \ln(r) \quad (4.16)$$

où a et b sont deux constantes. Les deux équations différentielles (4.15) deviennent, dans la nouvelle variable ρ

$$\frac{d^2 \alpha(\rho)}{d\rho^2} = \frac{b}{(ar+b)^2} \frac{d\alpha(\rho)}{d\rho} + \frac{2r^2}{(ar+b)^2} (\omega^2(r)\alpha(\rho) - \alpha^3(\rho)) + \frac{3}{2\alpha(\rho)} \left(\frac{d\alpha(\rho)}{d\rho} \right)^2 \quad (4.17a)$$

$$\frac{d\phi(\rho)}{d\rho} = \left(\frac{r}{ar+b} \right) \alpha(\rho) \quad (4.17b)$$

où $r = r(\rho)$. La grille de points en ρ est une grille à pas constant h *i.e.* $\rho_i = \rho_1 + (i - 1)h$ alors que la grille en r a un pas non constant avec une grande densité de point près de $r \approx 0$. L'équation (4.17a) est résolue en utilisant une méthode propagatrice (Runge-Kutta) et la fonction de phase ϕ est obtenue par simple intégration de la fonction d'amplitude (équation (4.17b)).

Les conditions initiales pour la phase $\alpha(r)$ sont données par l'approximation WKB au 3^{ième} ordre⁵²

$$\alpha(r) = \omega \left(1 + \frac{3}{8} \frac{\omega'^2}{\omega^4} - \frac{1}{4} \frac{\omega''}{\omega^3} \right) \quad (4.18a)$$

$$\begin{aligned} \alpha'(r) = & \omega' \left(1 + \frac{3}{8} \frac{\omega'^2}{\omega^4} - \frac{1}{4} \frac{\omega''}{\omega^3} \right) \\ & + \omega \left(\frac{3}{2} \frac{\omega' \omega''}{\omega^4} - \frac{3}{2} \frac{\omega'^3}{\omega^5} - \frac{1}{4} \frac{\omega'''}{\omega^3} \right) \end{aligned} \quad (4.18b)$$

où les deux quantités ci-dessus sont à évaluer à $r = r_c$ correspondant au minimum de la fonction $|Q(r)|$ définie par

$$Q(r) = \frac{3}{8} \frac{\omega'^2}{\omega^4} - \frac{1}{4} \frac{\omega''}{\omega^3} \quad (4.19)$$

Ici, les constantes a et b du changement de grille de l'équation (4.16) sont $a = \frac{1}{5}$ et $b = l + 1$ où l est le moment angulaire de $f_{\ell}(r)$. Pour $\epsilon < 0$, les points tournants r_i sont les points pour lesquels on a $\omega^2(r_i) = 0$. Pour $l = 0$, on a un point tournant r_1 et pour $l \neq 0$, on a deux points tournants $\{r_1, r_2\}$. L'intégration est effectuée jusqu'à $r_{max} = 3 \max(r_1, r_2)$.

Pour $\epsilon > 0$, on doit intégrer jusqu'à atteindre la zone asymptotique. On définit la précision asymptotique ι comme⁵³

$$\iota = \frac{\sqrt{\left[\left(\frac{\mathcal{Z}}{k} \right)^2 + l(l+1) \right]^2 + \left(\frac{\mathcal{Z}}{k} \right)^2}}{r^2 \omega^2(r)} \quad (4.20)$$

où $k\mathcal{Z} = \sqrt{2\epsilon}$ et on intègre jusqu'à ce que ι soit suffisamment petit. Ici, on intègre jusqu'à ce que $\iota = 5 \cdot 10^{-4}$.

La figure 4.1 montre les résultats pour l'état $4p$ *i.e.* $l = 1$ et $\epsilon = -1/32$ a.u. La figure 4.1(a) montre l'enveloppe des fonctions de Coulomb formée par les fonctions $\pm \pi^{-1/2} \tilde{\alpha}(r)$. A chaque zéro de $f_{\ell}(r)$ correspond approximativement un extremum de $g_{\ell}(r)$ et inversement. La figure 4.1(b) montre la fonction de phase $\phi(r)$. Pour cet exemple, la phase accumulée est $\beta = \phi(\infty) = \pi(n^* - l) = 3\pi$. A chaque zéro de $f_{\ell}(r)$, la phase augmente de π et à chaque extremum de $f_{\ell}(r)$, elle augmente de $\pi/2$.

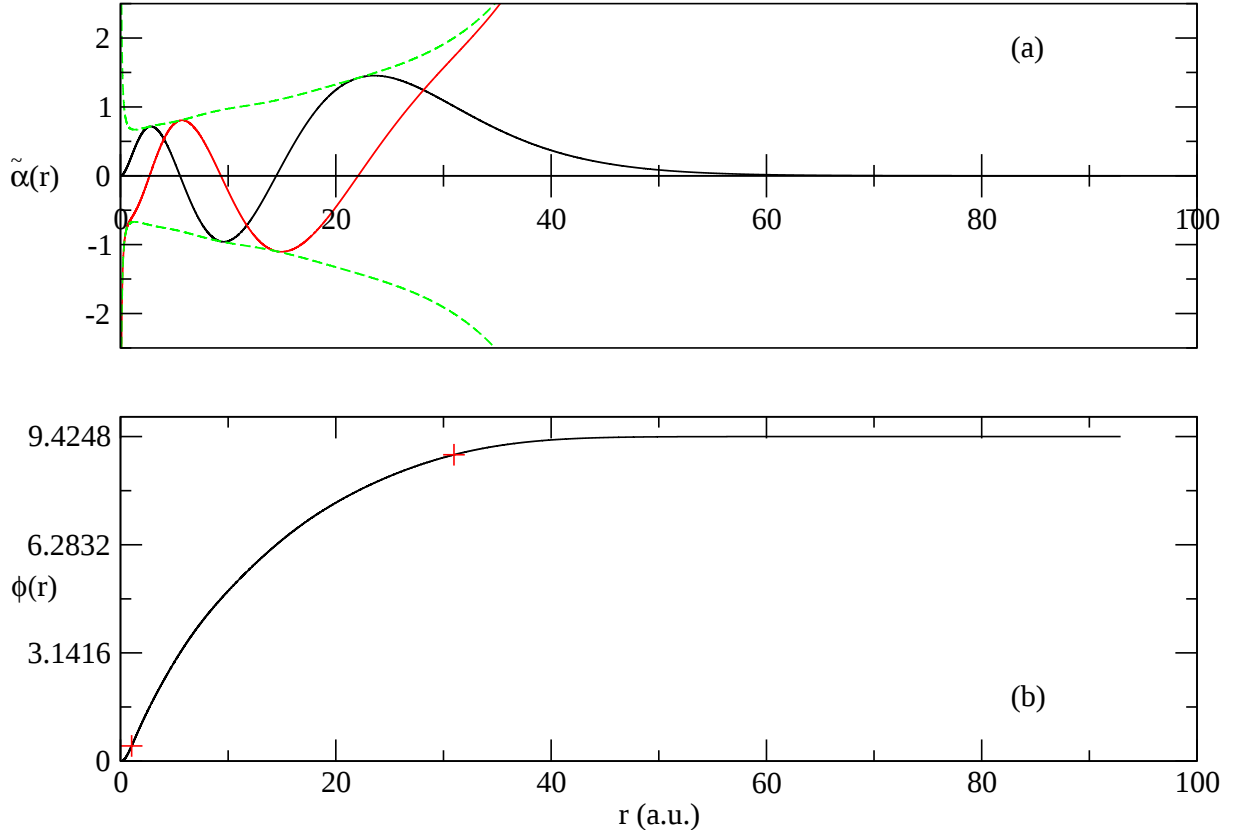


FIG. 4.1 – Fonctions de Coulomb pour l'état $4p$. (a) : fonction d'amplitude $\pm\pi^{-1/2}\tilde{\alpha}(r)$ et les fonctions de Coulomb $f_{el}(r)$ et $g_{el}(r)$ correspondantes. (b) : fonction de phase $\phi(r)$. Les symboles + indiquent les points tournants.

4.3 La décomposition en ondes partielles sphériques

On veut développer une orbitale cœur gelé $\varphi(x, y, z)$ en ondes partielles

$$\varphi(x, y, z) = r^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.21)$$

i.e. obtenir les fonctions $R_{lm}(r)$. Cette orbitale $\varphi(x, y, z)$ se développe sur les fonctions de base $\chi_A(x, y, z)$

$$\chi_A(x, y, z) = \mathcal{N}_A (x - x_A)^i (y - y_A)^j (z - z_A)^k e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)^2} \quad (4.22)$$

On utilise la procédure décrite dans la référence³¹ pour développer chaque fonction de base $\chi_A(x, y, z)$ en ondes partielles. Tout d'abord, les fonctions Gaussiennes cartésiennes $\chi_A(x, y, z)$ sont développées en terme de fonctions Gaussiennes sphériques définies par

$$\chi_A(\mathbf{r}) = \tilde{\mathcal{N}}_A |\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|^{2N+L} Y_{LM}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{r}_A}) e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{r}_A)^2} \quad (4.23)$$

La notation $\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{r}_A}$ désigne les angles polaires du vecteur $\mathbf{r} - \mathbf{r}_A$. Pour le cas particulier $r_A = 0$, on a

$$\begin{aligned}\varkappa_A(\mathbf{r}) &= \tilde{\mathcal{N}}_A r^{2N+L} e^{-\alpha r^2} Y_{LM}(\theta, \phi) \\ &= r^{-1} R_{NLM}(r) Y_{LM}(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (4.24)$$

Pour le cas plus général $r_A \neq 0$, on programme directement la formule explicite donnant la décomposition de ces fonctions Gaussiennes sphériques en ondes partielles³¹

$$\begin{aligned}\varkappa_A(\mathbf{r}) &= 4\pi \tilde{\mathcal{N}}_A r_A^{2N} e^{-\alpha(\mathbf{r}^2 + \mathbf{r}_A^2)} \sum_{l_1, l_2=0}^L \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l', l''} \sum_{m', m''} \\ &\quad \times C(l_1, l_2, l, l', m', l'', m'', L, M) r^{l_1} r_A^{l_2} \zeta_l^{(2N)}(\alpha, r, r_A) Y_{l''m''}(\Omega_{\mathbf{r}_A}) Y_{l'm'}(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (4.25)$$

où la somme sur l' va de $|l - l_1|$ à $l + l_1$, l'' va de $|l - l_2|$ à $l + l_2$ et m' (resp. m'') va de $[-l' \dots +l']$ (resp. $[-l'' \dots +l'']$).

La décomposition en théorie infinie ($\sum_{l=0}^{\infty}$) n'est évidemment pas possible : ici, on se restreint à $l \leq 7$. Les fonctions de base Gaussiennes cartésiennes utilisées ont un moment angulaire $L \leq 4$ (fonctions g). La somme sur l' de l'équation (4.25) doit donc aller jusqu'à $l' = 11$.

Les ondes partielles souhaitées sont évaluées sur une grille de points en r et stockées dans le tableau `basrad_fkt(i,0:11,-11:11,k)` de type `complex*16` (du fait de la présence de $Y_{l''m''}(\Omega_{\mathbf{r}_A})$ qui est complexe).

`basrad_fkt(i,1,m,k)` contient la valeur de l'onde partielle pour $Y_{lm}(\theta, \phi)$, pour la fonction de base n° i au point $r = r_k$. Le cas particulier $r_A = 0$ est effectuée par le programme `rmat.f90` qui utilise les fonctions `zamena(rho,a,b)` qui effectue le changement de grille défini par l'équation (4.16) et la fonction `nalphanl(alpha,n,1)` qui calcule la constante de normalisation des fonctions $\varkappa_A(\mathbf{r})$.

$$\begin{aligned}\text{nalphanl}(\alpha, n, 1) &= \tilde{\mathcal{N}}_A \\ &= \left(2 \frac{(2\alpha)^{2N+L+3/2}}{\Gamma(2N+L+3/2)} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (4.26)$$

A noter que dans les programmes ci-après, pour toutes les quantités r^l , on doit faire un test si $r = 0$ et $l = 0$ pour éviter le cas 0^0 et que la constante `zco` contient le facteur de normalisation des Gaussiennes cartésiennes $\tilde{\mathcal{N}}_A$.

Le programme `rmat.f90`

```
subroutine rmat(basrad_fkt,nozeros)
  complex*16,external :: sgf
  real*8,external :: nalphanl
  real*8 :: pi
  complex*16,dimension(nozeros,0:11,-11:11,100) :: basrad_fkt
```

```

common /part/    alpha,ra,thetaa,fia,theta,fi,zco,co,ibas,n,l,m,ll
common /grille/  rhomin,rhmax,pas,nbrpoint
common /points/  i

pi=dacos(-1.d0)
rho=rhomin
do i=1,nbrpoint
  r=zamena(rho,1.d0,1.d0)
  if(dabs(ra)<1.d-10) then
    if(r==0.d0.and.n==0.and.l==0) then
      c3=1.d0
    else
      c3=r**(2*n+1)
    endif
    c2=nalphanl(alpha,n,l)*c3*dexp(-alpha*(r**2))
    z1=dcmplx(c2*r,0.d0)*zco
    basrad_fkt(ibas,ll,m,i)=basrad_fkt(ibas,ll,m,i)+z1
  else
    c1=dreal(sgf(alpha,n,l,m,r,theta,fi,ra,thetaa,fia,basrad_fkt,nozeros))
  endif
  rho=rho+pas
end do
return
end subroutine rmat

```

Le cas plus général de l'équation (4.25) est effectué par la fonction `sgf()`. Cette fonction utilise les fonctions `ylm(l,m,theta,fi) = Ylm(θ, φ)` et les fonctions `c()` et `dzeta()` qui calculent les quantités correspondantes de l'équation (4.25).

$$c(l_1, l_2, l, l', m', m'', L, M) = C(l_1, l_2, l, l', m', m'', L, M) \quad (4.27)$$

$$dzeta(l, 2*n, alpha, r, ra) = \zeta_l^{(2N)}(\alpha, r, r_A) \quad (4.28)$$

avec³¹

$$\begin{aligned}
C(l_1, l_2, l, l', m', m'', L, M) \\
= (-1)^{L+l+M} \delta_{l_1+l_2, L} G(l_1, l_2, L) H(l_1, l, l') H(l_2, l, l'') \\
\times \sqrt{(2L+1)(2l'+1)(2l''+1)} \begin{Bmatrix} l' & l'' & L \\ l_2 & l_1 & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l' & l'' & L \\ m' & m'' & -M \end{pmatrix}
\end{aligned} \quad (4.29)$$

$$G(l_1, l_2, L) = (-1)^{l_2} \left(\frac{4\pi(2L+1)!}{(2l_1+1)!(2l_2+1)!} \right)^{1/2} \quad (4.30)$$

$$H(l_1, l, l') = \left(\frac{(2l_1+1)(2l+1)}{4\pi(2l'+1)} \right)^{1/2} \langle l_1 l 0 0 | l' 0 \rangle \quad (4.31)$$

où $\langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L M \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan.

$$\zeta_l^{(2N)}(\alpha, r, r_A) = 4\pi \sum_{l''=0}^N \sum_{l'=|l-l''|}^{l+l''} H^2(l', l'', l) R_{l''}^{(2N)}(r, r_A) i_{l'}(2\alpha r r_A) \quad (4.32)$$

$$R_{l''}^{(2N)}(r, r_A) = \sum_{i=l''}^{2N-l''} T_{l'',i}^{(2N)} \left(\frac{r}{r_A} \right)^i \quad (4.33)$$

$$T_{l'',i}^{(2N)} = \sum_{j=l''}^{j'} (-1)^{l''} \frac{j!(2N)!!}{l!(j-l'')!!(j+l''+1)!!(i-l'')!!(2N-l''-i)!!} \quad (4.34)$$

Dans l'équation (4.34), la limite supérieure de la somme j' vaut N si l'' est pair et $N-1$ si l'' est impair. Dans les équations (4.33) et (4.34), le signe prime sur les sommes indique que celles-ci se font par pas de 2. Dans l'équation (4.32), les $i_l(r)$ sont les fonctions de Bessel sphériques modifiées

$$i_l(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2r}} I_{l+\frac{1}{2}}(r) \quad (4.35)$$

Dans la fonction `sgf.f90` apparaît, dans le calcul de `c5`, le coefficient $e^{-\alpha(r-r_A)^2}$ alors que l'on a dans l'équation (4.25) un coefficient $e^{-\alpha(r^2+r_A^2)}$. On a

$$e^{-\alpha(r-r_A)^2} = e^{-\alpha(r^2+r_A^2)} e^{2\alpha r r_A} \quad (4.36)$$

et pour éviter tout problème de divergence des fonctions de Bessel, le programme `besseli(n,r)` calcule en fait

$$\text{besseli}(n,r) = e^{-r} I_n(r) \quad (4.37)$$

de sorte qu'un facteur $e^{-2\alpha r r_A}$ apparaît dans le calcul de $i_{l'}(2\alpha r r_A)$ de l'équation (4.32).

La fonction `sgf.f90`

```
complex*16 function sgf(alpha,n,ll,m,r,theta,fi,ra,thetaa,fia,basrad_fkt,nozeros)
!!$ spherical gaussian function centre en {ra,thetaa,fia}
  real*8,intent(in) :: alpha,r,theta,fi,ra,thetaa,fia
  integer*4,intent(in) :: n,ll,m
  real*8 :: pi
  real*8,external :: c,dzeta,nalphanl
  common /part/ r1(6),zco,co,ibas,i1(3)
  common /points/ i
  complex*16,external :: ylm
  complex*16,dimension(nozeros,0:11,-11:11,100) :: basrad_fkt

  pi=dacos(-1.d0)
  sgf=(0.d0,0.d0)
```

```

!
c5=4.d0*pi*nalphanl(alpha,n,ll)*ra**(2*n)*dexp(-alpha*(r-ra)**2)
z6=dcmplx(c5*r,0.d0)
!
do l1=0,ll
  do l2=0,ll
    do l=0,7 ! Ici, la somme infinie est tronquee
      do lp=jiabs(l-l1),l+l1
        do ls=jiabs(l-l2),l+l2
          do mp=-lp,lp
            do ms=-ls,ls
              if(mp+ms/=m) cycle
              if(mod(l1+l+lp,2)/=0.or.mod(l2+l+ls,2)/=0) cycle
              c1=c(l1,l2,l,lp,mp,ls,ms,ll,m)
              if(r==0.d0.and.l1==0) then
                c2=ra**l2
              else
                c2=r**l1*ra**l2
              endif
              c3=dzeta(l,2*n,alpha,r,ra)
              z4=ylm(ls,ms,thetaa,fia)
              z1=dcmplx(c1,0.d0)
              z2=dcmplx(c2,0.d0)
              z3=dcmplx(c3,0.d0)
              z5=z1*z2*z3*z4
              c4=dreal(z5)
              if(c4/=0.d0) basrad_fkt(ibas,lp,mp,i)=&
                basrad_fkt(ibas,lp,mp,i)+z5*z6*zco
              sgf=sgf+z1*z2*z3*z4*ylm(lp,mp,theta,fi)
            end do
          end do
        end do
      end do
    end do
  end do
end do
sgf=sgf*4.d0*pi*nalphanl(alpha,n,ll)*ra**(2*n)
sgf=sgf*dexp(-alpha*(r-ra)**2)
return
end function sgf

```

Finalement, on applique les transformations définies par les équations (2.30) pour obtenir la décomposition suivante utilisant des harmoniques sphériques réelles

$$\varphi(x, y, z) = r^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \mathfrak{R}_{lm}(r) \mathfrak{Y}_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.38)$$

4.4 Les moments de transition dipolaire

Etant donné deux orbitales développées en ondes partielles

$$\varphi^{(i)}(x, y, z) = r^{-1} \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \mathfrak{R}_{l_1 m_1}^{(i)}(r) \mathfrak{Y}_{l_1 m_1}^{(i)}(\theta, \phi) \quad (4.39a)$$

$$\varphi^{(f)}(x, y, z) = r^{-1} \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=-l_2}^{+l_2} \mathfrak{R}_{l_2 m_2}^{(f)}(r) \mathfrak{Y}_{l_2 m_2}^{(f)}(\theta, \phi) \quad (4.39b)$$

on veut calculer le moment de transition dipolaire entre ces deux orbitales

$$\begin{aligned} \mathbf{d} &= \langle \varphi^{(i)} | \mathbf{r} | \varphi^{(f)} \rangle \\ &= \sum_{l_1, l_2, m_1, m_2} \iiint \mathfrak{R}_{l_1 m_1}^{(i)}(r) \mathfrak{Y}_{l_1 m_1}^{(i)}(\theta, \phi) \mathbf{r} \mathfrak{R}_{l_2 m_2}^{(f)}(r) \mathfrak{Y}_{l_2 m_2}^{(f)}(\theta, \phi) \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \\ &= \sum_{l_1, l_2, m_1, m_2} \langle l_1 m_1 | \mathbf{r} | l_2 m_2 \rangle \end{aligned} \quad (4.40)$$

Du fait du facteur r^{-1} dans les équations (4.39), l'élément différentiel est $d\tau = \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$ et non $d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$. On rappelle les expressions des trois harmoniques sphériques réelles ayant $l = 1$

$$\begin{pmatrix} \mathfrak{Y}_{11}(\theta, \phi) \\ \mathfrak{Y}_{1-1}(\theta, \phi) \\ \mathfrak{Y}_{10}(\theta, \phi) \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

d'où

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \begin{pmatrix} \mathfrak{Y}_{11}(\theta, \phi) \\ \mathfrak{Y}_{1-1}(\theta, \phi) \\ \mathfrak{Y}_{10}(\theta, \phi) \end{pmatrix} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathfrak{Y}_{1m}(\theta, \phi) \quad (4.42)$$

On peut réécrire le moment de transition dipolaire partiel $\langle l_1 m_1 | \mathbf{r} | l_2 m_2 \rangle$ comme

$$\begin{aligned} \langle l_1 m_1 | \mathbf{r} | l_2 m_2 \rangle &= \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int \mathfrak{R}_{l_1 m_1}^{(i)}(r) r \mathfrak{R}_{l_2 m_2}^{(f)}(r) dr \iint \mathfrak{Y}_{l_1 m_1}^{(i)}(\theta, \phi) \mathfrak{Y}_{1m}(\theta, \phi) \mathfrak{Y}_{l_2 m_2}^{(f)}(\theta, \phi) d\Omega \end{aligned} \quad (4.43)$$

Pour un ensemble de trois harmoniques sphériques complexes, on a

$$\begin{aligned} \iint Y_{l_1 m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \phi) Y_{l_3 m_3}(\theta, \phi) d\Omega &= \\ &= \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.44)$$

d'où en utilisant la relation

$$l_{>} = \max(l_1, l_2) \quad (4.45a)$$

$$(-1)^{l_{>}} \sqrt{l_{>}} = \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.45b)$$

on a

$$\langle l_1 m_1 | \mathbf{r} | l_2 m_2 \rangle = (-1)^{l_{>}} \sqrt{l_{>}} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ m_1 & m & m_2 \end{pmatrix}' \int \mathfrak{R}_{l_1 m_1}^{(i)}(r) r \mathfrak{R}_{l_2 m_2}^{(f)}(r) dr \quad (4.46)$$

où le prime sur le symbole 3j indique qu'il faut utiliser l'équation (4.44) ainsi que les équations (2.30) de transformation entre harmoniques sphériques réelles et complexes. Le symbole 3j de l'équation (4.46) est en fait une combinaison linéaire des différents 3j ayant les valeurs $\{+m_1, -m_1, +m, -m, +m_2, -m_2\}$

$$\begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ m_1 & m & m_2 \end{pmatrix}' \propto \sum \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ \pm m_1 & \pm m & \pm m_2 \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

Les quantités clefs à calculer sont donc (dans les jauges de longueur et de vitesse)⁵⁴

$$d^{(r)} = \int_0^\infty \mathfrak{R}_{l_1 m_1}^{(i)}(r) r \mathfrak{R}_{l_2 m_2}^{(f)}(r) dr \quad (4.48a)$$

$$d^{(\nabla)} = \int_0^\infty \mathfrak{R}_{l_1 m_1}^{(i)}(r) \left(\frac{d}{dr} \pm \frac{l_1 + l_2 + 1}{2r} \right) \mathfrak{R}_{l_2 m_2}^{(f)}(r) dr \quad (4.48b)$$

Dans l'équation (4.48b), le signe $\pm$ correspond à $l_2 = l_1 \pm 1$. En appliquant le changement de grille de l'équation (4.16), ces équations deviennent⁵⁴

$$d^{(r)} = \int_{-\infty}^\infty \frac{r^3}{(ar + b)^2} \mathfrak{R}_{l_1 m_1}^{(i)}(\rho) \mathfrak{R}_{l_2 m_2}^{(f)}(\rho) d\rho \quad (4.49a)$$

$$d^{(\nabla)} = \int_0^\infty \frac{r^2 \mathfrak{R}_{l_1 m_1}^{(i)}(\rho)}{ar + b} \left(\frac{d}{d\rho} \pm \frac{l_{>}}{ar + b} - \frac{b/2}{(ar + b)^2} \right) \mathfrak{R}_{l_2 m_2}^{(f)}(\rho) d\rho \quad (4.49b)$$

Le calcul des quantités définies ci-dessus est effectué par le programme `mael1.f`.

4.5 Calculs typiques

La figure 4.2 montre le déroulement d'un calcul typique dans le cas où il n'y a qu'un seul état de cœur.

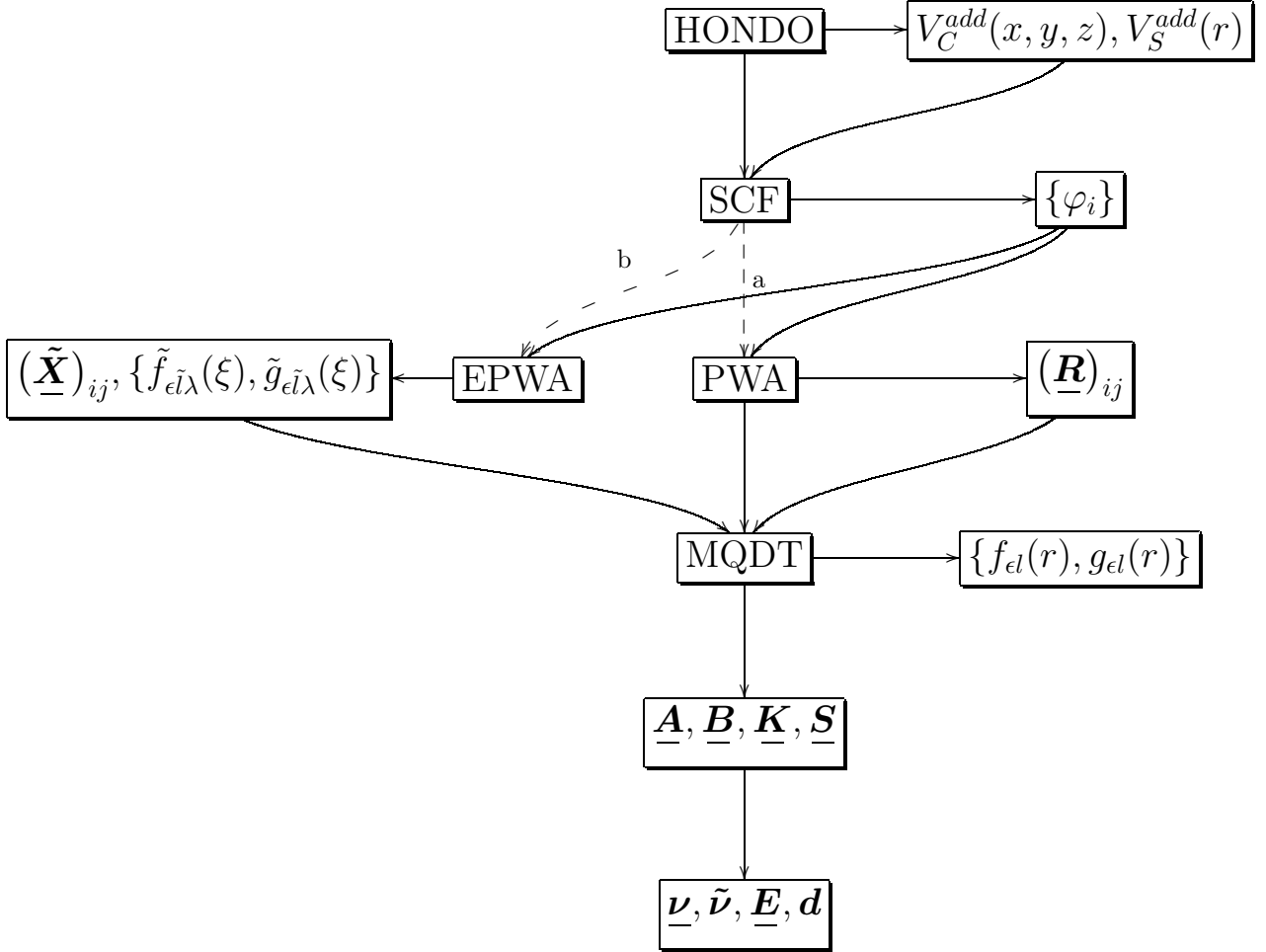


FIG. 4.2 – calcul pour un état de cœur

1. $\text{HONDO} \Rightarrow \text{katrin.f}$: Calcul des éléments de matrices des différents opérateurs dans la base des fonctions Gaussiennes cartésiennes $\{\chi_r\}$. En particulier, calcul des éléments de matrices des potentiels additionnels $\{V_C^{\text{add}}(x, y, z), V_S^{\text{add}}(r)\}$. Le programme HONDO calcule les éléments de matrices du recouvrement $\underline{\mathcal{S}}$, de l'Hamiltonien monoélectronique $\underline{h}$, de l'opérateur d'énergie cinétique $\underline{T}$ ainsi que des opérateurs $\{\underline{x}, \underline{y}, \underline{z}, \underline{x}^2, \underline{y}^2, \underline{z}^2, \underline{xy}, \underline{xz}, \underline{yz}, \underline{r}^4, \underline{r}^6, \underline{r}^8\}$.

^aformalisme sphérique

^bformalisme elliptique

2. SCF $\Rightarrow$ `lukas.f` : “Self Consistent Field”. Calcul SCF pour l’état de cœur puis calcul cœur gelé pour l’électron excité. Avec l’aide des potentiels additionnels, on obtient un ensemble $\{\varphi_i\}$ d’orbitales cœur gelé dégénérées à l’énergie requise. A ce stade, les orbitales φ_i sont sous la forme d’un tableau **c** donnant les coefficients de décomposition des orbitales sur les fonctions de base

$$\varphi_i = \sum_r c_{ir} \chi_r \quad (4.50)$$

3. – PWA $\Rightarrow$ `part_wave.f90` : “Partial Wave Analysis”. Pour le formalisme sphérique, chacune des orbitales cœur gelé φ_i est développée en ondes partielles

$$\varphi_i = r^{-1} \sum_{j=(l,m)} R_{ij}(r) Y_j(\theta, \phi) \quad (4.51)$$

On obtient ainsi la matrice **R** définie par l’équation (1.16c)

- EPWA $\Rightarrow$ `elliptical_pwa.f90` : “Elliptical Partial Wave Analysis”. La procédure analogue pour le formalisme elliptique donnant la matrice des fonctions radiales **X̃** définies comme (voir section 2.1.3)

$$\varphi_i = (\xi^2 - 1)^{-1/2} \sum_{j=(\tilde{l}, \lambda)} \tilde{X}_{ij}(\xi) \tilde{Y}_j(\eta, \phi) \quad (4.52)$$

Lors de cette phase, les fonctions de Coulomb elliptiques $\{\tilde{f}_{\tilde{\ell}\lambda}(\xi), \tilde{g}_{\tilde{\ell}\lambda}(\xi)\}$ sont calculées en même temps que les harmoniques elliptiques $\tilde{Y}(\eta, \phi)$.

A ce stade, les fonctions radiales $\{\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{X̃}}\}$ ainsi que les fonctions de Coulomb elliptiques sont sous la forme de tableaux de valeurs sur une grille de points radiale en r ou en ξ .

4. MQDT $\Rightarrow$ `mqdt.f90` : “Multichannel Quantum Defect Theory”. Pour le formalisme sphérique, ce programme calcule tout d’abord les fonctions de Coulomb sphériques $\{f_{\ell l}(r), g_{\ell l}(r)\}$ en utilisant la procédure décrite dans la section 4.2. Grâce aux ensembles de fonctions de Coulomb sphériques ou elliptiques, on forme les matrices diagonales $\{\underline{\mathbf{F}}, \underline{\mathbf{G}}\}$ ou $\{\underline{\tilde{\mathbf{F}}}, \underline{\tilde{\mathbf{G}}}\}$. On calcule ensuite les matrices **A** et **B** telles que

$$\underline{\mathbf{R}} = \underline{\mathbf{F}} \underline{\mathbf{A}} - \underline{\mathbf{G}} \underline{\mathbf{B}} \quad \text{à } r = r_0 \quad (4.53a)$$

$$\underline{\tilde{\mathbf{X}}} = \underline{\tilde{\mathbf{F}}} \underline{\mathbf{A}} - \underline{\tilde{\mathbf{G}}} \underline{\mathbf{B}} \quad \text{à } \xi = \xi_0 \quad (4.53b)$$

où $\{r_0, \xi_0\}$ définissent la surface sur laquelle on connecte les fonctions radiales avec une combinaison linéaire de fonctions de Coulomb. Cette connexion se fait en vérifiant les conditions de continuité de la fonction radiale et de sa dérivée. A noter que les matrices **A** et **B** calculées en formalisme sphérique et elliptique sont différentes.

On calcule ensuite les matrices de réaction et de diffusion $\{\underline{\mathbf{K}}, \underline{\mathbf{S}}\}$

$$\underline{\mathbf{K}} = \underline{\mathbf{B}} \underline{\mathbf{A}}^{-1} \quad (4.54a)$$

$$\underline{\mathbf{S}} = (\underline{\mathbf{A}} + i \underline{\mathbf{B}})(\underline{\mathbf{A}} - i \underline{\mathbf{B}})^{-1} \quad (4.54b)$$

$$(4.54c)$$

La matrice des défauts quantiques $\underline{\boldsymbol{\nu}}$ est (équations (1.20))

$$\underline{\boldsymbol{\nu}} = (\pi)^{-1} \arctg(\underline{\mathbf{K}}) \quad (4.55)$$

La matrice $\underline{\mathbf{K}}$ ou $\underline{\mathbf{S}}$ est ensuite diagonalisée pour obtenir les défauts quantiques propres $\tilde{\boldsymbol{\nu}}$ et les vecteurs propres $\underline{\mathbf{E}}$

$$\tan(\pi \tilde{\boldsymbol{\nu}}) = \underline{\mathbf{E}}^{-1} \underline{\mathbf{K}} \underline{\mathbf{E}} \quad (4.56a)$$

$$e^{2i\pi \tilde{\boldsymbol{\nu}}} = \underline{\mathbf{E}}^{-1} \underline{\mathbf{S}} \underline{\mathbf{E}} \quad (4.56b)$$

$$\tilde{\boldsymbol{\nu}} = \underline{\mathbf{E}}^{-1} \underline{\boldsymbol{\nu}} \underline{\mathbf{E}} \quad (4.56c)$$

Finalement, si besoin est, les moments de transition dipolaire $\mathbf{d}$ sont calculés suivant la procédure décrite dans la section 4.4. Les états finaux correspondent aux orbitales φ_i et l'état initial, provenant d'un calcul SCF, est développé en ondes partielles de la même manière que les orbitales φ_i .

Pour l'intégration numérique des quantités définies par les équations (4.48), les fonctions radiales utilisées contiennent les fonctions radiales *ab initio* pour $r < r_0$ et la combinaison linéaire des fonctions de Coulomb pour $r > r_0$.

Calcul pour plusieurs états de cœur

S'il y a plusieurs états de cœur, la partie SCF est remplacée par le diagramme de la figure 4.3 (Voir section 3.3). Un calcul SCF est effectué pour obtenir un ensemble $\{\varphi_i\}$ d'orbitales cœur gelé. Grâce à cet ensemble, on forme les différents déterminants de Slater

$$\Omega_i = |C_i \varphi_i| \quad (4.57)$$

où les C_i représentent les configurations des différents cœurs. Grâce à ces déterminants, on construit la matrice $\underline{\mathbf{C}}$ comme étant

$$(\underline{\mathbf{C}})_{ij} = \langle \Omega_i | H | \Omega_j \rangle \quad (4.58)$$

où H est l'Hamiltonien multiélectronique du système puis cette matrice $\underline{\mathbf{C}}$ est diagonalisée pour finalement obtenir l'ensemble des fonctions $\{\Phi_i\}$. Toute cette procédure est itérée en modifiant les orbitales cœur gelé $\{\varphi_i\}$ jusqu'à obtenir un ensemble de fonctions $\{\Phi_i\}$ dégénérées à l'énergie souhaitée.

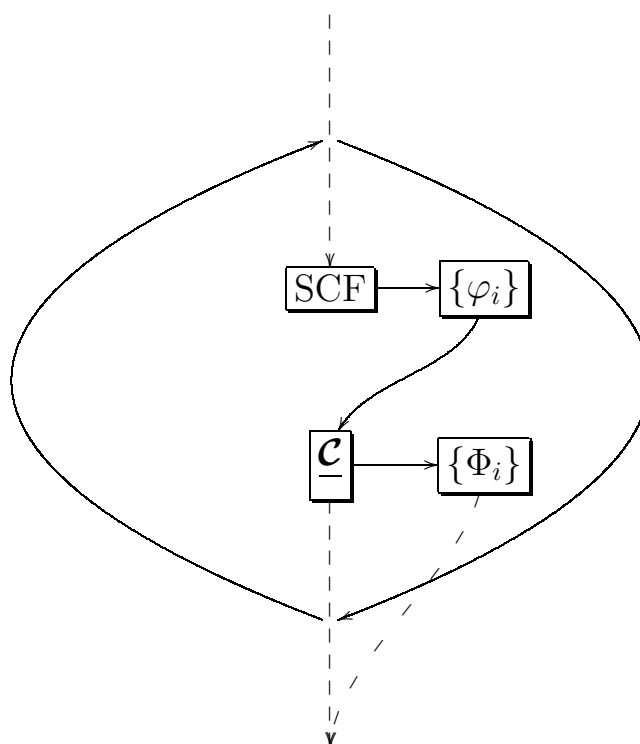


FIG. 4.3 – Calcul pour plusieurs états de cœur

Une fois ces fonctions $\{\Phi_i\}$ obtenues, on exécute les parties $\{\text{PWA}, \text{EPWA}\}$ et MQDT comme dans le cas d'un seul état de cœur. Les énergies ϵ_i entrant dans le calcul des fonctions de Coulomb sont maintenant fonctions de l'état de cœur considéré.

$$\epsilon_i = E - E_i \quad (4.59)$$

où E_i est l'énergie du cœur C_i et E est l'énergie totale à laquelle le calcul est effectué. C'est pourquoi, dans ce cas, suivant la valeur de E et des E_i , on peut avoir certaines voies ouvertes et d'autres fermées *i.e.* certains des ϵ_i positifs et d'autres négatifs.

Le programme CI ("Configuration Interaction") est utilisé pour construire la matrice $\underline{\mathcal{C}}$ (même si ce n'est pas là sa fonction première). L'itération sur la partie $\{\text{SCF} + \underline{\mathcal{C}}\}$ est effectuée par le programme `iteration.f90`.

Conclusions

La théorie moléculaire du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) s'intéresse aux propriétés d'états atomiques ou moléculaires contenant un électron en dehors d'un cœur, typiquement des états de Rydberg excités ou du continuum. Combinée au calcul de moments de transition, des spectres électroniques peuvent ainsi être calculés. De plus, la théorie des changements de représentation permet d'inclure dans le traitement les effets des structures vibrationnelles et rotationnelles du cœur sur l'électron menant au calcul de spectres rovibrationnels.

Traditionnellement, la MQDT utilise des paramètres ajustables et des procédures d'interpolation pour adapter la théorie au système physique à étudier.

Dans cette thèse, les méthodes de chimie quantique ont été utilisées afin d'obtenir à la fois la fonction d'onde du cœur, déterminant les propriétés physiques du système, ainsi que la fonction d'onde de l'électron excité.

L'utilisation des calculs de chimie quantique fait apparaître deux problèmes majeurs quant à la combinaison de ces derniers avec la MQDT :

- La chimie quantique développe ses fonctions d'onde sur des bases L^2 formées de fonctions Gaussiennes cartésiennes. Il est donc impossible d'obtenir ainsi des fonctions de diffusion comportant une infinité de nœuds radiaux. L'utilisation de ces fonctions de base limite également l'obtention de fonctions d'onde décrivant des états de Rydberg excités : typiquement, l'utilisation de fonctions de base très diffuses permet de décrire des états de Rydberg ayant un nombre quantique principal $n \approx 12$.
- Pour l'application de la MQDT, on a besoin de fonctions d'onde dégénérées à une certaine énergie mais ayant différentes valeurs du moment angulaire l . Il est impossible d'obtenir cette situation avec la chimie quantique traditionnelle pour des états liés, et très difficile dans le spectre continu de l'Hamiltonien.

Ces deux difficultés peuvent être simultanément contournées si le système étudié est placé dans une "boîte" de potentiel artificielle.

Nous avons utilisé ici des potentiels, de formes cartésiennes et sphériques, qui sont nuls dans une zone interne et répulsifs en dehors de cette zone. Ainsi, pour la zone interne, on

travaille avec l'Hamiltonien correct ; les fonctions d'onde obtenues s'annulent à une certaine distance sous l'action du potentiel répulsif et ne forment ainsi qu'un nombre fini de nœuds. Finalement, en faisant varier la force du potentiel répulsif dans la zone externe, on peut modifier l'énergie des solutions et se construire un ensemble de fonctions dégénérées.

Cette méthode a été appliquée à trois systèmes différents :

- Les états de Rydberg et du continu de la molécule NO. Ce système est constitué d'un cœur NO^+ de symétrie $X^1\Sigma^+$ et d'un électron extérieur. La MQDT permet de traiter le mélange de fonctions pures en moment angulaire l . En effet, pour des états de Rydberg ou du continu de NO, le nombre quantique orbital l n'est plus un bon nombre quantique du fait de la perte de la symétrie sphérique dans le cœur NO^+ . Ainsi, une orbitale notée $s\sigma$ par exemple, est en fait une combinaison linéaire de fonctions pures en moment angulaire $s\sigma, p\sigma, d\sigma, f\sigma \dots$.
- Les états de Rydberg et du continu de la molécule N_2 . Ici, les interactions entre voies menant à différentes limites d'ionisation (différents états de N_2^+) ont été incluses. Les trois premiers états de l'ion respectivement de symétries $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ et $B^2\Sigma_u^+$ ont été pris en compte. La symétrie de l'état fondamental de N_2 étant $X^1\Sigma_g^+$, les symétries des voies utilisées dans le formalisme de MQDT sont telles que la symétrie totale de la molécule est $^1\Sigma_u^+$ et $^1\Pi_u$ qui sont les deux symétries accessibles par transition dipolaire, la molécule N_2 étant initialement dans son état fondamental.
- La résonance de forme de N_2^- . La MQDT possède de nombreuses similitudes avec la théorie quantique des collisions. Si l'on s'intéresse aux états du continuum des deux applications précédentes, leurs caractéristiques peuvent être décrites comme une demi-collision électron-ion. Pour cet exemple, la MQDT a été généralisée pour traiter les collisions électron-molécule neutre. Pour cette résonance de forme, la théorie des changements de représentation a été introduite.

Notre formalisme nous permet la construction de fonctions d'onde *ab initio*, puis de moments de transition ; donc la prédiction de spectres Rydberg et de probabilités d'ionisation devient possible. Dans le cas de N_2^- , nous obtenons le spectre électronique-vibrationnel de la résonance.

Notre formalisme utilise la méthode dite du cœur gelé (ou "Static Exchange Approximation"). Dans cette approximation, une fois qu'une fonction d'onde décrivant le cœur moléculaire a été calculée, on assume que la présence de l'électron additionnel ne modifie pas cette fonction d'onde : la fonction d'onde du cœur reste "gelée". La corrélation entre les électrons formant le cœur et l'électron excité est donc négligée dans cette approximation. Pour le cas de la résonance de forme de N_2^- , cette corrélation a été prise en compte de manière empirique en utilisant la polarisabilité expérimentale α du cœur N_2 dans un potentiel de polarisation $V_{CP}(r) = -\frac{\alpha}{2r^4}$.

Pour tenir compte de cette corrélation d’une manière plus systématique, la prochaine étape pour améliorer cette théorie serait d’utiliser, par exemple, des fonctions d’onde de type CI (“Configuration Interaction”) pour décrire les électrons de Rydberg ou du continu : ces fonctions d’onde sont une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater (par opposition à l’unique configuration électronique utilisé jusqu’ici) faisant intervenir les multiples (simple, double, etc. . .) excitations électroniques par rapport à un ou plusieurs déterminants de référence.

Une ébauche de cette amélioration a été utilisée pour traiter les séries de Rydberg de N_2 en tenant compte des interactions entre différents états du cœur N_2^+ . Pour cette application, la fonction d’onde décrivant l’électron excité se décompose sur les déterminants de Slater décrivant les états X , A et B de N_2^+ . On peut considérer cette fonction d’onde comme une fonction CI faisant intervenir les excitations électroniques de degré 1 de plusieurs déterminants de référence.

Il serait notamment intéressant d’utiliser cette méthode dans l’étude des séries de Rydberg de NO où les effets dus à la corrélation sont connus pour être particulièrement importants : à ce jour, les résultats *ab initio* reproduisant au mieux les résultats expérimentaux sont du fait de Kaufmann⁵⁵ ayant incorporé la corrélation dans ses calculs en utilisant le formalisme CEPA^{56–58} (“Coupled Electron Pair Approximation”). Cette méthode traite explicitement les excitations à deux électrons (et optionnellement les excitations à un électron) et estime la contribution à l’énergie des excitations à plus de deux électrons.

L’utilisation des codes de chimie quantique rend cette méthode applicable à des molécules plus complexes que les molécules diatomiques présentées ici.

Dans le futur, il serait intéressant d’appliquer cette méthode à une molécule non linéaire pour introduire le développement en ondes partielles le plus général possible : en effet, dans le cas particulier d’une molécule linéaire, la double somme $\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l}$ est en fait remplacée par une simple somme sur l puisque la projection du moment angulaire m est conservée entre la fonction d’onde *ab initio* et les harmoniques sphériques entrant dans sa décomposition en ondes partielles. La structure même du programme FORTRAN effectuant cette décomposition rend cette généralisation particulièrement simple à implémenter.

Finalement, l’utilisation de la MQDT en formalisme elliptique devrait être généralisé : en effet, l’utilisation du formalisme elliptique permet l’inclusion des effets dus aux moments multipolaires (dipolaire et quadrupolaire) du cœur. Ces effets sont connus pour être importants dans le cas des séries de Rydberg de la molécule NO par exemple.

Bibliographie

- [1] J. J. Balmer ; Notiz über die Spektrallinien des Wasserstoffs. *Ann. der Phys. Chem.* **25**, (1885) 80.
- [2] E. Schrödinger ; Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. der Physik* **79**, (1926) 361.
- [3] E. Schrödinger ; Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. der Physik* **79**, (1926) 489.
- [4] E. Schrödinger ; Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. der Physik* **80**, (1926) 437.
- [5] E. Schrödinger ; Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. der Physik* **81**, (1926) 109.
- [6] J. R. Rydberg. *K. Svenska Vetenskaps Akad. Handlingar* **23**, (1890) 1.
- [7] B. Edlén ; Atomic Spectra. *Handbuch der Physik* **XXVII**, (1964) 80.
- [8] E. P. Wigner ; Resonance Reactions and Anomalous Scattering. *Phys. Rev.* **70**, (1946) 15.
- [9] E. P. Wigner ; Resonance Reactions. *Phys. Rev.* **70**, (1946) 606.
- [10] E. Miescher. *J. Mol. Spectrosc.* **20**, (1966) 130.
- [11] C. Greene, U. Fano and G. Strinati ; General form of the quantum-defect theory. *Phys. Rev. A* **19**, (1979) 1485.
- [12] C. Greene, U. Fano and A. Rau ; General form of the quantum-defect theory. II. *Phys. Rev. A* **26**, (1982) 2441.
- [13] U. Fano ; Quantum Defect Theory of l Uncoupling in H_2 as an Example of Channel-Interaction Treatment. *Phys. Rev. A* **2**, (1970) 353.
- [14] U. Fano ; Unified treatment of perturbed series, continuous spectra and collisions. *J. Opt. Soc. Am.* **65**, (1975) 979.
- [15] G. Raseev and H. Le Rouzo ; Electronic *ab initio* quantum-defect theory. Low-resolution H_2 photoionization spectrum. *Phys. Rev. A* **27**, (1983) 268.
- [16] C. Greene ; Atomic photoionization in a strong magnetic field. *Phys. Rev. A* **28**, (1983) 413.
- [17] C. Cohen-Tannoudji, B. Liu and F. Laloë ; *Quantum Mechanics. Volume one* (Hermann and John Wiley & Sons, 1977).
- [18] M. J. Seaton ; Quantum defect theory. *Rep. Prog. Phys.* **46**, (1983) 167.
- [19] M. Aymar, C. H. Greene and E. Luc-Koenig ; Multichannel Rydberg spectroscopy of complex atoms. *Rev. Mod. Phys* **68**, (1996) 1015.

- [20] H. Le Rouzo and G. Raseev ; Finite-volume variational method : First application to direct molecular photoionization. *Phys. Rev. A* **29**, (1984) 1214.
- [21] W. E. Milne ; The Numerical Determination of Characteristic Numbers. *Phys. Rev.* **35**, (1930) 863.
- [22] M. Arif, C. Jungen and A. L. Roche ; The Rydberg spectrum of CaF and BaF : Calculation by R-matrix and generalized quantum defect theory. *J. Chem. Phys.* **106**, (1997) 4102.
- [23] T. H. Dunning Jr ; Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **90**, (1989) 1007.
- [24] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr and R. J. Harrison ; Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **96**, (1992) 6796.
- [25] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr ; Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.* **98**, (1993) 1358.
- [26] S. Huzinaga ; Gaussian-type Functions for Polyatomic Systems. I. *J. Chem. Phys.* **42**, (1965) 1293.
- [27] S. Huzinaga and Y. Sakai ; Gaussian-type Functions for Polyatomic Systems. II. *J. Chem. Phys.* **50**, (1969) 1371.
- [28] K. Kaufmann, W. Baumeister and M. Jungen ; Universal Gaussian basis sets for an optimum representation of Rydberg and continuum wavefunctions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **22**, (1989) 2223.
- [29] B. Nestmann and S. Peyerimhoff ; Optimized Gaussian basis sets for representation of continuum wavefunctions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **23**, (1990) L773.
- [30] E. U. Condon and G. H. Shortley ; *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge at the University Press, 1970).
- [31] K. Kaufmann and W. Baumeister ; Single-centre expansion of Gaussian basis functions and the angular decomposition of their overlap integrals. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **22**, (1989) 1.
- [32] C. E. Moore ; *Atomic Energy levels*, vol. 35 (NSRDS-NBS U.S. Government Printing Office, 1964).
- [33] K. Kaufmann, W. Baumeister and M. Jungen ; The use of the Lanczos procedure for calculating continuum orbitals with an L^2 method. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **20**, (1987) 4299.
- [34] C. Jungen ; Rydberg Series in the NO Spectrum : An Interpretation of Quantum Defects and Intensities in the s and d Series. *J. Chem. Phys.* **53**, (1970) 4168.
- [35] M. Raoult, H. Le Rouzo, G. Raseev and H. Lefebvre-Brion ; *Ab initio* approach to the multichannel quantum defect calculation of the electronic autoionisation in the Hopfield series of N_2 . *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **16**, (1983) 4601.

- [36] C. Jungen and G. Raseev ; Spin-electronic frame transformation for photoionization and Rydberg spectra of diatomic molecules. *Phys. Rev. A* **57**, (1998) 2407.
- [37] C. Jungen, K. P. Huber, M. Jungen and G. Stark ; The near-threshold absorption spectra of N_2 . *J. Chem. Phys.* **118**, (2003) 4517.
- [38] T. Sommerfeld, U. V. Riss, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, B. Engels and H. U. Suter ; Temporary anions—calculation of energy and lifetime by absorbing potentials : the N_2^- $^2\Pi_g$ resonance. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **31**, (1998) 4107.
- [39] G. J. Schulz ; Resonances in Electron Impact on Diatomic Molecules. *Rev. Mod. Phys.* **45**, (1973) 423.
- [40] L. Dubé and A. Herzenberg ; Absolute cross sections from the “boomerang model” for resonant electron-molecule scattering. *Phys. Rev. A* **20**, (1979) 194.
- [41] C. J. Gillian, C. J. Noble and P. J. Burke ; Electron scattering by nitrogen molecules including polarised pseudostates. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **21**, (1988) L53.
- [42] M. Berman, H. Estrada, L. S. Cederbaum and W. Domcke ; Nuclear dynamics in resonant electron-molecule scattering beyond the local approximation : The 2.3-eV shape resonance in N_2 . *Phys. Rev. A* **28**, (1963) 1363.
- [43] C. Greene and C. Jungen ; Vibrational Frame Transformation for Electron-Molecule Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **55**, (1985) 1066.
- [44] E. Sidky and I. Ben-Itzhak ; Phase-amplitude method for calculating resonance energies and widths for one-dimensional potentials. *Phys. Rev. A* **60**, (1999) 3586.
- [45] R. Gdanitz ; Accurately solving the Schrödinger equation of atoms and molecules using explicitly correlated (r_{12} —) MR-CI : the ground state potential energy curve of N_2 . *Chem. Phys. Lett.* **283**, (1998) 253.
- [46] H. Gao and C. Greene ; Alternative vibrational frame transformation for electron-molecule scattering. *Phys. Rev. A* **42**, (1990) 6946.
- [47] H. Gao and C. Greene ; Energy-dependent vibrational frame transformation for electron-molecule scattering with simplified models. *J. Chem. Phys.* **91**, (1989) 3988.
- [48] M. Allan ; Excitation of vibrational levels up to $v = 17$ in N_2 electron impact in the 0-5 eV region. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **18**, (1985) 4511.
- [49] A. Herzenberg ; Oscillatory energy dependence of resonant electron-molecule scattering. *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)* **1**, (1968) 548.
- [50] R. E. Kennerly ; Absolute total electron scattering cross sections for N_2 between 0.5 and 50 eV. *Phys. Rev. A* **21**, (1980) 1876.
- [51] P. G. Burke and J. B. West ; *Electron-Molecule Scattering and Photoionization* (New York : Plenum, 1988).
- [52] C. Jungen and F. Texier ; On the construction of basis functions for quantum defect theory in arbitrary fields. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **33**, (2000) 2495.

-
- [53] L. V. Chernysheva, N. A. Cherepkov and V. Radojević; Frozen Core Hartree-Fock Program for Atomic Discrete and Continuous States. *Comp. Phys. Comm.* **18**, (1979) 87.
- [54] M. Y. Amusia and L. V. Chernysheva; *Computation of Atomic Processes* (Institute of Physics Publishing, 1997).
- [55] K. Kaufmann; CEPA calculations on highly excited states : $^2\Sigma^+$ Rydberg series of NO. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **24**, (1991) 2277.
- [56] W. Meyer; PNO-CI Studies of electron correlation effects. I. Configuration expansion by means of nonorthogonal orbitals, and application to the ground state and ionized states of methane. *J. Chem. Phys.* **58**, (1973) 1017.
- [57] K. Kutzelnigg; *Methods of Electronic Structure Theory* (New York : Plenum, 1977).
- [58] V. Staemmler and R. Jaquet; CEPA Calculations on Open-Shell Molecules. I. Outline of the method. *Theor. Chim. Acta* **59**, (1981) 487.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon maître de thèse le Pr. Martin Jungen qui m'a permis d'accroître aussi bien ma culture scientifique que ma culture générale.

Je remercie également tous les membres du groupe de recherche : Pr. Victor Yakhontov, Mme Rong Xu, Jörg Stalder et Martin Lehner.

Je tiens enfin à remercier le Pr. Jean-Michel Launay d'avoir été co-rapporteur de ma thèse.

Curriculum Vitae

Romain GUEROUT

Né le 31 juillet 1976 à Chartres (France)

Formation

- 2000-2003 Etudiant en thèse à l'institut de Chimie Physique de l'Université de Bâle, Suisse
- 1999-2000 Diplôme d'Etudes Approfondies (D.E.A.) Lasers et Matières à l'Université Paris-Sud, Orsay, France
Stage : Dynamique des molécules excitées
Options : Dynamique et Réaction, Surfaces
- 1998-1999 Maîtrise de Physique Fondamentale à l'Université Paris-Sud, Orsay, France
Option : Champs et Fluides
- 1997-1998 Licence de Physique Fondamentale à l'Université Paris-Sud, Orsay, France
Option : Programmation en FORTRAN
- 1994-1997 Diplôme d'Etudes Universitaires Générales (D.E.U.G) Sciences de la Matière à l'Université Paris-Sud, Orsay, France
Option : Relativité Restreinte
- 1991-1994 Baccalauréat Série Scientifique

Langues

- Anglais : lu, parlé, écrit (Thèse soutenue en anglais)
- Allemand : lu, parlé
- Espagnol : Niveau Baccalauréat

Logiciels

- Bonnes connaissances des systèmes UNIX/LINUX
- FORTRAN 77/90/95
- $\LaTeX$
- Maple
- Notions de C/C++ et de Perl