

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2009

MEMOIRE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

**Détermination des propriétés thermophysiques des gaz
monoatomiques formés de gaz rares (Kr-Kr, Kr-Ne
Et Kr-Ar)**

Option: Matériaux Avancés

par

BENSEDDIK Chafia

Directeur de mémoire: Mohamed Tahar BOUAZZA M.C. U. Badji Mokhtar, Annaba

Devant le jury

Président: Réda ATTALLAH Professeur Université Badji Mokhtar, Annaba
Examineurs: Moncef BOULEDROUA Professeur Université Badji Mokhtar, Annaba
Hocine MERADJI M.C. Université Badji Mokhtar, Annaba

ملخص

يكرس هذا العمل لإعادة النظر في الخصائص الفيزيوية الحرارية لغازات الكريبتون Kr ، النيون Ne و الارغون Ar بطريقة نظرية، في مجال درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة، باستعمال نموذج Chapman-Enskog. تتركز طريقة الحساب الكمي على معطيات جديدة ودقيقة لنقاط الكمون. من أجل التأكد من صحة الكمونات المركبة قمنا بحساب المعاملات الثانية لفريال viriel مع إدخال التصحيحات الكمية عند درجات الحرارة المنخفضة. النتائج المتحصل عليها لمعاملات الانتشار، اللزوجة و الناقلية الحرارية تتماشى جيدا مع النتائج المنشورة.

Résumé

Dans ce travail, les propriétés thermophysiques des vapeurs monoatomiques et diluées de Krypton Kr_2 , de Krypton dans un mélange d'Argon Ar et de Krypton dans un mélange de Neon Ne sont revisitées par des traitements théoriques dans le domaine des hautes et moyennes températures par le modèle de Chapman-Enskog. Les calculs, essentiellement quantiques, reposent sur des potentiels interatomiques construits à partir des données récentes. Les seconds coefficients du viriel, corrections quantiques incluses, sont utilisés comme un moyen de vérification de la qualité et l'exactitude des courbes d'énergie potentielle construites. Les résultats obtenus des paramètres de transport, tels que les coefficients de diffusion, de viscosité, de conductivité thermique et les seconds coefficients du viriel, s'accordent généralement bien avec les valeurs publiées.

Abstract

In this work, the thermophysical properties of monatomic and dilute Krypton Kr_2 , Krypton Argon mixture KrAr and Krypton Neon mixture KrNe vapors are revisited through theoretical treatments in the range of moderate and high temperatures by the Chapman-Enskog model. The calculations, essentially quantal, are based on interatomic potentials constructed from new and recent potential data points. The second virial coefficients, with quantum-mechanical corrections, are used to assess the accuracy and the quality of the potential-energy curves. The obtained results of the transport coefficients, such as diffusion, viscosity, and thermal conductivity, are in a good agreement with the published values.

Remerciements

J'exprime mes profonds sentiments de reconnaissance et de remerciement à Monsieur Mohamed Tahar BOUAZZA , Maître de conférences au Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba pour son assistance et son aide permanente. Je dois lui afficher mon immense respect pour ses encouragements incessants, ses conseils et ses discussions fructueuses. Je le remercie davantage d'avoir accepté la direction de mon mémoire de Magister.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Réda ATTALLAH, Professeur à l'Université Badji Mokhtar, Annaba, d'avoir accepté la présidence du jury de ma thèse de doctorat d'état. Je lui exprime mes profonds respects et gratitude.

Je remercie profondément Monsieur Moncef BOULEDROUA, Professeur à la Faculté de Médecine, Université Badji Mokhtar, Annaba, d'avoir pris la peine d'examiner ma thèse et de m'honorer par sa présence parmi les membres du jury.

Je remercie également Monsieur Hocine MERADJI, Maître de conférences au Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba d'avoir accepté de figurer dans le jury. Qu'il trouve ici mes reconnaissances les plus respectueuses.

Enfin, ce travail a été réalisé, entre autre, dans le Laboratoire des Matériaux Avancés, LAMA, du Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba. Je remercie tous ses membres pour leurs encouragements.

Table des matières

Table des matières	1
Liste des tableaux	3
Table des figures	5
Introduction	7
1 Notions sur les collisions atomiques	9
1.1 Problème à deux corps	9
1.2 Sections efficaces	11
1.3 Ondes stationnaires de diffusion	13
1.4 Méthode des déphasages	14
1.5 Approximation semi-classique	17
2 Cas des systèmes Kr₂, KrNe et KrAr	19
2.1 Courbes d'énergie potentielle	19
2.2 Construction des potentiels	20
2.2.1 Résultats	23
2.3 Seconds coefficients du viriel	23
2.3.1 généralités	23
2.3.2 Corrections quantiques	27
2.3.3 Cas des dimères KrAr et KrNe	28
2.3.4 Application	28
2.4 Calcul des déphasages	35

2.5	Sections efficaces élastiques	37
3	Propriétés thermophysiques	38
3.1	Equation de Boltzmann	38
3.2	Modèle de Chapman-Enskog	39
3.2.1	Diffusion	40
3.2.2	Viscosité	48
3.2.3	Conductivité thermique	51
	Conclusion	54
	A Symétries moléculaires	55
	Bibliographie	57

Liste des tableaux

2.1	Energies potentielles $V(R)$ de l'interaction $Kr(4p)+Kr(4p)$ en fonction de la distance R	21
2.2	Energies potentielles $V(R)$ de l'interaction $Kr(4p)+Ne(2p)$ en fonction de la distance R	21
2.3	Energies potentielles $V(R)$ de l'interaction $Kr(4p)+Ar(3p)$ en fonction de la distance R	21
2.4	Coefficients de dispersion $C6$, $C8$ et $C10$ (en u.a.) des systèmes $Kr-Kr$, $Kr-Ar$ et $Kr-Ne$	23
2.5	Paramètres spectroscopiques pour les systèmes $Kr-Kr$, $Kr-Ar$ et $Kr-Ne$ comparés avec d'autres paramètres trouvés dans la littératures.	25
2.6	Seconds coefficients du viriel du dimère Kr_2 aux basses températures. (a) sans corrections quantiques, (b) avec corrections quantiques. Les nombres entre crochets sont des puissances de 10.	29
2.7	Seconds coefficients du viriel du dimère $Kr-Ne$ aux basses températures. (a) sans corrections quantiques, (b) avec corrections quantiques. Les nombres entre crochets sont des puissances de 10.	29
2.8	Seconds coefficients du viriel du dimère $Kr-Ar$ aux basses températures. (a) sans corrections quantiques, (b) avec corrections quantiques. Les nombres entre crochets sont des puissances de 10	29
2.9	Seconds coefficients du viriel du système Kr_2 pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur ± 0.7	30

2.10	Seconds coefficients du viriel en cm^3/mol du système KrNe pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur $\pm 1\%$	31
2.11	Seconds coefficients du viriel cm^3/mol du système KrAr pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur $\pm 1\%$	31
2.12	Seconds coefficients du viriel cm^3/mol du système KrNe pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur $\pm 1\%$	32
2.13	Seconds coefficients du viriel cm^3/mol du système KrAr pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur $\pm 1\%$	32
2.14	Température de Boyle des systèmes Kr-Ne et Kr-Ar pour quelques fractions molaires comparée avec la Réf.[31].	34
2.15	Sections efficaces élastiques totales en fonction de l'énergie des systèmes Kr ₂ , KrNe et KrAr . Toutes les données sont en (u.a.).	37
3.1	Intégrales de collision pour quelques températures des dimère Kr ₂ , KrNe et KrAr.	43
3.2	Coefficient de self-diffusion du système Kr-Kr pour quelques Températures.	44
3.3	Coefficient de diffusion du système Kr-Ne pour quelques Températures. . .	45
3.4	Coefficient de self-diffusion du système Kr-Ar pour quelques Températures.	45
3.5	Coefficients de self-diffusion du système Kr-Kr pour quelques Températures. comparés avec les Rèfs.[41,43].	46
3.6	Coefficients de diffusion des systèmes Kr-Ne et Kr-Ar pour quelques Températures. comparés avec les Rèfs.[42,44].	47
3.7	Intégrales de viscosité du système Kr ₂ pour quelques températures.	50
3.8	Coefficients de viscosité du système Kr ₂ pour quelques températures comparés avec les Rèfs. [38,40,41].	52
3.9	Coefficients de conductivité thermique du système Kr ₂ comparés avec les Rèfs. [38,40,41].	53

Table des figures

2-1	Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique pour le dimère Kr_2	24
2-2	Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique pour le dimère KrNe	24
2-3	Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique pour le dimère KrAr	26
2-4	Seconds coefficients du viriel en fonction de la température pour le système Kr_2	33
2-5	Seconds coefficients du viriel en fonction de la température pour le système KrNe	33
2-6	Seconds coefficients du viriel en fonction de la température pour le système KrAr	34
2-7	Déphasages η_l en fonction du moment cinétique orbital l à une énergie $E = 10^{-5}$ (u.a.) pour l'état fondamental $^1\Sigma^+$ du système Kr_2	35
2-8	Déphasages η_l en fonction du moment cinétique orbital l à une énergie $E = 10^{-5}$ (u.a.) pour l'état fondamental $^1\Sigma^+$ du système KrNe	36
2-9	Déphasages η_l en fonction du moment cinétique orbital l à une énergie $E = 10^{-5}$ (u.a.) pour l'état fondamental $^1\Sigma^+$ du système KrAr	36
3-1	Variation de la section efficace totale du système Kr_2 en fonction de l'énergie E	42
3-2	Variation de la section efficace totale du système KrNe en fonction de l'énergie E	42

3-3	Variation de la section efficace totale du système KrAr en fonction de l'énergie E	43
3-4	Variation du coefficient de diffusion $D(T)$ avec la température pour le dimère Kr ₂	48
3-5	Variation du coefficient de diffusion $D(T)$ avec la température pour le dimère KrNe.	49
3-6	Variation du coefficient de diffusion $D(T)$ avec la température pour le dimère KrAr.	49
3-7	Section efficace de viscosité de l'état singulet pour le dimère Kr ₂	51

Introduction

Les propriétés thermophysiques des gaz purs ou des mélanges gazeux ont été l'objet d'un nombre important d'études expérimentales et théoriques durant ces dernières décennies [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. La connaissance de ces propriétés nous conduit à expliquer les phénomènes de transport qui ont lieu dans la physique atomique et moléculaire, l'astrophysique et dans les plasmas chauds ou froids [3, 8, 9]. En effet, les études théoriques ont mis en évidence une corrélation directe entre les propriétés microscopiques, mesurées ou calculées et les propriétés macroscopiques des constituants d'un gaz.

Le modèle de Chapman-Enskog [10, 11] pour des gaz dilués a pu exprimer les propriétés de transport et étudier les paramètres hydrodynamique des gaz, tels que les coefficients de diffusion, de viscosité et de conductivité thermique. Ainsi que les lois de variation de ces propriétés et l'influence des paramètres thermodynamiques comme la pression, la densité et la température, à partir des collisions atomiques.

Le but de notre étude est de calculer les seconds coefficients du viriel, les coefficients de diffusion et de viscosité des gaz dilués et très faiblement ionisés. Ces gaz sont composés de monoatomes de krypton Kr, un gaz formé du krypton monoatomique Kr dans un bain de neon Ne et en fin le krypton Kr dans un bain d'argon Ar.

Ce mémoire est exposé en trois chapitres, dans le premier chapitre, nous exposerons l'essentiel sur les notions qu'il faut connaître sur les collisions atomiques binaires. Le problème à deux corps est simplifié en un problème de diffusion élastique d'une particule fictive par un potentiel central et symétrique.

Nous traiterons dans le deuxième Chapitre le cas de la collision de deux atomes des trois dimères considérés dans leurs configurations électroniques fondamentales $^1\Sigma^+$. La méthode de construction des courbes d'énergie potentielles sera détaillée pour les inter-

actions $\text{Kr}(4p) + \text{Kr}(4p)$, $\text{Kr}(4p) + \text{Ne}(2p)$ et $\text{Kr}(4p) + \text{Ar}(3p)$. Nous examinerons par la suite la qualité et la précision de nos potentiels construits en comparant les constantes spectroscopiques et les seconds coefficients du viriel avec et sans corrections quantiques avec ce qui est disponible dans la littérature. Ainsi, nous déterminerons les déphasages nécessaires, par la résolution de l'équation d'onde radiale pour le calcul des sections efficaces de transport.

Dans le troisième Chapitre, nous déterminerons les coefficients de diffusion des trois dimères en fonction de la température, à partir des intégrales de diffusion, en utilisant le modèle de Chapman-Enskog [11] comme nous allons le voir plus loin. Nous avons aussi calculé les coefficients de viscosité et de conductivité thermique du système Kr_2 en fonction de la température. Nous avons également établi une loi de variation avec la température des coefficients de diffusion et de viscosité de la forme $\sim \alpha T^\beta \exp\left(-\frac{\xi}{T}\right)$. Nos résultats obtenus sont en général en bon accord avec ceux publiés.

Chapitre 1

Notions sur les collisions atomiques

Ce chapitre est réservé à la description des notions nécessaires pour la compréhension des problèmes de collision atomiques. Ces collisions se trouvent en générale, entre des particules élémentaires (photon, électron...) et un système atomique (atome, ion, molécule). Nous nous intéressons dans ce chapitre aux collisions purement élastiques de type atome-atome dans un gaz dilué. Des détails plus élaborés sur ce sujet peuvent être trouvés dans des livres de base sur la mécanique quantique [12, 13, 14].

1.1 Problème à deux corps

Considérons la collision de deux particules, sans spin, sans changement de la structure interne éventuelle des particules, de masse respectives m_1 et m_2 et dont leurs positions \vec{R}_1 et \vec{R}_2 . On suppose que ces deux particules ne subissent que leur interaction mutuelle $V(\vec{R})$ qui ne dépend que de leur position relative $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$ dans ce cas le mouvement de deux particules en interaction peut être réduit à une seule particule fictive d'énergie potentielle $V(\vec{R})$.

L'Hamiltonien du système considéré s'écrit dans le repère du laboratoire

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_{\vec{R}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_{\vec{R}_2} + V(\vec{R}) \quad (1.1)$$

$\Delta_{\vec{R}_1}$ et $\Delta_{\vec{R}_2}$ étant les opérateurs de Laplace. Supposons que l'interaction dépend seulement du vecteur de séparation internucléaire \vec{R} . Or le vecteur position du centre de

masse (G) est défini par

$$\vec{R}_G = \frac{m_1 \vec{R}_1 + m_2 \vec{R}_2}{m_1 + m_2} \quad (1.2)$$

l'Hamiltonien du mouvement relatif devient

$$H_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + V(R) \quad (1.3)$$

où $M = m_1 + m_2$ est la masse totale du système des deux particules, et μ la masse réduite du système défini par

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.4)$$

alors L'équation de Schrödinger devient

$$H\Psi(\vec{R}_G, \vec{R}) = E\Psi(\vec{R}_G, \vec{R}). \quad (1.5)$$

Le potentiel d'interaction dépend seulement de la distance internucléaire donc il est possible d'écrire.

$$\Psi(\vec{R}_G, \vec{R}) = \phi(\vec{R}_G) \psi(\vec{R}). \quad (1.6)$$

La fonction d'onde ϕ décrit l'équation de particule libre de masse $M = m_1 + m_2$, i.e., elle décrit le mouvement du centre de masse, ψ décrit le mouvement de la diffusion d'une particule fictive de masse μ par un potentiel $V(R)$, i.e., elle décrit le mouvement relatif des deux particules. On obtient alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}_G} \right] \phi(\vec{R}_G) = E_G \phi(\vec{R}_G) \quad (1.7)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + V(R) \right] \psi(R) = E_R \psi(R). \quad (1.8)$$

avec l'énergie totale

$$E = E_{R_G} + E_R. \quad (1.9)$$

E_{R_G} est l'énergie cinétique de la particule libre de masse M , l'énergie positive E_R de la particule réduite de masse μ . L'équation qui nous intéresse c'est l'équation (1.8), elle décrit le comportement du système des deux particules en interaction dans le repère du centre de masse, en conséquence l'équation de Schrödinger (1.8) du mouvement d'une particule dans un potentiel $V(R)$ s'écrit

$$\left[\Delta_{\vec{R}} + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) \right] \psi(R) = 0 \quad (1.10)$$

avec k le nombre d'onde

$$k = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}}. \quad (1.11)$$

Pour $R \rightarrow \infty$, nous admettons que le potentiel $V(R)$ tend vers zéro plus rapidement que $1/R$. Dans ce cas, les potentiels coulombiens ne sont pas pris en considération. En conséquence, la fonction d'onde totale $\psi_k(R)$; est par définition la solution de l'équation (1.10), se comporte asymptotiquement comme

$$\psi_k(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} N(k) \left[\exp(ikZ) + f_k(\theta, \varphi) \frac{\exp(ikR)}{R} \right], \quad (1.12)$$

où $N(k)$ est la constante de normalisation, θ et φ sont les angles polaire et azimutal, $\exp(ikZ)$ représente la fonction d'onde des particules incidentes, elle a une forme plane et elle se fait le long de l'axe des z . Par contre, $f_k(\theta, \varphi) \frac{\exp(ikR)}{R}$ représente la fonction d'onde des particules diffusées, elle a une forme sphérique et une *amplitude de diffusion* dépendant des angles polaire et azimutal.

1.2 Sections efficaces

La distribution angulaire des particules diffusées par l'interaction avec d'autres particules ou par un centre diffuseur est décrite en terme de section efficace de diffusion. Pour évaluer la section efficace de diffusion, il est judicieux de calculer les contributions de l'onde

incidente et de l'onde diffusée aux courants de probabilité dans un état stationnaire de diffusion.

En mécanique quantique [14, 15], la densité de flux est définie par la relation

$$\vec{J}(\vec{R}) = \frac{\hbar}{2\mu i} \left[\Psi_k^*(\vec{R}) \vec{\nabla} \Psi_k(\vec{R}) - \Psi_k(\vec{R}) \vec{\nabla} \Psi_k^*(\vec{R}) \right]. \quad (1.13)$$

Le flux incident J_{inc} pour l'onde plane incidente est donné par

$$J_{\text{inc}} = \hbar N^2 k / \mu. \quad (1.14)$$

Le flux sortant J_{out} pour l'onde sphérique sortante est donné par

$$J_{\text{out}} = \left(\frac{\hbar N^2 k}{\mu} \right) \left\{ \begin{aligned} & \frac{k}{R^2} |f_k(\theta, \varphi)|^2 \vec{e}_R + \frac{1}{R^3} \text{Im} \left[f_k^*(\theta, \varphi) \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \right] \vec{e}_\theta \\ & + \frac{1}{R^3 \sin \theta} \text{Im} \left[f_k^*(\theta, \varphi) \frac{\partial f}{\partial \varphi} \right] \vec{e}_\varphi \end{aligned} \right\} \quad (1.15)$$

où e_R, e_θ et e_φ sont les vecteurs unitaires dans les coordonnées sphériques et Im représente la partie imaginaire de la grandeur se trouvant entre les crochets. On remarque que le flux sortant a un comportement purement radial lorsque $R \rightarrow \infty$; d'où le comportement asymptotique

$$J_{\text{out}} = \left(\frac{\hbar N^2 k}{\mu} \right) \frac{|f_k(\theta, \varphi)|^2}{R^2} \vec{e}_R. \quad (1.16)$$

Ce terme s'interprète comme un faisceau de particules émises radialement à partir d'un centre diffuseur. Selon cette interprétation, on peut calculer le nombre de particules émises par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ situé dans la direction (θ, φ) . Il est tout simplement égal au flux des particules diffusées à travers un élément de surface $ds = r^2 d\Omega$ sur une sphère de rayon r , i.e.,

$$J_{\text{out}} ds = \left(\frac{\hbar k}{\mu} \right) |f_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (1.17)$$

En divisant maintenant par le flux incident, on obtient aisément la section efficace différentielle de diffusion

$$\sigma(\theta, \varphi) d\Omega = |f_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (1.18)$$

d'où finalement,

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2. \quad (1.19)$$

1.3 Ondes stationnaires de diffusion

Dans cette section nous considérons la diffusion d'une particule de masse μ par un potentiel central $V(R)$ et une symétrie sphérique. Dans ce cas en utilisant l'expression connue de l'opérateur de Laplace Δ en coordonnées sphériques [14], l'équation d'onde (1.8) devient

$$\begin{aligned} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial \Psi_K(R)}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Psi_K(R) \\ + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(R)] \Psi_K(R) = 0, \end{aligned} \quad (1.20)$$

introduisons aussi l'opérateur du moment cinétique orbital carré L^2 dans cette équation ce qui donne [14]

$$\left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial \Psi_K(R)}{\partial R} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 R^2} \Psi_K(R) \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(R)] \Psi_K(R) = 0 \quad (1.21)$$

où

$$L^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$$

En théorie quantique des moments cinétiques, on montre que L^2 et L_Z commutent, ont donc les mêmes fonctions propres [14]

$$L^2 \gamma_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 \gamma_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.22)$$

$$L_Z \gamma_{lm}(\theta, \varphi) = m \hbar \gamma_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.23)$$

γ_{lm} appelées harmoniques sphériques avec l et m sont des entiers appelés nombres quantiques orbital et magnétique, respectivement, où

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.24)$$

$$-l \leq m \leq +l. \quad (1.25)$$

Le potentiel est central comme nous l'avons signalé au dessus, i.e., il ne dépend que de R , dans ce cas le moment cinétique orbital est conservé et l'hamiltonien peut s'écrire comme

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(R). \quad (1.26)$$

L'équation d'onde (1.21) devient

$$\left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 R^2} + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) \right] \Psi_k(R) = 0. \quad (1.27)$$

La fonction d'onde du système en collision est développée en une série d'*ondes partielles*

$$\Psi_k(R) = \sum_l \sum_m C_{lm}(k) \frac{u_l(R)}{kR} \gamma_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.28)$$

avec $u_l(R)$ sont des fonctions purement radiales et C_{lm} étant des constantes.

Substituons L^2 dans l'équation (1.27) par son expression (1.22) l'équation d'onde radiale s'écrit

$$\frac{d^2 u_l(R)}{dR^2} + \left[k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] u_l(R) = 0 \quad (1.29)$$

Cette équation décrit convenablement le phénomène de diffusion élastique d'une particule de masse μ par un potentiel central $V(R)$.

1.4 Méthode des déphasages

Dans le but de calculer l'amplitude de diffusion et donc la section efficace élastique, il faut déterminer la forme asymptotique de l'onde stationnaire de diffusion $\Psi_k(\vec{R}) = \Psi_k(R, \theta, \varphi) = \Psi_k(R, \theta)$. Donc, il est judicieux de résoudre l'équation de Schrödinger en

coordonnées sphériques.

Développons la fonction d'onde $\Psi_k(R, \theta)$ et l'amplitude de diffusion $f_k(\theta)$ en séries de polynômes de Legendre $P_l(\cos \theta)$ [12]

$$\Psi_k(R, \theta) = \sum_l \frac{\psi_l(r)}{R} P_l(\cos \theta) \quad (1.30)$$

$$f_k(\theta) = \sum_l f_l P_l(\cos \theta). \quad (1.31)$$

L'équation radiale s'exprime comme nous l'avons vue par

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] \psi_l(R) = 0 \quad (1.32)$$

et f_l est une certaine fonction dépendant de l . En mécanique quantique, la solution asymptotique de cette équation (1.32) est choisie de la forme

$$\psi_l(R) \simeq a_l \sin \left(kR - \frac{l\pi}{2} + \eta_l \right). \quad (1.33)$$

Où η_l est un angle appelé déphasage de l'onde partielle d'ordre l . Ce déphasage constitue la seule différence entre les comportements asymptotiques des fonctions d'onde.

En considérant le développement de l'onde plane en fonction des polynômes de Legendre figurant dans Eq. (1.12) et en se servant du développement suivant [14]

$$\exp(ikz) = \exp(ikr \cos \theta) \quad (1.34)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (1.35)$$

nous pouvons écrire la forme asymptotique $\Psi_k(r, \theta)$ sous la forme d'une série de polynômes de Legendre

$$\Psi_k(r, \theta) \sim \exp(ikz) + \frac{f_k(\theta)}{r} \exp(ikr) \quad (1.36)$$

$$\equiv \sum_l \left[(2l+1) i^l j_l(kr) + \frac{f_l}{r} \exp(ikr) \right] P_l(\cos \theta). \quad (1.37)$$

Tenant compte aussi des formes asymptotiques de $j_l(kr)$ [16], il est possible de réécrire cette dernière expression en séparant les ondes entrantes des ondes sortantes

$$\Psi_k(r, \theta) \sim \frac{1}{r} \sum_l \left[(-1)^{l+1} \frac{2l+1}{2ik} \exp(-ikr) + \left(\frac{2l+1}{2ik} + f_l \right) \exp(ikr) \right] P_l(\cos \theta). \quad (1.38)$$

La comparaison de cette équation avec l'expression (1.30) conduit à la fonction $\psi_l(r)$, solution de l'équation radiale

$$\psi_l(r) = (-1)^{l+1} \frac{2l+1}{2ik} \exp(-ikr) + \left(\frac{2l+1}{2ik} + f_l \right) \exp(ikr), \quad (1.39)$$

et à la constante a_l

$$a_l = i^l \frac{2l+1}{k} \exp(i\eta_l). \quad (1.40)$$

Ainsi, nous pouvons déduire f_l des Eqs. (1.33) en fonction du déphasage η_l , à savoir

$$f_l = \left(\frac{2l+1}{k} \right) \exp(i\eta_l) \sin \eta_l. \quad (1.41)$$

En remplaçant f_l dans l'expression (1.31), nous obtenons l'amplitude de diffusion en fonction des déphasages

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp(i\eta_l) \sin \eta_l P_l(\cos \theta) \quad (1.42)$$

sous une forme plus simple

$$f_k(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [\exp(2i\eta_l) - 1] P_l(\cos \theta). \quad (1.43)$$

Par ailleurs, la section efficace différentielle est le carré du module de $f_k(\theta)$. Par conséquent,

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta)|^2, \quad (1.44)$$

c'est-à-dire

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{1}{4k^2} \sum_{l'} (2l+1)(2l'+1) [\exp(2i\eta_l) - 1] [\exp(-2i\eta_{l'}) - 1] P_l(\cos\theta) P_{l'}^*(\cos\theta). \quad (1.45)$$

La prise en compte des relations d'orthogonalité des polynômes de Legendre [16] et l'intégration par rapport aux angles θ et φ , il est facile d'obtenir la section efficace totale

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (1.46)$$

$$\equiv \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l \quad (1.47)$$

où

$$\sigma_l = (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (1.48)$$

est la *section efficace partielle*. Celle-ci représente la contribution à la diffusion du moment cinétique orbital l .

où on a fait usage à des propriétés d'orthogonalité des fonctions de Legendre [16]

$$\int_0^\pi P_{l'}(\cos\theta) P_l(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{l'l} \quad (1.49)$$

$\delta_{l'l}$ étant le symbole de Kronecker. Par conséquent, ces déphasages seront utilisés pour calculer la section efficace de diffusion.

1.5 Approximation semi-classique

D'après ce qu'il a été vu ci-dessus, le calcul quantique des déphasages élastiques de diffusion est dû à la résolution numérique de l'équation d'onde radiale (1.32). On montre, en mécanique quantique, que la solution de cette équation est choisie de telle sorte qu'elle aura le comportement asymptotique (1.33). Ce calcul peut être simplifié en admettant que, pour les grandes valeurs du moment cinétique orbital l , le mouvement peut être traité d'une manière semi-classique [14]

En conséquence, dans le cas où le potentiel $V(R)$ décroît plus rapidement que le

potentiel coulombien, les déphasages sont donnés dans l'approximation semi-classique par [15, 17]

$$\eta_l \approx -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_{R_0}^{\infty} \frac{V(R)}{\sqrt{k^2 - \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{R^2}}} dR \quad (1.50)$$

Avec $R \succ R_0 \simeq \frac{l}{k}$ est la région du mouvement classiquement accessible.

Le potentiel d'interaction entre deux atomes neutres varie pour les grandes distances internucléaires R comme

$$V(R) \sim -\frac{C_n}{R^n}$$

Où $n \succ 2$ et C_n étant des constantes.

On obtient approximativement [14]

$$\eta_l(k) \approx \frac{\mu C_n k^{n-2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{2\hbar^2 l^{n-1} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \quad (1.51)$$

avec Γ est la fonction usuelle d'Euler [16]

Chapitre 2

Cas des systèmes Kr₂, KrNe et KrAr

Ce chapitre est réservé principalement au calcul quantique des déphasages élastiques induits par les collisions de type fondamental-fondamental des atomes de Kr, Ne et Ar et qui seront utilisés ensuite pour la détermination des propriétés thermophysiques. L'obtention de ces déphasages est possible par la résolution numérique de l'équation d'onde radiale avec l'utilisation de l'algorithme de Numerov [18], par exemple. Mais auparavant il faut construire les courbes d'énergie potentielle relatives aux symétries moléculaires possibles de chaque type d'interaction.

2.1 Courbes d'énergie potentielle

La résolution de l'équation d'onde radiale (1.32) permet de déterminer les déphasages $\eta_l(E)$ pour chaque énergie E et moment cinétique orbital l . Pour pouvoir le faire, nous devons tout d'abord construire les potentiels d'interaction relatifs aux états fondamentaux des systèmes se dissociant en $\text{Kr}(4p^6) + \text{Kr}(4p^6)$, $\text{Kr}(4p^6) + \text{Ne}(2p^6)$ et $\text{Kr}(4p^6) + \text{Ar}(3p^6)$. Les termes électroniques des systèmes diatomiques, décrits avec détails dans l'Annexe A, sont représentés par la notation $^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{(\pm)}$. Dans notre cas, deux atomes de gaz rare dans leurs configurations électroniques fondamentales interagissent le long d'un seul état moléculaire possible $^1\Sigma^+$ pour les deux dimères KrNe et KrAr et $^1\Sigma_g^+$ pour le dimère KrKr.

Pour la construction de ces courbes d'énergie potentielle, nous avons adopté des données théoriques récentes basées sur des calculs dite *ab initio*.

2.2 Construction des potentiels

Les potentiels que nous allons utiliser dans notre étude sont attractifs aux grandes distances et répulsifs aux courtes distances. Ils sont construits dans trois domaines distincts :

- la région des courtes distances ;
- la région intermédiaire ;
- la région des grandes distances.

Les courbes d'énergie potentielle sont construites dans leur partie intermédiaire à partir des données numériques déjà publiées. La connexion entre les trois différentes régions se fait d'une manière lisse.

Distances intermédiaires

Dans cette région, nous avons utilisé des données disponibles dans la littérature. Les unités utilisées dans cette partie sont le rayon de Bohr, $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$, pour les distances internucléaires et $1 \text{ cm}^{-1} = 1.239842 \times 10^{-4} \text{ eV}$ pour l'énergie.

A. Système $\text{Kr}(4p^6) + \text{Kr}(4p^6)$ Dans le but de construire l'état $^1\Sigma_g^+$ de Kr_2 , nous avons utilisé 14 valeurs d'énergie *ab initio* de Nasrabad et Deiters [19] pour des distances internucléaires R variant entre 3 \AA et 10 \AA . Ces données ont conduit à un potentiel d'une profondeur $D_e = 638.65 \mu\text{E}_h$ à la position d'équilibre $R_e = 4.016 \text{ \AA}$. Ces données spectroscopiques sont en bon accord avec celles publiées [22, 23].

B. Système $\text{Kr}(4p^6) + \text{Ne}(2p^6)$ Pour construire la courbe d'énergie potentielle relative à l'état électronique $^1\Sigma^+$ de ce dimère, nous avons utilisé 13 valeurs *ab initio* de Terence *et al* [20] dans le domaine des distances R allant de 2.75 \AA à 6 \AA . Cette construction présente un puits de profondeur $D_e = 217.2226 \mu\text{E}_h$ et une position d'équilibre $R_e = 4.65 \text{ \AA}$. Les résultats obtenus sont comparables à ceux publiés [30, 20].

C. Système $\text{Kr}(4p^6) + \text{Ar}(3p^6)$ Nous avons utilisé pour l'état moléculaire $^1\Sigma^+$ de ce dimère 13 valeurs *ab initio* de Terence *et al* [20] dans le domaine des distances $3 \leq R \leq$

$R (\text{Å})$	$V(R) (\mu E_h)$	$R (\text{Å})$	$V(R) (\mu E_h)$
3.0	+0.0104802	4.4	-0.0005012
3.2	+0.0042027	4.6	-0.0004073
3.4	+0.0012376	4.8	-0.0003242
3.6	-0.0000472	5.0	-0.0002555
3.8	-0.0005233	6.0	-0.0000795
4.0	-0.0006310	8.0	-0.0000110
4.2	-0.000590	10.0	-0.0000027

TAB. 2.1 – Energies potentielles $V(R)$ de l'interaction $\text{Kr}(4p)+\text{Kr}(4p)$ en fonction de la distance R .

$R (\text{Å})$	$V(R) (\mu E_h)$	$R (\text{Å})$	$V(R) (\mu E_h)$
2.75	0.00382111	3.75	-0.00021390
3.00	0.00099908	4.00	-0.00017750
3.25	0.00006388	4.25	-0.00013352
3.50	-0.00018830	4.50	-0.00009704
3.65	-0.00021658	5.00	-0.00005057
3.675	-0.00021711	6.00	-0.00001553
3.70	-0.00021672		

TAB. 2.2 – Energies potentielles $V(R)$ de l'interaction $\text{Kr}(4p)+\text{Ne}(2p)$ en fonction de la distance R .

7.5 Å. Ces données ont conduit à un potentiel d'une profondeur $D_e = 510.084 \mu E_h$ à la position d'équilibre $R_e = 7.42 \text{ Å}$. Ces données spectroscopiques sont en bon accord avec celles publiées [28].

Les données que nous avons utilisé pour la construction des courbes d'énergie potentielle sont listées dans les Tableaux 2.1 2.2 2.3 .

$R (\text{Å})$	$V(R) (\mu E_h)$	$R (\text{Å})$	$V(R) (\mu E_h)$
3	0.00611531	4	-0.00050334
3.25	0.00162295	4.25	-0.00042583
3.5	0.00001141	4.5	-0.00032829
3.75	-0.00045433	5	-0.00017922
3.9	-0.00050925	6	-0.00005526
3.925	-0.00051010	7.5	-0.000013103
3.95	-0.00050926		

TAB. 2.3 – Energies potentielles $V(R)$ de l'interaction $\text{Kr}(4p)+\text{Ar}(3p)$ en fonction de la distance R .

Courtes distances

Dans le domaine des courtes distances, les potentiels d'interactions sont en général de nature répulsive et ceci est dû au recouvrement des nuages électroniques, ainsi qu'à la répulsion électrostatique entre les noyaux atomiques.

Ce potentiel a une forme exponentielle qui s'écrit

$$V(R) \sim A \exp(-BR), \quad (2.1)$$

où le potentiel $V(R)$ et sa dérivée première $dV(R)/dR$ sont continus au point $R = R_S$, alors on obtient ces paramètres facilement.

$$B = - \left. \frac{dV(R)/dR}{V(R)} \right|_{R=R_S} \quad (2.2)$$

et

$$A = V(R) \exp(+BR) \Big|_{R=R_S}. \quad (2.3)$$

Nos calculs nous donnent les valeurs de A et B pour les états moléculaires fondamentales des trois systèmes Kr_2 , KrNe et Kr-Ar , comme suit

- $A = 0.212 \times 10^4$ et $B = 1.140$ pour le système Kr_2
- $A = 0.163 \times 10^6$ et $B = 6.529$ pour le système KrNe
- $A = 0.207 \times 10^5$ et $B = 5.066$ pour le système KrAr

Grandes distances

Pour les grandes distances, le recouvrement électronique est négligeable et le potentiel d'interaction est généralement attractif. Il agit comme un terme de puissance inverse de R et il a la forme suivante

$$V(R) \sim -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}}, \quad (2.4)$$

avec C_6 , C_8 et C_{10} , sont des constantes appelées *les coefficients de dispersion*. Les coefficients de dispersion que nous avons utilisés pour notre construction des courbes d'énergie potentielle sont ceux donnés par Mitroy et Zhang [21]. Ces coefficients sont listés dans le

	C_6	C_8	C_{10}
Kr-Kr	129.6	4040	150100
Kr-Ar	91.13	2571.1	86770
Kr-Ne	64.3	1621	49030

TAB. 2.4 – Coefficients de dispersion C_6 , C_8 et C_{10} (en u.a.) des systèmes Kr-Kr, Kr-Ar et Kr-Ne.

Tableau 2.4.

2.2.1 Résultats

Les courbes d'énergie potentielle des trois dimères sont représentées dans les Figures 2-1, 2-2 et 2-3. Il est clair que les potentiels des trois systèmes construits sont peu profonds, ils sont donc de nature répulsive. Les paramètres spectroscopiques obtenus sont regroupés dans le Tableau 2.5 et comparés avec d'autres paramètres spectroscopiques déjà publiés. On remarque bien que les valeurs sont en bon accord avec les valeurs données par d'autres auteurs.

2.3 Seconds coefficients du viriel

Un des moyens pour vérifier la qualité et l'exactitude du potentiel est l'évaluation des seconds coefficients du viriel $B_2(T)$ en fonction de la température. Ces coefficients dépendent directement du potentiel d'interaction comme nous allons le voir par la suite.

2.3.1 généralités

Les propriétés thermodynamiques d'un gaz réel monoatomique, de densité n , de pression p et à la température T , peuvent être décrites par l'équation d'état :

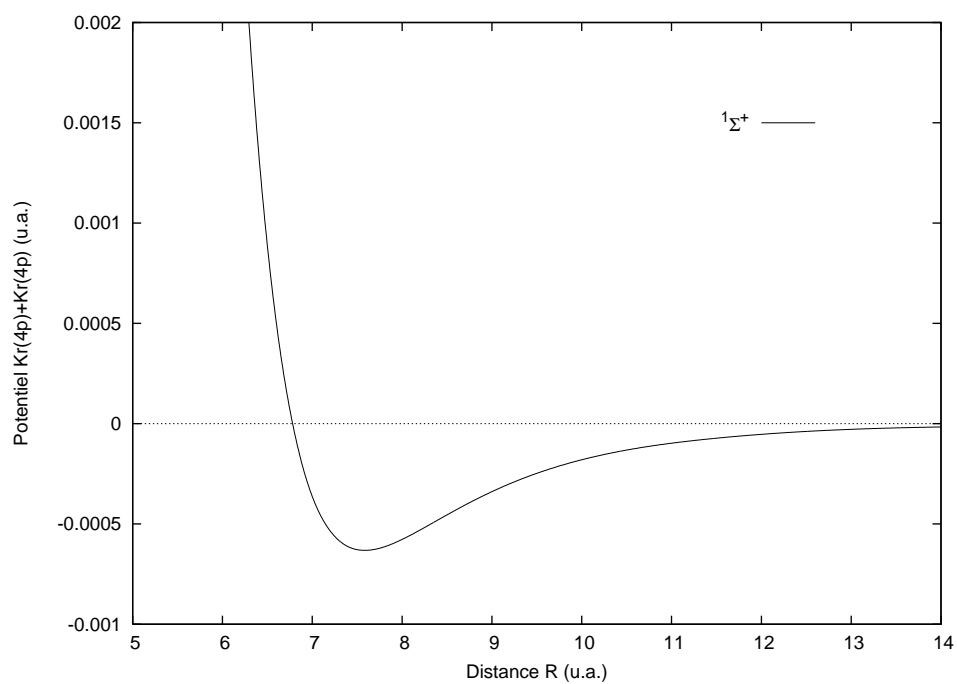


FIG. 2-1 – Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique pour le dimère Kr_2 .

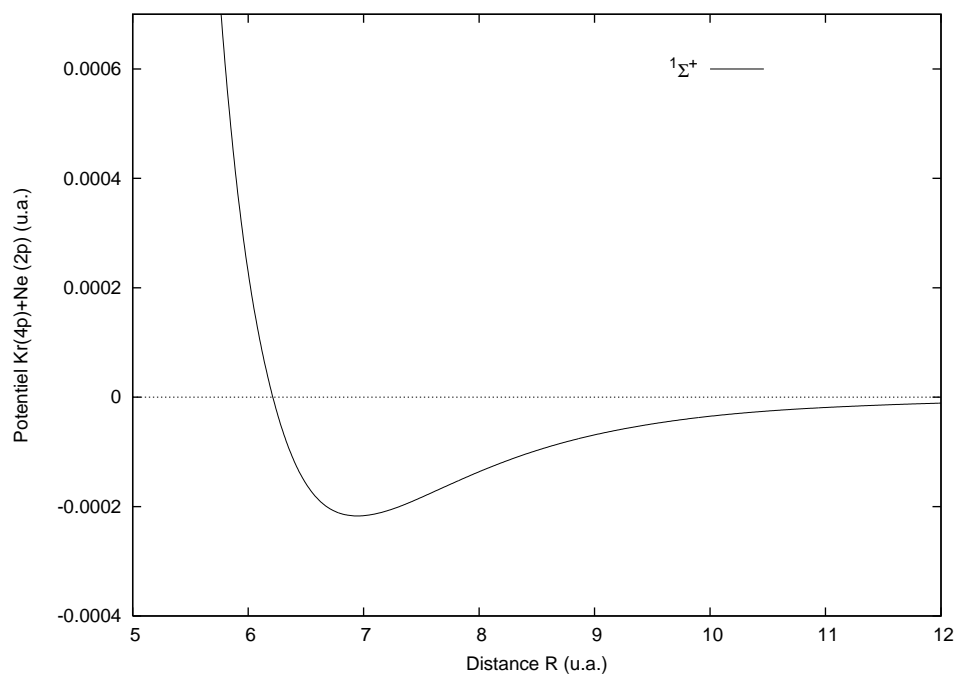


FIG. 2-2 – Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique pour le dimère KrNe .

	R_e (u.a.)	D_e (μE_h)	Réfs.
Kr-Kr	7.590	631.725	Ce travail
	7.574	637.17	[22]
	7.6708	604.89	[20]
	7.5797‡	637.48‡	[23]
	7.688	617.00	[24]
	7.591	631.55	[19]
	7.597	661.48	[25, 26, 27]
Kr-Ar	7.420	510.084	Ce travail
	7.4126	510.11	[20]
	7.3340‡	529.81‡	[28]
	7.3518	531	[29]
Kr-Ne	6.950	217.222	Ce travail
	6.9432	217.01	[20]
	6.8578‡	228.74‡	[30]
	6.8892	224	[29]
	6.99	220	[31]

‡données expérimentales

TAB. 2.5 – Paramètres spectroscopiques pour les systèmes Kr-Kr, Kr-Ar et Kr-Ne comparés avec d'autres paramètres trouvés dans la littératures.

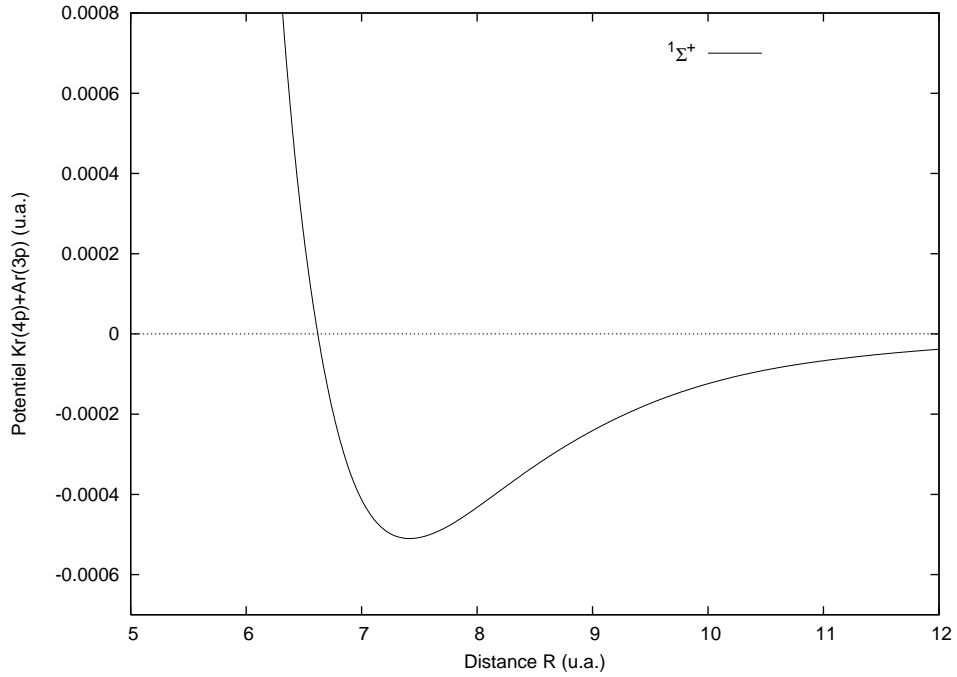


FIG. 2-3 – Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique pour le dimère KrAr.

$$\frac{p}{k_B T} = n + B_2(T) n^2 + B_3(T) n^3 + \dots \quad (2.5)$$

où B_i sont les $i^{\text{ème}}$ coefficients du Viriel et k_B est la constante de Boltzmann, on a aussi la pression est la différentielle de l'énergie libre :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} = nk_B T - n^2 \frac{k_B T}{2} \int [\exp(-V(R)/k_B T) - 1] d^3 R. \quad (2.6)$$

Les termes supérieurs correspondant à $i \gtrsim 2$ sont négligés, l'équation d'état (2.5) devient celle d'un gaz parfait, alors les coefficients du viriel sont donnés par

$$\frac{p}{k_B T} \simeq n + B_2(T) n^2 \quad (2.7)$$

Ce qui nous donne, les seconds coefficients du viriel décrits par la mécanique statistique en fonction du potentiel interatomique :

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int [\exp(-V(R)/k_B T) - 1] d^3 R \quad (2.8)$$

Dans notre cas, le potentiel $V(R)$ à une symétrie sphérique on obtient couramment les seconds coefficients du viriel classiques :

$$B_{cl}(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty [\exp(-V(R)/k_B T) - 1] R^2 dR \quad (2.9)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro.

2.3.2 Corrections quantiques

Les seconds coefficients du viriel montrés sont en réalité valables qu'aux hautes et moyenne températures. Aux basses températures, ces coefficients doivent contenir des corrections quantiques. L'équation (2.9) devient d'après Hirschfelder *et al* [10]

$$B_2(T) = B_{cl}(T) + \left(\frac{4\pi^2\hbar^2}{m}\right) B_I(T) + \left(\frac{4\pi^2\hbar^2}{m}\right)^2 B_{II}(T) + \dots \quad (2.10)$$

Les deux termes additionnels représentent la première et la deuxième correction quantique respectivement, il sont donnés par :

$$B_I(T) = \frac{N_A}{24\pi k_B^3 T^3} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V(R)}{k_B T}\right) [V'(R)]^2 R^2 dR, \quad (2.11)$$

et

$$B_{II}(T) = \frac{N_A}{960\pi^3 (k_B T)^4} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V(R)}{k_B T}\right) \left\{ [V''(R)]^2 + \frac{2}{R^2} [V'(R)]^2 + \frac{10}{9Rk_B T} [V'(R)]^3 - \frac{5}{36(k_B T)^2} [V'(R)]^4 \right\} R^2 dR, \quad (2.12)$$

avec $V'(R)$ et $V''(R)$ sont respectivement la première et la deuxième dérivées du potentiel $V(R)$.

2.3.3 Cas des dimères KrAr et KrNe

Pour calculer les seconds coefficients du viriel $B_2(T)$ en fonction de la température T , d'un mélange de gaz des deux dimères Kr-Ar et Kr-Ne nous avons utilisé la relation de A.Vichareili *et al* [32] où :

$$B_2(T) = X_1^2 B_{11}(T) + 2X_1 X_2 B_{12}(T) + X_2^2 B_{22}(T) \quad (2.13)$$

avec, X_1, X_2 sont les fractions molaires, avec $X_1 = 1 - X_2$ et $B_{ij}(T)$ les seconds coefficients du Viriel donnés par (2.9). Pour notre deux cas considérés c-à-d Kr-Ar et Kr-Ne, B_{11} corespnd au dimère Ne₂, B_{12} correspond au dimère Kr-Ne et B_{22} au dimère Kr₂ pour le système Kr-Ne. Pour le système Kr-Ar, B_{11} correspond au dimère Ar₂, B_{12} correspond au dimère Kr-Ar et B_{22} au dimère Kr₂. Donc, pour calculer les seconds coefficients du viriel des deux systèmes Kr-Ne et Kr-Ar il faut construire les deux potentiels relatifs aux systèmes Ne₂ et Ar₂. Les valeurs des énergies potentielles $V(R)$ utilisées pour cette construction des deux systèmes Ne₂ et Ar₂ sont prises de Slawmir [33]. Les coefficients de dispersion utilisés sont ceux de Mitroy et zhang [21]. On note ici que la méthode adoptée pour la construction des courbes d'énergie potentielle relative à la symétrie $^1\Sigma^+$ pour les deux systèmes Ne₂ et Ar₂ est la même que la méthode que nous avons déjà détaillée au paravent. Généralement pour une certaine température donnée, $T = T_B$ appelée *température de Boyle*, les coefficients $B_2(T = T_B) = 0$ et le gaz réel se comporte comme un gaz parfait.

2.3.4 Application

Les Tableaux 2.6, 2.7 et 2.8 regroupent les valeurs des seconds coefficients du viriel pour les trois dimères à basse température, avec et sans corrections quantiques. Les seconds coefficients du viriel pour les deux systèmes Kr-Ne et Kr-Ar sont calculés pour $X_1 = 0, 2$ et $X_2 = 0, 8$ puis $X_1 = 0, 8$ et $X_2 = 0, 2$. Il est clair que les valeurs des seconds coefficients du viriel aux basses températures avec corrections quantiques sont différentes aux valeurs des seconds coefficients du viriel sans corrections quantiques, ce qui confirme que les effets quantiques sont significatifs aux basses températures.

Température T (K)	(a) $B_{CL}(T)$	(b) $B_2(T)$
	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	
1	-0.2106 [88]	-0.3261 [91]
2	-0.1433 [45]	-0.1301 [47]
3	-0.6396 [30]	-0.1028 [32]
4	-0.4465 [23]	-0.2024 [24]
5	-0.2333 [19]	-0.4163 [19]
6	-0.3320 [16]	-0.3273 [16]
10	-0.7303 [10]	-0.5148 [10]
50	-0.2421 [04]	-0.2389 [04]

TAB. 2.6 – Seconds coefficients du viriel du dimère Kr2 aux basses températures. (a) sans corrections quantiques, (b) avec corrections quantiques. Les nombres entre crochets sont des puissances de 10.

Température T (K)	(a) $B_{CL}(T)$	(b) $B_2(T)$	(a) $B_{CL}(T)$	(b) $B_2(T)$
	$X1 = 0.8, X2 = 0.2$		$X1 = 0.2, X2 = 0.8$	
1	-8.4160 [79]	-1.2808 [83]	-1.3465 [81]	-2.0493 [84]
2	-5.7320 [36]	-5.1160 [38]	-9.1712 [37]	-8.1856 [39]
3	-2.5592 [22]	-4.0480 [23]	-4.0947 [23]	-6.4768 [24]
4	-1.7872 [15]	-1.7872 [15]	-2.8595 [16]	-1.2762 [17]
5	-9.3360 [10]	-1.6424 [11]	-1.4938 [12]	-2.6278 [12]
6	-1.3288 [08]	-1.2952 [08]	-2.1260 [09]	-2.0723 [09]
10	-0.2924 [03]	-0.2058 [03]	-0.4678 [04]	-0.3293 [04]
50	-1.7123 [-4]	-1.6759 [-4]	-0.1714 [-2]	-0.1689 [-2]

TAB. 2.7 – Seconds coefficients du viriel du dimère Kr-Ne aux basses températures. (a) sans corrections quantiques, (b) avec corrections quantiques. Les nombres entre crochets sont des puissances de 10.

Température T (K)	(a) $B_{CL}(T)$	(b) $B_2(T)$	(a) $B_{CL}(T)$	(b) $B_2(T)$
	$X1 = 0.8, X2 = 0.2$		$X1 = 0.2, X2 = 0.8$	
1	-8.4160 [79]	-1.2808 [83]	-1.3465 [81]	-2.0493 [84]
2	-5.7320 [36]	-5.1160 [38]	-9.1712 [37]	-8.1856 [39]
3	-2.5592 [22]	-4.0482 [23]	-4.0947 [23]	-6.4768 [24]
4	-1.7882 [15]	-7.9841 [15]	-2.8596 [16]	-1.2762 [17]
5	-9.3731 [10]	-1.6537 [11]	-1.4941 [12]	-2.6289 [12]
6	-1.3483 [08]	-1.3246 [08]	-2.1279 [09]	-2.0750 [09]
10	-0.3574 [03]	-0.2511 [03]	-4.7316 [03]	-3.3299 [03]
50	-9.4665 [-4]	-9.2833 [-4]	-0.0196 [-1]	-0.0193 [-1]

TAB. 2.8 – Seconds coefficients du viriel du dimère Kr-Ar aux basses températures. (a) sans corrections quantiques, (b) avec corrections quantiques. Les nombres entre crochets sont des puissances de 10 .

Température T (K)	$B_2(T)$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	
	Ce travail	Réf. [34]
50	-2389.00	-2216.24
100	-413.70	-426.27
150	-190.60	-203.02
200	-111.30	-114.30
250	-71.24	-74.14
300	-47.28	-50.47
373	-25.81	-29.19
473	-8.73	-11.72
573	-1.564	-0.83
623	+5.282	+3.17
773	+13.12	+11.65
1073	+21.31	+22.92
2773	+29.08	+27.48

TAB. 2.9 – Seconds coefficients du viriel du système Kr₂ pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur ± 0.7 .

Dans les Tableaux 2.9, 2.10, 2.11, 2.12, 2.13 on compare nos résultats des seconds coefficients du viriel pour quelques températures avec ceux trouvés dans la littérature. Nos résultats sont proches aux résultats théoriques et expérimentaux déjà publiés. A titre d'exemple Kestin *et al* [34] pour le système Kr₂ trouvent pour $T = 200$ K, $B_2(T) = -114.30 \pm 0.7$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) nous avons trouvé pour la même température -111.30 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

Ces seconds coefficients de viriel sont représentés en fonction de la température sur les Figures 2-4, 2-5 et 2-6. Nous avons trouvé la température de Boyle $T_B = 556.68$ K pour le dimère Kr₂ cette valeur est très proche aux celles données par d'autres références [5, 19, 34, 35, 36]. Ils trouvent 583, 59 K, 560.65 K, 584.26 K, 622.65K et 613.62K respectivement. On note ici que les deux valeurs des Réfs. [32, 33] sont expérimentales. On a également calculé la température de boyle pour les deux systèmes Kr-Ne et Kr-Ar pour quelques fractions molaires. Ces valeurs sont regroupées et comparées avec les données de Kestin *et al* [34] dans le Tableau (2.14), grosso au modo Nos résultats concordent bien avec les résultats de Kestin et ces collaborateurs.

Température T (K)	$B_2(T)$ $X1 = 0.5, X2 = 0.5$	
	Ce travail	Réf. [34]
50	-683.25	-642.44
100	-124.31	-127.76
150	-52.17	-55.78
200	-25.12	-26.31
250	-11.15	-12.18
300	-2.71	-3.83
373	+4.85	+3.58
473	+10.79	+9.33
573	+14.3	+12.84
623	+15.53	+14.09
773	+18.06	+16.84
1073	+20.45	+19.66
2773	+21.62	+21.11

TAB. 2.10 – Seconds coefficients du viriel en cm^3/mol du système KrNe pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur ± 1 .

Température T (K)	$B_2(T)$ $X1 = 0, 5, X2 = 0, 5$	
	Ce travail	Réf. [34]
50	-1168	-1322
100	-275.25	-295.62
150	-128.60	-137.24
200	-73.59	-77.74
250	-45.09	-49.07
300	-27.81	-31.70
373	-12.81	-15.66
473	-3.105	-2.45
573	+7.84	+5.71
623	+10.05	+13.14
773	+16.27	+14.83
1073	+22.14	+20.64
2773	+27.92	+26.67

TAB. 2.11 – Seconds coefficients du viriel cm^3/mol du système KrAr pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur ± 1 .

Température T (K)	$B_2(T)$ $X1 = 0, 25, X2 = 0, 75$		$B_2(T)$ $X1 = 0, 75, X2 = 0, 25$	
	Ce travail	Réf. [34]	Ce travail	Réf. [34]
50	-1400	-1308.38	-342.81	-218.44
100	-247.86	-255.04	-72.86	-44.42
150	-111.16	-118.55	-22.07	-14.78
200	-61.62	-63.61	-0.87	-2.39
250	-36.37	-38.20	+10.54	+3.94
300	-21.23	-23.23	+17.54	+7.63
373	-7.63	-9.75	+23.81	+10.80
473	+3.14	+1.07	+28.60	+13.23
573	+9.59	+7.67	+31.39	+14.66
623	+11.09	+10.08	+32.31	+32.31
773	+16.72	+15.29	+34.07	+16.29
1073	+21.60	+20.61	+35.35	+17.37
2773	+25.23	+25.04	+33.50	+16.85

TAB. 2.12 – Seconds coefficients du viriel cm^3/mol du système KrNe pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur ± 1 .

Température T (K)	$B_2(T)$ $X1 = 0, 25, X2 = 0, 75$		$B_2(T)$ $X1 = 0, 75, X2 = 0, 25$	
	Ce travail	Réf. [34]	Ce travail	Réf. [34]
50	-1610	-1734.05	-771.74	-982.66
100	-291.68	-357.72	-172.28	-239.98
150	-135.02	-168.34	-80.82	-109.71
200	-78.36	-95.11	-45.31	-62.20
250	-49.51	-61.01	-26.66	-38.32
300	-32.17	-40.69	-15.27	-23.60
373	-16.59	-22.09	-4.92	-9.89
473	-4.17	-6.83	+3.37	+1.43
573	+3.30	+2.64	+8.37	+8.38
627	+6.20	+6.11	+10.30	+14.59
773	+11.70	+13.40	+13.90	+15.97
1073	+17.60	+20.50	+17.76	+20.59
2773	+23.86	+27.67	+21.19	+25.61

TAB. 2.13 – Seconds coefficients du viriel cm^3/mol du système KrAr pour quelques températures comparés avec les valeurs expérimentales de Kestin et al. Les valeurs de Kestin et al sont données avec une erreur ± 1 .

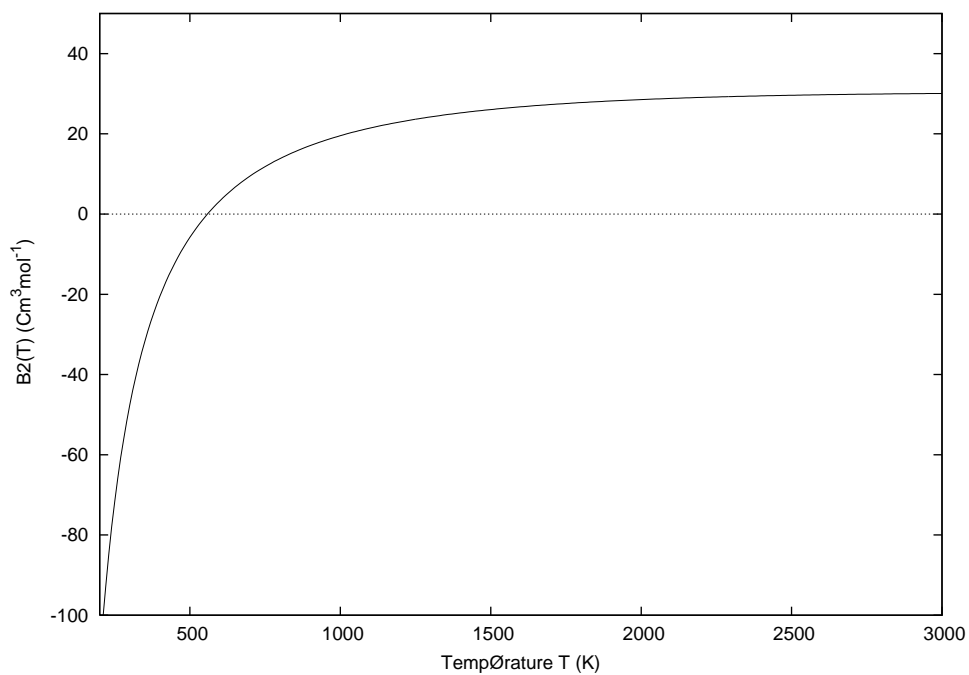


FIG. 2-4 – Seconds coefficients du viriel en fonction de la température pour le système Kr_2 .

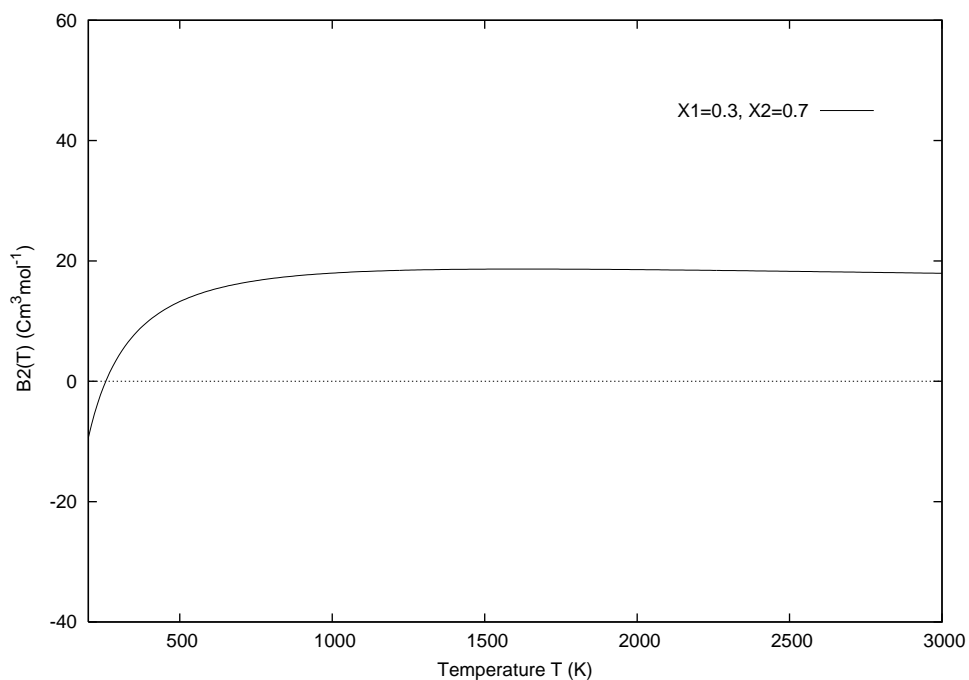


FIG. 2-5 – Seconds coefficients du viriel en fonction de la température pour le système KrNe .

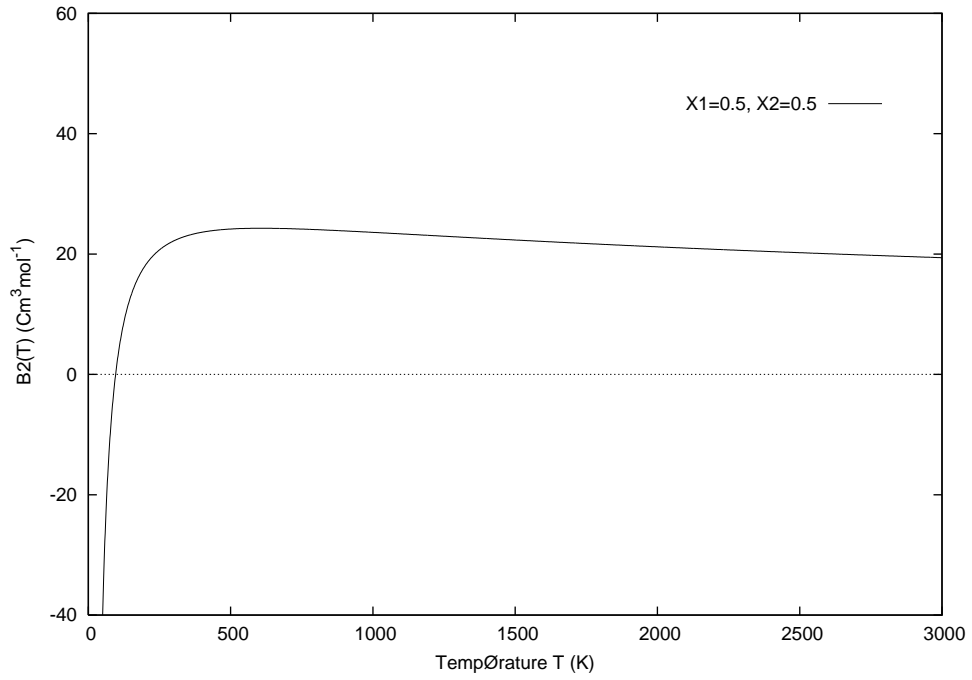


FIG. 2-6 – Seconds coefficients du viriel en fonction de la température pour le système KrAr.

Fraction molaire	T_B (K)			
	Kr-Ne		Kr-Ar	
	Ce travail	Réf. [34]	Ce travail	Réf. [34]
$X1 = 0.25, X2 = 0.75$	438.70	458.60	525.54	546.60
$X1 = 0.5, X2 = 0.5$	320.96	333	470.02	497.70
$X1 = 0.75, X2 = 0.25$	203.44	216.57	425.54	457.77

TAB. 2.14 – Température de Boyle des systèmes Kr-Ne et Kr-Ar pour quelques fractions molaires comparée avec la Réf.[31].

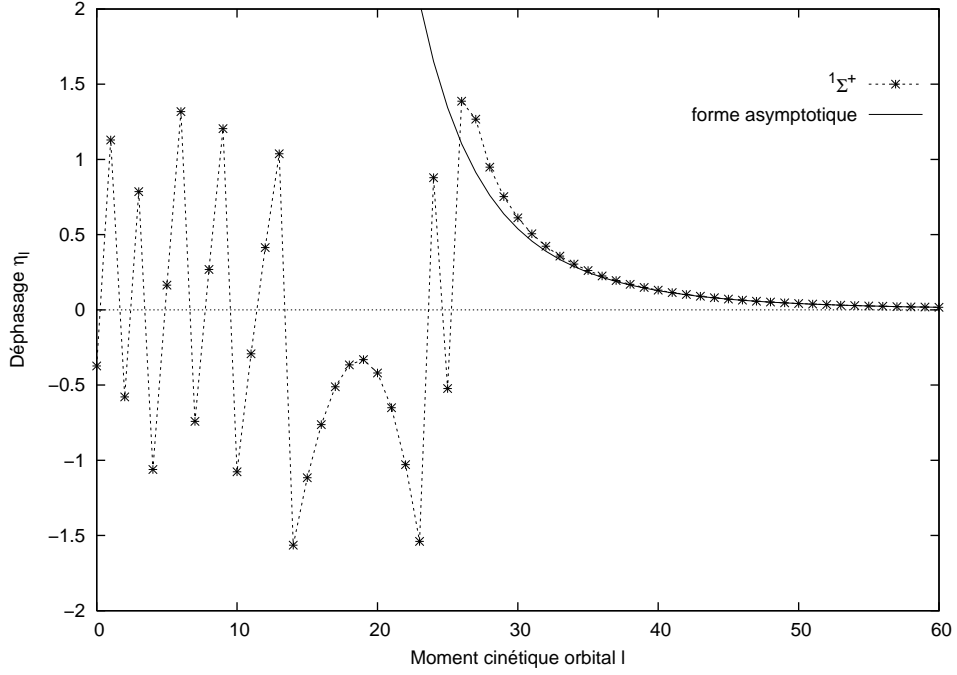


FIG. 2-7 – Déphasages η_l en fonction du moment cinétique orbital l à une énergie $E = 10^{-5}$ (u.a.) pour l'état fondamental $1\Sigma^+$ du système Kr_2 .

2.4 Calcul des déphasages

Une fois les potentiels d'interaction sont construits, nous l'utilisons pour la résolution numérique de l'équation d'onde radiale (1.32) avec l'aide de l'algorithme de Numerov [18], ce qui nous permet de déterminer les déphasages $\eta_l(E)$ pour chaque énergie E et moment cinétique orbital l . Les calculs sont effectués quantiquement jusqu'à une certaine valeur $l = l_{sc}$ (l semi-classique), au-delà de laquelle les calculs sont menés d'une manière semi-classique. Pour les grandes valeurs de l on utilise le comportement semi-classique exprimé par la relation [14, 37]

$$\eta_l = \frac{3\pi\mu C_6}{16} \frac{K^4}{l^5} \quad (2.14)$$

Les Figures 2-7, 2-8 et 2-9 présentent les déphasages pour une énergie $E = 10^{-5}$ u.a. pour les trois dimères.

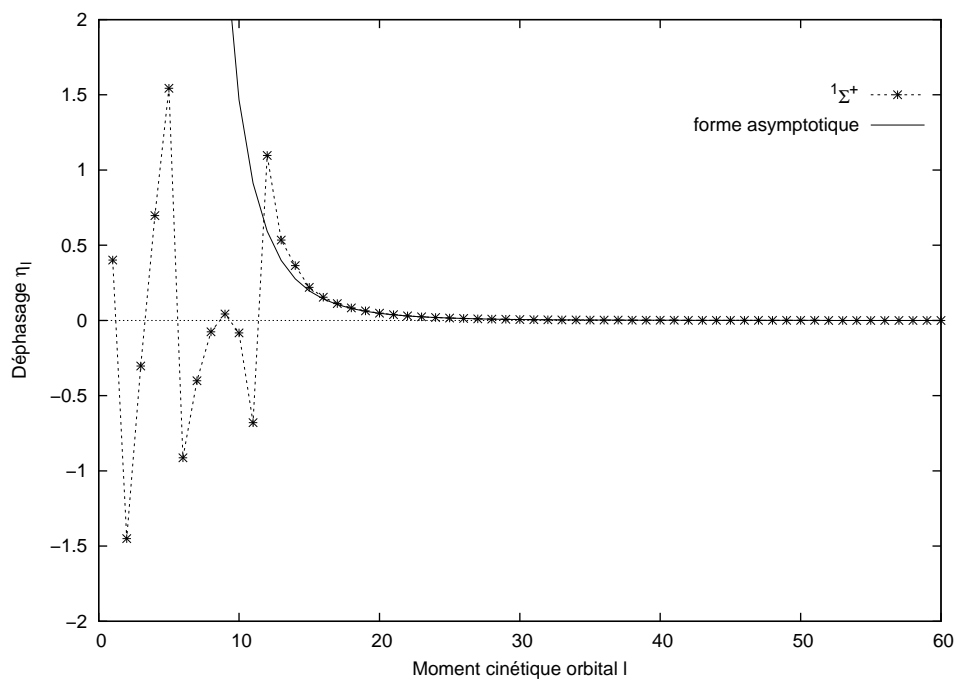


FIG. 2-8 – Déphasages η_l en fonction du moment cinétique orbital l à une énergie $E = 10^{-5}$ (u.a.) pour l'état fondamental $1\Sigma^+$ du système KrNe.

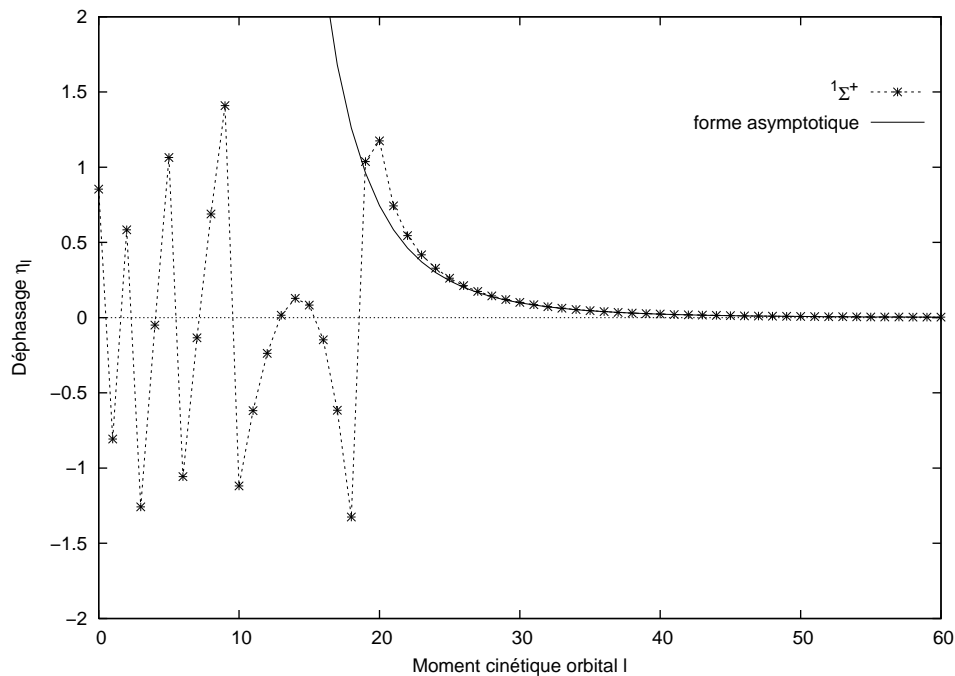


FIG. 2-9 – Déphasages η_l en fonction du moment cinétique orbital l à une énergie $E = 10^{-5}$ (u.a.) pour l'état fondamental $1\Sigma^+$ du système KrAr.

Energie E	σ_{tot}		
	Kr ₂	KrNe	KrAr
10^{-9}	4429.53	1714.94	28169.60
10^{-8}	13725.70	15002.3	16983.50
10^{-7}	5388.37	5584.66	3244.20
10^{-6}	4909.60	1657.62	3344.61
10^{-5}	2848.23	1478.54	2251.43
10^{-4}	1880.66	835.04	1519.21
10^{-3}	1196.77	605.84	1014.62

TAB. 2.15 – Sections efficaces élastiques totales en fonction de l'énergie des systèmes Kr₂, KrNe et KrAr . Toutes les données sont en (u.a.).

2.5 Sections efficaces élastiques

La détermination des déphasages conduit au calcul de diverses sections efficaces nécessaires à l'étude des propriétés thermophysiques. De ce fait, en utilisant les sections efficaces élastiques des états singuliers donnée par la relation (1.46) relatives aux collisions Kr($4p$) + Kr($4p$), Kr($4p$) + Ne($2p$) et Kr($4p$) + Ar($3p$). Nous présentons dans le Tableau 2.15 la variation avec l'énergie E des sections efficaces totales $\sigma_{\text{tot}}(E)$ des trois systèmes Kr₂, KrNe et KrAr pour quelques énergies.

Chapitre 3

Propriétés thermophysiques

Dans ce dernier chapitre nous allons, déterminer les propriétés thermophysiques des trois systèmes considérés, et ceci en utilisant le modèle de Chapman-Enskog [10, 11] basé sur la théorie cinétique des gaz. Le calcul des déphasages est nécessaire pour le calcul des sections efficaces de transports et ainsi les *intégrales de transport* (intégrale de diffusion et de viscosité) et donc les *coefficients de transport* tels que les *coefficients de diffusions*, les *coefficients de Viscosités* et le *coefficients conductivités thermiques* qui sont déterminés à partir de la résolution de l'équation de Boltzmann par le modèle de Chapman-Enskog. Nous allons aussi déterminer la loi de variation de ces coefficients de transports avec la température.

3.1 Equation de Boltzmann

Les processus de transport dans un gaz quelconque sont basés sur l'équation intégral-différentielle de transport de Boltzmann [10, 11]. Les propriétés d'un gaz dilué sont complètement décrites par la *fonction de distribution* $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ dans l'espace de phase, des coordonnées et des vitesses. Pour un mélange de gaz monoatomique se trouvant dans un état hors équilibre, où chaque atome de l'ième espèce est objet d'une force externe F_i , le nombre total d'atomes dn_i dans le volume élémentaire $d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i$ est par définition

$$dn_i = f_i(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i. \quad (3.1)$$

De plus, si nous supposons que seules les collisions binaires peuvent avoir lieu dans le gaz, la fonction de distribution $f_i(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$ est, selon le théorème de Liouville [10], solution de l'équation intégro-différentielle

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}_i}{m_i} \Delta_{\mathbf{r}_i} f_i + F_i \Delta_{\mathbf{P}_i} f_i = 2\pi \sum_j \int \int v_{ij} (f'_i f'_j - f_i f_j) b db d\vec{p}_j. \quad (3.2)$$

appelée *équation de Boltzmann*. Dans cette équation, $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$ est l'impulsion de l' i ème atome, avec m_i étant sa masse, b est le paramètre d'impact et

$$v_{ij} = v_{ji} = \left| \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} - \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \right| \quad (3.3)$$

Les fonctions de distribution après collision sont dénotées $f'_i(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$. Les intégrales qui apparaissent dans le membre de droite de l'équation (3.2) portent le nom d'intégrales de collision. Cette équation (3.2) constitue la base de discussion des propriétés de transport des gaz dilués plus de détails sur cette équation ont peut les trouver dans des livres spécialisés, tels que dans les deux Références [10] et [38].

3.2 Modèle de Chapman-Enskog

La méthode de Chapman-Enskog [10, 11] utilise dans la résolution de l'équation de Boltzmann un facteur perturbateur (ε). Ensuite ils ont déterminé les fonctions de distribution [10, 11]. Pour ce faire Chapman et Enskog ont supposé un léger déplacement du gaz par rapport à son état d'équilibre. Ils ont développé la fonction de distribution jusqu'au premier ordre

$$f \approx f^{(0)} + \varepsilon f^{(1)} + \varepsilon^2 f^{(2)} + \dots \quad (3.4)$$

Où $f^{(0)}$ est la fonction de distribution à l'équilibre du gaz et ε un nombre très petit.

En suite Chapman et Enskog ont montré que les propriétés thermophysiques dépendent d'une série d'intégral $\Omega^{(n,s)}$, appelées *intégrales de collision*

$$\Omega^{(n,s)}(T) = \frac{1}{(s+1)! (k_B T)^{s+1}} \int_0^\infty E^{s+1} \sigma^{(n)}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (3.5)$$

où T est la température du gaz. Les fonctions $\sigma^{(n)}(E)$ sont les *sections efficaces de transport* relatives à une certaine énergie E avec $n \geq 1$ et $s \geq 1$. Ces *sections efficaces de transport* sont données par [39] comme suit

$$\sigma^{(n)}(E) = 2\pi \left[1 - \frac{(-1)^n + 1}{2(n+1)} \right]^{-1} \int_0^\pi (1 - \cos^n \theta) I(\theta) \sin \theta d\theta \quad (3.6)$$

où, $I(\theta) = |f_k(\theta)|^2$ est la section efficace différentielle (1.44) et $f_k(\theta)$ est l'amplitude de diffusion (1.31).

3.2.1 Diffusion

Dans le cas de la diffusion, l'ordre $n = 1$ et $s = 1$, et en substituant la forme de $f_k(\theta)$ donnée par (1.31) dans Eq (3.6), après des transformations trigonométriques assez longues la *section efficace de diffusion*, $\sigma_D = \sigma^{(1)}$ prend la forme [40], i.e.

$$\sigma_D(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_{l+1} - \eta_l) \quad (3.7)$$

Le coefficient de diffusion d'un gaz dilué et monoatomique de densité n_1 , diffusant dans un autre gaz dilué et monoatomique de densité n_2 , s'exprime dans le modèle de Chapman-Enskog en fonction de $\Omega^{(1,1)}$, par [10, 11, 15]

$$D(T) = \frac{3}{8(n_1 + n_2)} \left(\frac{\pi k_B T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Omega^{(1,1)}(T)} \quad (3.8)$$

Où $\Omega^{(1,1)}$ est l'*intégrale de diffusion* donnée par Eq (3.5) par

$$\Omega^{(1,1)}(T) = \frac{1}{2(k_B T)^3} \int_0^\infty E^2 \sigma^{(1)}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE. \quad (3.9)$$

Généralement, $n_1 \ll n_2$ où $n_2 = n$, alors l'équation (3.8) s'écrit comme suit

$$D(T) = \frac{3}{16n} \left(\frac{2\pi k_B T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Omega^{(1,1)}(T)}. \quad (3.10)$$

Dans le cas où $n_1 \equiv 0$, le coefficient de diffusion est appelé coefficient de *self-diffusion*. Les coefficients de diffusion exprimés par les formules (3.8) et (3.10) sont donnés en

fonction de la densité. Il est possible également de calculer les coefficients de diffusion à une pression p donnée, en utilisant la loi des gaz parfaits $p = nk_B T$.

Nous nous intéressons à la détermination du coefficient de self-diffusion $D(T)$ d'un gaz de krypton Kr_2 et le coefficient de diffusion des gaz dilués composés d'atomes du krypton diffusant dans un bain de Néon et un autre bain d'Argon, dans le domaine des hautes et moyennes températures.

Nous avons pour cela calculé les sections efficaces des diffusions en utilisant les déphasages, que nous avons déjà obtenus dans le chapitre précédent. Ces sections efficaces de diffusion $\sigma_D(E)$ sont présentées en fonction de l'énergie E , comprise entre 10^{-9} et 10^{-1} (*u.a.*)

Les courbes des sections efficaces élastiques et de diffusion présentent des formes de résonance, i. e, des pics remarquables dues à la contribution des ondes partielles surtout pour les deux systèmes Kr_2 et Kr-Ne . Les courbes des sections efficaces élastiques et de diffusion montrent pour le système Kr_2 , deux structures de résonance qui se produit approximativement aux énergies 9.3×10^{-7} et 1.6×10^{-7} , deux structures de résonance également pour le système Kr-Ne qui se produit aux énergies 1.14×10^{-7} et 5.5×10^{-6} et aussi deux structures de résonance apparentes aux énergies 4.2×10^{-6} et 7.9×10^{-6} pour le système Kr-Ar . Les formes des résonances sont particulièrement dues à la contributions des ondes partielles $l = 5$ et $l = 4$ pour Kr_2 , $l = 3$ et $l = 4$ pour Kr-Ne et $l = 7$ et $l = 8$ pour le dimère Kr-Ar . Ces valeurs des moments cinétiques orbitaux sont identifiées à partir des sections efficaces élastiques individuelles. Ces formes sont montrées sur les courbes 3-1, 3-2 et 3-3.

Après avoir calculé les sections efficaces de diffusion nous les introduisons dans la relation (3.9) à fin de déterminer les intégrales de diffusion $\Omega^{(1,1)}(T)$ qui sont nécessaires pour le calcul du coefficient de diffusion $D(T)$. Le Tableau 3.1 liste les valeurs des intégrales de diffusion $\Omega^{(1,1)}$ en fonction de la température des trois systèmes Kr_2 , Kr-Ne et Kr-Ar .

Maintenant il est possible de calculer les coefficients de diffusion des systèmes en question, pour la densité Loschmidt $n_0 \simeq 2.69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ et à la pression standard $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$. Nos résultats de $D(T)$ en fonction de la température dans un intervalle allant

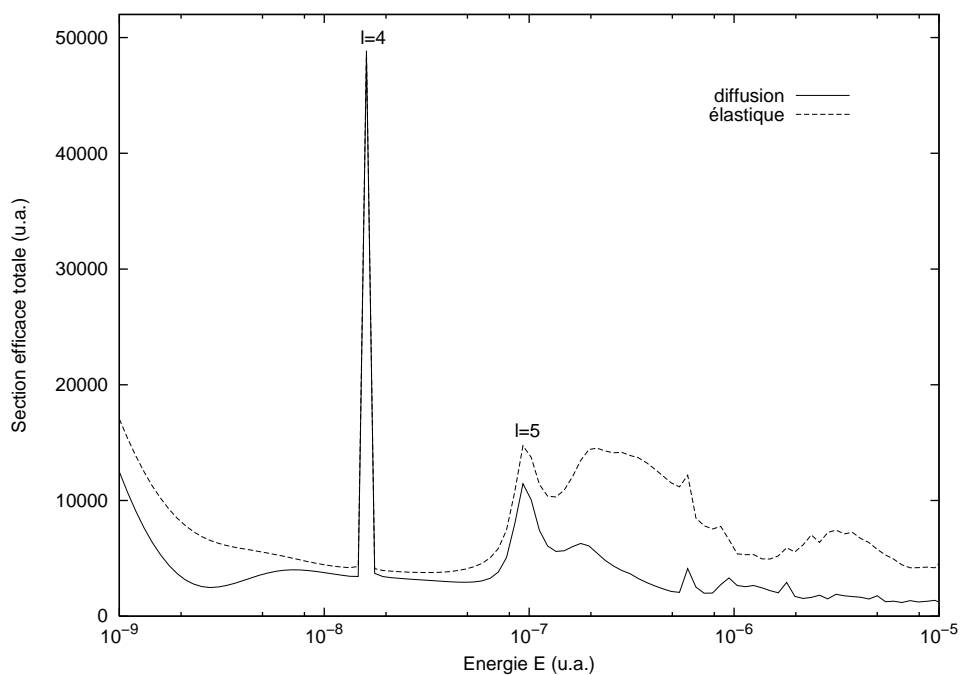


FIG. 3-1 – Variation de la section efficace totale du système Kr_2 en fonction de l'énergie E .

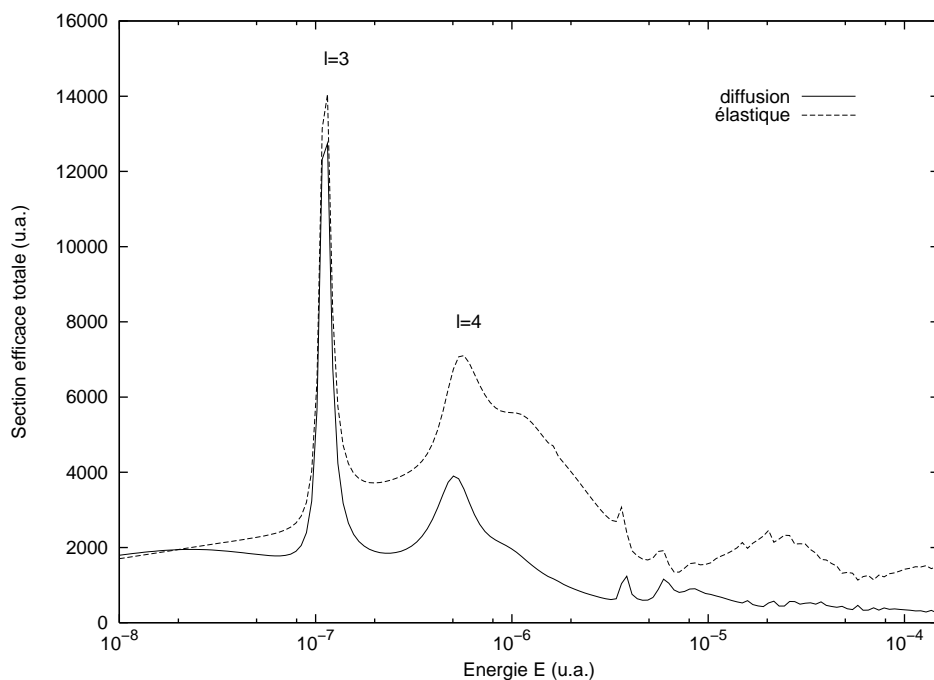


FIG. 3-2 – Variation de la section efficace totale du système KrNe en fonction de l'énergie E .

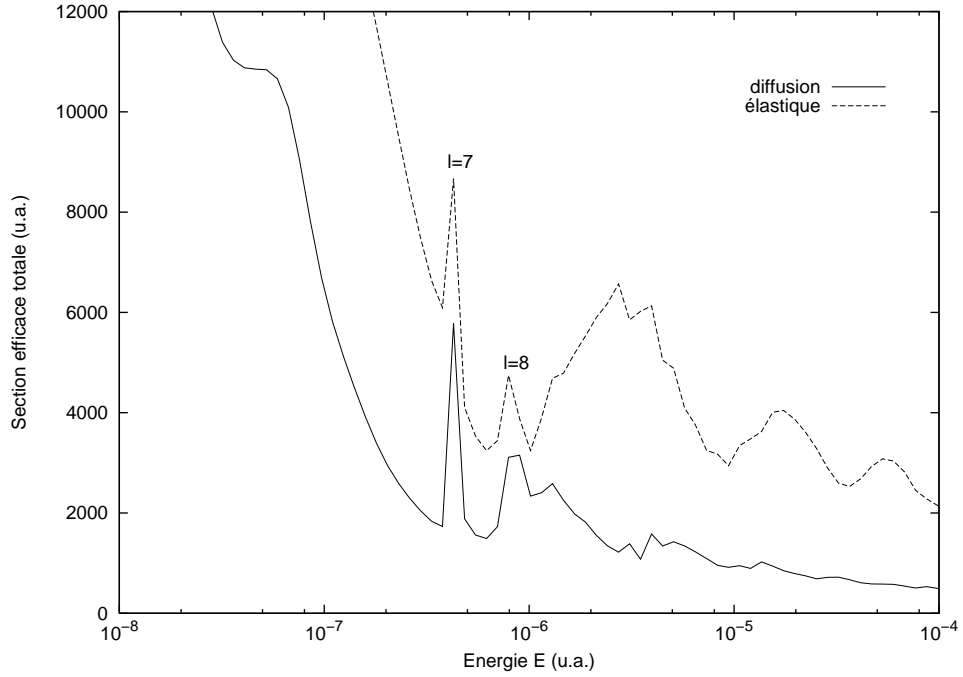


FIG. 3-3 – Variation de la section efficace totale du système KrAr en fonction de l'énergie E .

Température T (K)	$\Omega^{(1,1)} (a_0^2)$		
	Kr ₂	Kr-Ne	Kr-Ar
200	201.21	114.31	174.49
500	141.98	92.89	127.30
1000	119.12	81.30	108.21
1200	114.66	78.55	104.29
1400	111.18	76.29	101.22
1600	108.31	74.39	98.70
1800	105.87	72.75	96.57
2000	103.74	71.32	96.57
2200	101.84	70.04	93.07
2500	992.97	68.33	90.88
3000	955.78	65.83	87.63

TAB. 3.1 – Intégrales de collision pour quelques températures des dimère Kr₂, KrNe et KrAr.

Température T (K)	D (cm ² s ⁻¹)	
	$(n = n_0)$	$(p = p_0)$
200	0.062	0.045
500	0.139	0.254
800	0.199	0.582
1000	0.234	0.855
1200	0.266	1.167
1500	0.312	1.715
1800	0.353	2.323
2000	0.379	2.777
2200	0.405	3.264
2500	0.446	4.082
2800	0.480	4.920
3000	0.504	5.538

TAB. 3.2 – Coefficient de self-diffusion du système Kr-Kr pour quelques Températures.

de 200 à 3000 K pour les trois dimères Kr₂, Kr-Ne et Kr-Ar, sont listés dans les Tableaux 3.2, 3.3 et 3.4, pour une densité $n = n_0$ et une pression $p = p_0$. Nos résultats du coefficient de diffusion $D(T)$ pour une pression constante $p = p_0$ des trois dimères sont comparés dans les deux Tableaux 3.5 et 3.6. Nos valeurs obtenues des coefficients de self-diffusion du système Kr₂ sont en bon accord avec celles obtenues par Sevast'yanov et Zykov [41] et l'écart ne dépasse pas les 2%. Par exemple, pour une température $T = 200$ K, nous avons trouvés $D(T) = 0.0453$ cm² s⁻¹ pour le dimère Kr₂ qui est identique à la valeur 0.0448 cm² s⁻¹ de Sevast'yanov et Zykov [41]. Pour les deux autres systèmes c-à-d Kr-Ne et Kr-Ar, nos résultats concorde bien avec les résultats expérimentaux de Cain et Taylor [42] et la déviation est de l'ordre de 5%.

Nous avons aussi déterminé la loi de variation du coefficient de diffusion D avec la température T . Pour cela, nous avons fait un lissage numérique des données du coefficient de diffusion $D(T)$ pour la pression $p = p_0$ et la densité $n = n_0$ dans le domaine de température compris entre 200 et 3000 K avec la fonction

$$D \sim \alpha T^\beta \exp\left(-\frac{\xi}{T}\right) \quad (3.11)$$

avec α, β et ξ sont des constantes.

Température T (K)	D (cm ² s ⁻¹)	
	$(n = n_0)$	$(p = p_0)$
200	0.175	0.128
500	0.341	0.624
800	0.472	1.382
1000	0.550	2.015
1200	0.624	2.742
1500	0.728	3.998
1800	0.826	5.442
2000	0.888	6.505
2200	0.949	7.644
2500	1.037	9.494
2800	1.123	11.514
3000	1.180	12.956

TAB. 3.3 – Coefficient de diffusion du système Kr-Ne pour quelques Températures.

Température T (K)	D (cm ² s ⁻¹)	
	$(n = n_0)$	$(p = p_0)$
200	0.089	0.065
500	0.193	0.353
800	0.274	0.801
1000	0.321	1.175
1200	0.365	1.604
1500	0.427	2.343
1800	0.484	3.190
2000	0.521	3.812
2200	0.556	4.478
2500	0.607	5.558
2800	0.657	6.733
3000	0.689	7.570

TAB. 3.4 – Coefficient de self-diffusion du système Kr-Ar pour quelques Températures.

Température T (K)	D (cm ² s ⁻¹)		
	Ce travail	Réf. [41]	Réf. [43]
200	0.0453	0.0448	–
274	0.0831	–	0.0760
300	0.0988	0.0980	–
307	0.1032	–	0.1043
400	0.1690	0.1679	–
416	0.1815	–	0.1877
481	0.2364	–	0.2347
500	0.2536	0.2523	–
600	0.3514	0.3495	–
700	0.4610	0.4584	–
717	0.4809	–	0.4846
800	0.5819	0.5782	–
900	0.7134	0.7082	–
1000	0.8552	0.8481	–
1037	0.9123	–	0.9420
1200	1.167	1.156	–
1400	1.517	1.498	–
1600	1.903	1.874	–
1800	2.323	2.281	–
2000	2.777	2.718	–
2200	3.264	3.185	–
2400	3.783	3.679	–
2600	4.335	4.201	–
2800	4.920	4.471	–
3000	5.538	5.324	–

TAB. 3.5 – Coefficients de self-diffusion du système Kr-Kr pour quelques Températures. comparés avec les Rèfs.[41,43].

Température T (K)	D (cm ² s ⁻¹)				
	Kr-Ar			Kr-Ne	
	Ce travail	Réf. [42]	Réf. [44]	Ce travail	Réf. [42]
299	0.139	–	0.142	0.258	–
339	0.175	0.184 ± 0.004	–	0.320	–
340	0.176	–	0.181	0.322	–
350.2	0.186	–	–	0.338	0.362 ± 0.007
400	0.237	–	0.244	0.426	–
458.5	0.302	0.318 ± 0.006	–	0.538	–
460	0.304	–	0.317	0.540	–
497.1	0.349	–	–	0.616	0.633 ± 0.013
502	0.355	–	0.366	0.627	–
599.8	0.486	0.502 ± 0.010	–	0.845	–
600	0.486	–	0.499	0.848	–
652.1	0.562	–	–	0.98	1.01 ± 0.02
694	0.626	–	0.650	1.09	–
769	0.748	–	0.780	1.29	–
796	0.794	–	–	1.37	1.45 ± 0.03
821.3	0.837	0.882 ± 0.018	0.883	1.44	–
911.5	1.003	–	–	1.72	1.78 ± 0.04
1009	1.192	1.270 ± 0.025	–	2.04	–
1014	1.202	–	1.267	2.06	–
1195.2	1.590	1.720 ± 0.032	–	2.72	–
1222.4	1.653	–	–	2.82	3.0 ± 0.06

TAB. 3.6 – Coefficients de diffusion des systèmes Kr-Ne et Kr-Ar pour quelques Températures. comparés avec les Réfs.[42,44].

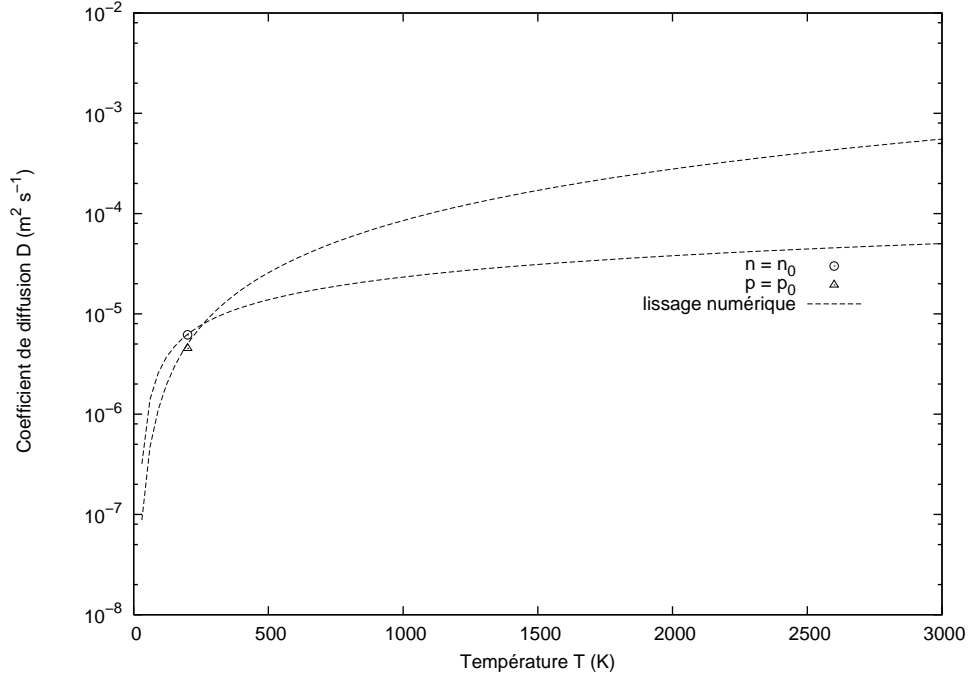


FIG. 3-4 – Variation du coefficient de diffusion $D(T)$ avec la température pour le dimère Kr_2 .

La procédure de lissage que nous avons utilisée, pour le cas d'une pression constante $p = p_0$, donne $\alpha = (7.804 \pm 0.026) \times 10^{-10}$, $\beta = (1.684 \pm 0.004)$ et $\xi = 30.902 \pm 6.881$ pour le système Kr_2 , $\alpha = (16.2852 \pm 0.0256) \times 10^{-10}$, $\beta = (1.6961 \pm 0.0002)$ et $\xi = -6.3566 \pm 0.3182$ pour le système KrNe et $\alpha = (11.6108 \pm 0.0278) \times 10^{-10}$, $\beta = (1.6726 \pm 0.0003)$ et $\xi = 32.614 \pm 0.4882$ pour le système KrAr . Les résultats de ce lissage par l'expression (3.11) sont représentés sur les Figures 3-4, 3-5 et 3-6.

3.2.2 Viscosité

D'après le modèle de Chapman-Enskog pour des gaz monoatomiques et dilués, les coefficients de viscosité $\eta(T)$ sont obtenus pour l'ordre $n = 2$ et $s = 2$ ils sont donnés en fonction des intégrales de collision, comme suit [10]

$$\eta(T) = \frac{5}{16} (2\pi\mu k_B T)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Omega^{(2,2)}(T)} \quad (3.12)$$

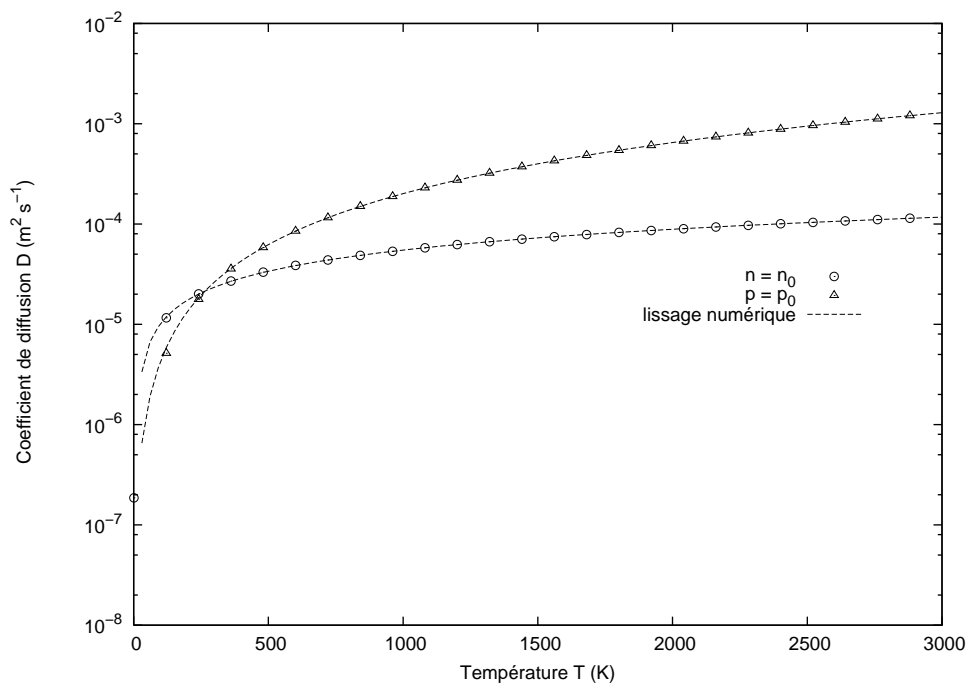


FIG. 3-5 – Variation du coefficient de diffusion $D(T)$ avec la température pour le dimère KrNe .

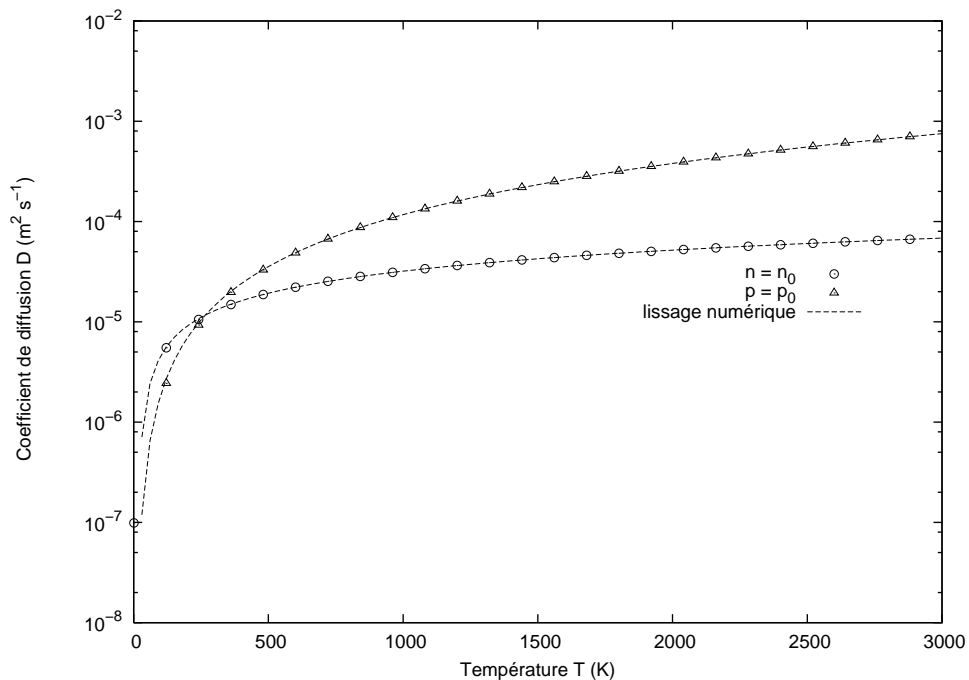


FIG. 3-6 – Variation du coefficient de diffusion $D(T)$ avec la température pour le dimère KrAr .

Température T (K)	$\Omega^{(2,2)} (a_0^2)$
200	448.725
500	313.606
1000	265.275
1200	256.013
1400	248.782
1600	242.853
1800	237.822
2000	233.427
2200	229.477
2500	224.038
3000	215.213

TAB. 3.7 – Intégrales de viscosité du système Kr2 pour quelques températures.

Où $\Omega^{(2,2)}(T)$ sont les intégrales de collision relatives dans la viscosité fournies par l'équation 3.5

$$\Omega^{(2,2)}(T) = \frac{1}{4(k_B T)^4} \int_0^\infty E^3 \sigma_V(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE. \quad (3.13)$$

La grandeur $\sigma_V(E) = \frac{2}{3}\sigma^{(2)}$ est la section efficace effective dans la viscosité. D'après l'équation (3.6), elle s'exprime par [39, 40]

$$\sigma_V(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \sin^2(\eta_{l+2} - \eta_l). \quad (3.14)$$

Nous avons utilisé les déphasages calculés dans le chapitre précédent pour déterminer la section efficace de viscosité en termes de l'énergie pour le dimère Kr₂. La Figure 3-7 montre la variation avec l'énergie de la section efficace de viscosité en fonction de l'énergie. La détermination de la section efficace de viscosité, nous permet donc de calculer les intégrales de viscosité à partir de l'équation 3.13. Nos valeurs numériques de $\Omega^{(2,2)}(T)$ sont regroupées dans le Tableau 3.7.

Maintenant, le calcul des coefficients de viscosité $\eta(T)$ est possible après le calcul des intégrales de viscosité. Nos résultats des coefficients de viscosité sont présentés et comparés

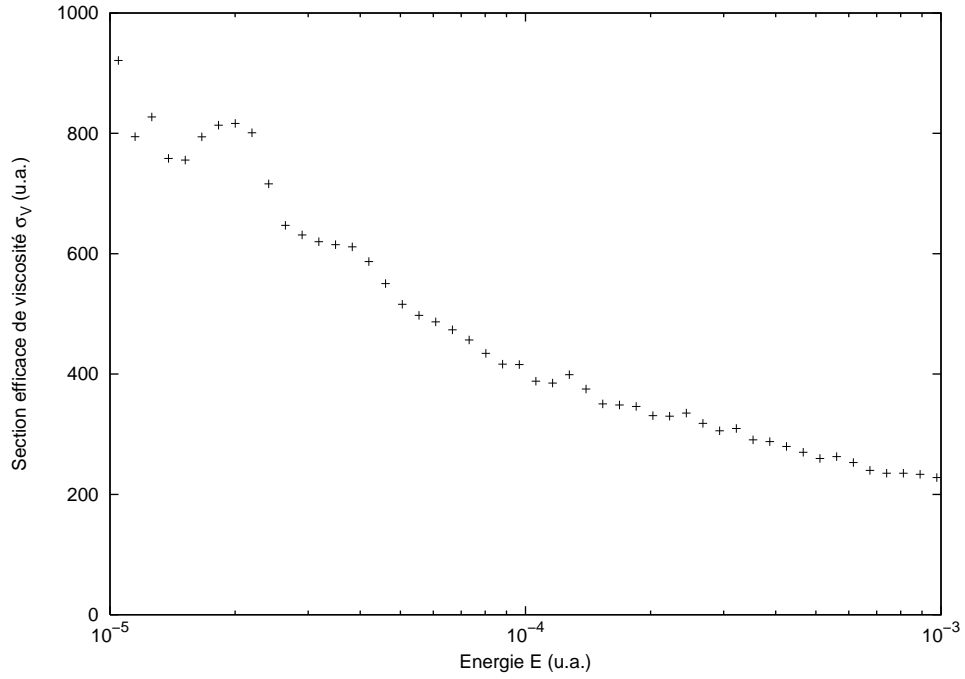


FIG. 3-7 – Section efficace de viscosité de l'état singulet pour le dimère Kr_2 .

avec les données expérimentales de Hanley [45] et théoriques de Bich *et al* et Sevast'yanov et Zыkov [46, 41] dans le Tableau 3.8, où le bon accord avec ces auteurs est observé.

Pour déterminer la loi de variation des valeurs des coefficients de viscosité en fonction de la température nous avons utilisé la relation analytique (3.11). Le lissage numérique des données de coefficient de viscosité dans un intervalle de température [200 K – 3000 K] ; a conduit aux constantes α , β et ξ tels que $\alpha = 9.933 \pm 0.0262 \times 10^{-7}$, $\beta = 6.2978 \pm 0.0037 \times 10^{-1}$ et $\xi = +76.288 \pm 0.271$.

3.2.3 Conductivité thermique

Dans la théorie cinétique des gaz [10], la connaissance du coefficient de viscosité permet de déduire le *coefficient de conductivité thermique* λ . Celui-ci est relié à $\eta(T)$ par la formule

$$\lambda(T) = \frac{5}{4} \frac{C_v}{\mu} \eta(T) \quad (3.15)$$

Température T (K)	$\eta(T)$ ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)			
	Ce travail	Réf. [41]	Réf. [45]‡	Réf. [46]
200	17.28	17.47	17.40	17.37
500	39.10	39.96	39.77	39.61
1000	65.36	66.85	66.69	66.66
1200	74.19	75.74	75.59	75.76
1400	82.47	83.99	83.87	84.28
1600	90.31	91.76	91.66	92.35
1800	97.82	99.14	99.05	100.1
2000	105.05	106.2	106.12	107.5
2400	118.96	119.5	—	121.6
2800	132.62	132.0	—	135.0
3000	139.55	138.0	—	141.5

‡Données expérimentales

TAB. 3.8 – Coefficients de viscosité du système Kr2 pour quelques températures comparés avec les Rêfs. [38,40,41].

avec $C_v \simeq \frac{3}{2}k_B$ est la chaleur spécifique par atome pour des gaz monoatomiques [10].

Si on désigne par m la masse molaire de l'espèce chimique formant le gaz considéré, alors

la relation (3.15) peut s'écrire aussi sous la forme

$$\lambda(T) = \frac{15}{4} \frac{R}{m} \eta(T) \quad (3.16)$$

où $M = m/N_A$ est la masse atomique, $R \simeq 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits et N_A est le nombre d'Avogadro.

Nos résultats des coefficients de conductivité thermique sont présentés et comparés avec quelques valeurs des Rêfs. [41, 45, 46] dans le Tableau 3.15. Nos valeurs de simulation concordent bien avec ces références et l'écart ne dépasse pas les 2.5%.

Température T (K)	λ (mW K ⁻¹ m ⁻¹)			
	Ce travail	Réf. [41]	Réf. [45]‡	Réf. [46]
200	06.30	06.53	06.47	06.52
500	14.55	14.88	14.81	14.78
800	20.75	21.26	21.23	21.19
1000	24.32	24.89	24.89	24.88
1200	27.61	28.20	28.22	28.28
1400	30.68	31.27	31.32	31.46
1600	33.60	34.16	34.23	34.48
1800	36.40	36.81	37.00	37.36
2000	39.09	39.53	39.65	40.13
2200	41.70	42.08	—	42.81
2400	44.26	44.49	—	45.41
2600	46.80	46.86	—	47.94
2800	49.34	49.14	—	50.41
3000	51.92	51.37	—	52.82

‡Données expérimentales

TAB. 3.9 – Coefficients de conductivité thermique du système Kr2 comparés avec les Rêfs. [38,40,41].

Conclusion

Dans ce travail, le phénomène des collisions quantiques a été développé dans le but de décrire les collisions de deux atomes de Krypton $\text{Kr}(4p) + \text{Kr}(4p)$ et d'un mélange gazeux de Krypton et Néon $\text{Kr}(4p) + \text{Ne}(2p)$, et Krypton et Argon $\text{Kr}(4p) + \text{Ar}(3p)$. Pour ce faire, nous avons construit les courbes d'énergie potentielle pour les trois systèmes dans leurs configurations électroniques fondamentales. En particulier nous avons évalué la qualité des potentiels construits en calculant les seconds coefficients du viriel avec et sans corrections quantiques. Nos valeurs s'accordent bien avec les résultats trouvés par d'autres auteurs. Ensuite, nous avons résolu numériquement l'équation d'onde radiale en utilisant les potentiels déjà construits pour déterminer les déphasages $\eta_l(E)$ en fonction de l'énergie E et du moment cinétique orbital l . Ces déphasages, nous ont permis de calculer les diverses sections efficaces nécessaires aux calculs des paramètres de transport des gaz dilués formés de Kr_2 , Kr-Ne et Kr-Ar . Nous avons aussi déterminé les propriétés thermophysiques des trois systèmes considérés, tels que le coefficient diffusion $D(T)$, le coefficient de la viscosité $\eta(T)$ et la conductivité thermique $\lambda(T)$; en utilisant le modèle de Chapman-Enskog. Enfin, nous avons établi la loi de variation de ces coefficients de transports avec la température. Les résultats obtenus pour les coefficients de diffusion, le coefficient de viscosité et la conductivité thermique sont généralement en bon accord avec ceux des autres auteurs.

Annexe A

Symétries moléculaires

Soient \mathbf{L} le moment cinétique électronique total et \mathbf{S} le spin électronique total d'un système diatomique. Le moment cinétique total de la molécule est dans ce cas la somme vectorielle $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Pour une molécule *homonucléaire* ou *hétéronucléaire*, son état quantique électronique est généralement représenté par [17, 47]

$${}^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{(\pm)}. \quad (\text{A.1})$$

Dans cette notation, Λ est le module de la projection M_L de \mathbf{L} sur l'axe joignant les deux noyaux. On affecte à chaque valeur de Λ une lettre grecque majuscule comme suit

$$M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm L$$

$$\begin{array}{cccc} \Lambda = |M_L| & = & 0, & 1, & 2, & \dots & |L| \\ & & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \dots & \\ & & \Sigma & \Pi & \Delta & \dots & \end{array}$$

et S représente la valeur du spin électronique total où $(2S + 1)$ est une grandeur appelée *multiplicité* de l'état moléculaire. Le signe '+' est attribué à l'état de la molécule si sa fonction d'onde électronique ne change pas de signe par réflexion par rapport au plan passant par les deux noyaux. Si l'inverse se produit, on lui attribue un signe '-'.

Les états électroniques des molécules diatomiques sont désignés par des lettres majus-

cules : X est réservé à l'état fondamental cependant A, B, C , etc., sont utilisées pour les états excités de même multiplicité que l'état fondamental dans l'ordre des énergies décroissantes. Les états de multiplicité différente de celle de l'état fondamental sont désignées par des lettres minuscules a, b, c , etc., toujours dans le sens des énergies décroissantes. Nous citons comme exemple les états singulets $X^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$, les états doublets $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ et les états triplets $a^3\Sigma^-$ et $b^3\Pi$ [17, 47].

Bibliographie

- [1] K.E. Grew and W.A. Wakeham, *J. Phys. B* **11**, 2045 (1978).
- [2] W.L. Taylor and D. Cain, *J. Chem. Phys.* **78**, 6220 (1983).
- [3] P.M. Holland and L. Biolsi, *J. Chem. Phys.* **89**, 3203 (1988).
- [4] J.J. Hurly and M.R. Moldover, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **105**, 667 (2000).
- [5] M.S.A. El Kader, *J. Phys. B* **35**, 4021 (2002).
- [6] M. Bouledroua and T.H. Zerguini, *Phys. Plas.* **9**, 4348 (2002).
- [7] M.T. Bouazza and M. Bouledroua, *Mol. Phys.*
- [8] R.K. Janev, editor, *Atomic and Molecular Processes in Fusion Edge Plasmas* (Plenum Press, New York, 1995).
- [9] L. Troudi, R. Ben Ahmed, S. El Aissi, K. Charrada, G. Zissis, and M. Sassi, *J. Phys. D* **37**, 610 (2004).
- [10] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (Wiley and Sons, Inc., New York, 1964).
- [11] S. Chapman and T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1952).
- [12] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, Tome I (Dunode, Paris, 1969).
- [13] C.C. Tannoudji, B. Diu et F. Laloe, *Mécanique Quantique*, Tome II (Herman, Paris, 1980).
- [14] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics. Non-relativistic Theory*, (Pergamon Press, Oxford, 1981).
- [15] .F. Mott and H.S.W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, (Oxford University Press, Oxford, 1965).

- [16] M. Abramowitz and I.A. Stegun, editors, *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Publications, Inc., New York, 1972).
- [17] B.H. Bransden and C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, (Longman, London, 1983).
- [18] B. Numerov, Publ. Observ. Central Astrophys. Russ. **2**, 188 (1933).
- [19] A.E. Nasrabad, and U.K. Dieters, J C P. **119**, 947 (2003).
- [20] T.P. Haley and S.M Subelsky, J. C. P. **119**, 5487 (2003).
- [21] Mitroy and zhang, Phy. Rev. **A 76**, 032706 (2007).
- [22] Aziz and M.J. Slaman, Mol. Phys. **58**, 679 (1986)
- [23] A. K. Dham, A. R. Allnatt, W. J. Meath, and R. A. Aziz, Mol. Phys. **67**, 1291 (1989).
- [24] F. Tao, J. Chem. Phys. **111**, 2407 (1999).
- [25] Madej A A, Stoicheff B P Phys. Rev. **A 38** 34565 (1988).
- [26] La Rocque P et al. J. Chem. Phys. **84** 6627 (1986).
- [27] Giesel w et al. J. Phys. **B 24** 4203 (1991).
- [28] R. A. Aziz and A. van Dalen, J. Chem. Phys. **78**, 2413 (1983).
- [29] Rui-Hia. Xie and J. Gong, P.R.L. **95**, 263202 (2005).
- [30] D. A. Barrow, M. J. Slaman, and R. A. Aziz, J. Chem. Phys. **91**, 6348 (1989).
- [31] R. Candori, F. Pirani, and F. Vecchiocattivi, Mol. Phys. **49**, 551 (1983).
- [32] A. Vichareili, Robert C ,Harsaw and Carl B Collins, *J. Chem. Eng.* **28**, 339-340 (1983).
- [33] Slawmir M, Cybulski and Rafal R. toczyloski, *J. Chem. Phys.* **111**, 10520 (1999).
- [34] J. Kestin, K. Knierim, E.A. Mason, B. Najafi, S.T. Ro, and M. Waldman, J. Phys. Chem. Ref. Data **13**, 229 (1984).
- [35] Thermodynamic : Nonhydrocarbons, edited by K. R. Hall (Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, 1972).
- [36] DYMOND, J. H., and SMITH, E. B., 1969, *The Virial Coefficient of Gases* (Oxford : Clarendon).

- [37] A. Dalgarno, M.R.C. McDowell, and A. Williams, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **250**, 411 (1958).
- [38] L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, (University of Texas Press, Austin, 1984).
- [39] M.R. Flannery, in *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook*, Ed. G.W.F. Drake, (AIP Press, Woodbury, New York, 1996)
- [40] E.A. Mason and E.W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, (Wiley and Sons, Inc., New York, 1988).
- [41] R.M. Sevast'yanov and N.A. Zykov, *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, **34**, 1(1978).
- [42] D. Cain and W.L. Taylor, *J. Chem. Phys.* **71**, 3601 (1979).
- [43] Weissman, S. ; Dubro, G. A. *Phys. Fluids*, **13**, 2689 (1970).
- [44] Loiko, A. E. ; Ivakin, B.A. ; Suetin, P.E. *Sov. Phys. -Tech. Phys.* **18**, 266 (1973).
- [45] H. J. M. Hanly, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 3 (1973).
- [46] E. Bich, J. Millat, and E. Vogel, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 1289 (1990).
- [47] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I : Spectra of Diatomic Molecules*, (D. van Nostrand Co., Princeton, 1963).