

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2014

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Mouvement des ions dans des gaz monoatomiques.
Cas du lithium ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$**

Option: Matière et rayonnement

par

Fouzia BOUCHELAGHEM

**Directeur de
thèse:**

Moncef BOULEDROUA

Professeur

Université Badji Mokhtar, Annaba

Devant le Jury

Président:

Dr Réda ATTALLAH

Professeur

Université Badji Mokhtar, Annaba

Examineur 1 :

Dr Djamel KHATMI

Professeur

Université 8 Mai 1945, Guelma

Examineur 2 :

Dr Salim HOUAMER

Professeur

Université Ferhat Abbas, Sétif

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

« لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ »

«Si vous êtes reconnaissants, Je multiplierai pour vous Mes bienfaits»

A mes parents.

A mes frères et sœurs.

A mes connaissances (M., A., M., H., S., L., H., et F.).

Fouzia

ملخص

يتناول هذا العمل حساب معامل الحركة الحرارية باستعمال ميكانيك الكم لأيون ذرة الليثيوم الذي ينتشر في غاز الليثيوم ، الحساب الكمي لفرق الطور المتصل بالمنحنى الطاقوي *gerade* والمنحنى الطاقوي *ungerade* الناتج عن تقارب أيون Li^+ الى الذرة $\text{Li} (2s)$ أدى الى حساب المقطع الفعلي للانتشار والمقطع الفعلي لتبادل الشحنة ، كذلك عالجتنا تغيير معاملي الانتشار والحركة مع درجة الحرارة ، خلال هذا العمل شددنا على آثار النظائر ل $^7\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$ و $^6\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$ ، $^6\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$ ، $^7\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$.

Résumé

Ce travail porté sur le calcul de la mécanique quantique de la mobilité dépend de la température d'atomes de lithium ion diffusant dans leur gaz de parent. Le calcul quantique de déphasage se fait dans le cadre de la courbe d'énergie potentiel *gerade* et la courbe d'énergie potentielle *ungerade*, par lequel de Li^+ s'approche de $\text{Li}(2s)$, mène au calcul du transfert de charge et les sections efficaces de diffusion. Le comportement des coefficients de diffusion et la mobilité avec la température sont aussi examinés. Au cours de ce travail, les effets isotopiques dans les collisions ${}^7\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ sont soulignés.

Abstract

This work deals with the quantum-mechanical calculation of the temperature-dependent mobility of ionic lithium atoms diffusing in their parent gas. The computation of the quantal phase shifts in connection with the *gerade* and *ungerade* potential-energy curves, through which Li^+ approaches $\text{Li}(2s)$, leads to the computation of the charge-transfer and diffusion cross sections. The behavior of the coefficients of diffusion and mobility with temperature is also examined. Throughout this work, the isotopic effects in the ${}^7\text{Li}^+{}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}^+{}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}^+{}^6\text{Li}$ and ${}^7\text{Li}^+{}^6\text{Li}$ collisions are emphasized.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités scientifiques du Laboratoire de Physique des Rayonnements, LPR, du Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba.

Je tiens à remercier Monsieur **Moncef BOULEDROUA**, Professeur au Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, à qui je dois le sujet de ce mémoire. Je le remercie particulièrement pour avoir accepté la responsabilité de diriger ce travail. Ses conseils et ses encouragements m'ont été précieux. Je le remercie sincèrement d'avoir toujours trouvé le temps pour faire avancer mon travail.

Je dois beaucoup à Monsieur **Réda ATTALLAH**, Professeur au Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de mon mémoire. Je le remercie très sincèrement.

Je dois beaucoup à Monsieur **Djamel KHATMI**, Professeur à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, qui a accepté d'examiner ce travail, Je lui remercie sincèrement.

Je dois beaucoup à Monsieur **Salim HOUAMER**, Professeur à l'Université de Ferhat Abbas Sétif , a accepté d'examiner cette thèse. Je me réjouis de sa participation au jury et l'en remercie vivement.

Table des matières

Table des matières	1
Liste des tableaux	3
Table des figures	4
Introduction	7
1 Théorie de collision atome-ion	10
1.1 La théorie classique de champ de polarisation : Section efficace de Langevin	11
1.1.1 Potentiel de polarisation atom-ion	11
1.1.2 Problème de collision classique atome-ion	13
1.1.3 Processus de transfert de charge	15
1.2 Configuration électronique moléculaire	18
1.2.1 L'ion moléculaire d'hydrogène	20
1.2.2 La symétrie moléculaire	22
1.3 Théorie des collisions quantiques	24
1.3.1 La fonction stationnaire asymptotique	24
1.3.2 L'expansion d'onde partielle	26
1.3.3 Notion de section efficace	30
1.4 Section efficace de transfert de charge	32
1.4.1 Collision à basse énergie : Régime Langevin	34
1.5 Approximation semi-classique	35
1.6 Particules identiques	36

1.6.1	Effets de symétrie	37
2	Collision Lithium ion-Lithium atome	40
2.1	Construction du potentiel	40
2.1.1	Distance intermédiaires	41
2.1.2	Courtes distances	41
2.1.3	Grandes distances	41
2.2	Potentiel du dimère $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$	43
2.2.1	Résultats	43
2.3	Calcul du déphasage	48
2.4	Sections efficaces	50
2.4.1	Section efficace élastique	50
2.4.2	Section efficace de transfert de charge	55
3	Propriétés thermophysiques	61
3.1	Méthode de Chapman Enskog	62
3.2	Diffusion	63
3.2.1	Basses températures	64
3.2.2	Dépendance avec la température	65
3.3	Mobilité réduite	67
3.3.1	Vitesse de dérive	73
3.3.2	Dépendance avec la température	74
3.3.3	Résultats	74
	Conclusion	78
	A Unité atomique	80
	B Le moment cinétique et les harmoniques sphériques	82
	C Equation de Boltzmann	84
	Bibliographie	86

Liste des tableaux

2.1	polarisabilités $\alpha_d, \alpha_q, \alpha_o$ pour le système $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$	44
2.2	Les masses atomiques de Lithium comme indiqué dans NIST [30]. Les chiffres entre parenthèses indiquent l'incertitude.	44
2.3	Energie potentielle $V(r)$ de $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$ en fonction de la distance r , les valeurs sont de $r = 2.0a_0$ à $r = 7.6a_0$	45
2.4	Energie potentielle $V(r)$ de $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$ en fonction de la distance r , les valeurs sont de $r = 7.70a_0$ à $r = 40.0a_0$	46
2.5	Energie potentielle $V(r)$ de $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$ en fonction de la distance r , les valeurs sont de $r = 41.0a_0$ à $r = 50.0a_0$	47
2.6	paramètres du potentiel d'interaction du dimère $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$ en (u.a.).	47
2.7	paramètres de coupure semi-classique $l = l_{sc}$, pour quelques énergies. . . .	50
2.8	Sections efficaces élastique en (u.a.) en fonction de l'énergie.	53
2.9	Sections efficaces de transfert de charge en (u.a.) en fonction de l'énergie. .	57
3.1	Section efficace de diffusion en (u.a.) en fonction de l'énergie.	68
3.2	Coefficient de diffusion $D(T)$ avec et sans les effets de symétrie et de spin inclus.	68
3.3	Facteur de correction ε_0	69
3.4	paramètres de lissage du coefficient de diffusion D à haute température T . .	69
3.5	Variation de la mobilité réduite $K_0(T)$ avec la température (T) à $p =$ (101.325 kPa).	75
A.1	Conversion des unités atomiques SI en unités Gaussian.	81

Table des figures

1-1	Système de paire, un ion et un atome	14
1-2	La collision atome-ion avec, (a) polarisation atomique positive (potentiel attractif), (b) polarisabilité zéro et (c) polarisabilité négative (potentiel répulsif) à une valeur fixe du paramètre d'impact, b . Ainsi, nous accordons la valeur de α négatif à α positif de (c) à (a), la distance la plus proche, r_c doit être continue.	16
1-3	La sélection des trajectoires des différents paramètre, b_0 , donnée en fonction du v_i	19
1-4	Système des coordonnées pour la molécule ion d'hydrogène.	20
1-5	Électrons dans le champ de deux centres identiques. Réflexion dans le plan de symétrie correspond à la transformation $\psi_{1s}(r_A) \longrightarrow \psi_{1s}(r_B)$, $\psi_{1s}(r_B) \longrightarrow \psi_{1s}(r_A)$. Cela donne les fonctions propres du système, de sorte que la fonction d'onde électronique symétrique qui conserve son signe dans la réflexion est $\Phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B))$ et la fonction d'onde antisymétrique qui change son signe dans la réflexion est $\Phi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B))$ [20].	22
1-6	Diffusion d'une onde incidente par un potentiel $V(r)$	27

2-1	Les régions électroniques qui déterminent le potentiel d'interaction de change pour un ion et un atome de parent à grandes distances entre deux noyaux. 1, 2 sont des régions internes, où l'électron sont situés ; 3, 4 sont des régions où les expressions asymptotiques pour les fonctions d'onde atomiques sont valides ; 5 est la région où l'approche semi-classique est valable pour les électrons de valence (elle est limitée par la ligne pointillée) ; 6 est la région qui contribue surtout au potentiel d'interaction d'échange de ces atomes [20].	42
2-2	Courbes d'énergie potentielle des états <i>gerade</i> et <i>ungerade</i> de $\text{Li}^+ - \text{Li}$. Les courbes sont comparées aux données publiées par Zhang <i>et al.</i> [5] et McMillan [47].	44
2-3	Déphasages η_l pour les états <i>gerade</i> et <i>ungerade</i> en fonction de l pour le système $\text{Li}^+ - \text{Li}$.	49
2-4	Sections efficaces $\sigma_{\text{el}}(E)$ pour les états g et u concernant Li^+ ions dispersés dans Li atomes. Les résultats sont comparés avec les valeurs de Rakshit et Deb [40]. Les lignes pointillées représentent les sections semi-classiques données dans l'équation. (3.1).	52
2-5	Sections efficaces moyennes pour $^7\text{Li}^+$ et $^6\text{Li}^+$ ions dispersées dans ^7Li atomes. Les résultats sont comparés avec les valeurs de Zhang <i>et al</i> [5].	53
2-6	Sections efficaces moyennes des états pour $^6\text{Li}^+$ et $^7\text{Li}^+$ ions dispersées dans ^6Li atomes. Les résultats sont comparées avec les valeurs de Zhang <i>et al</i> [5]. Les lignes pointillées représentent les sections semi-classiques.	54
2-7	Sections efficaces de transfert de charge de Li_2^+ et de leur comportement avec l'énergie. La limite à des énergies plus élevées est donnée par Eq. (2.11). la section efficace classique de Langevin σ_L et $\frac{1}{4} \sigma_L$ sont présentés en (a). Les sections efficaces de transfert de charge sont données en (b) pour les deux isotopes du lithium et contrastent avec les données de $^7\text{Li}_2^+$ de Zhang <i>et al.</i> [5].	58
2-8	Les sections efficaces de transfert de charge sont données en (a) et (b) pour les deux isotopes de $^6\text{Li}_2^+$ et $^7\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$, comparées avec les résultats de Zhang <i>et al.</i> [5]	59

2-9	En (a), des sections efficaces de transfert de charge à basses énergies pour le standard Li_2^+ par rapport aux données de Sinha et Bradseley [51] et Duman et Smirnov [52]. En (b), les sections efficaces de transfert de charge à hautes énergies par rapport à des données expérimentales provenant par Lorets <i>et al.</i> [54]. Firsov <i>et al</i> [55]. Le fit montré en (b) est également de [54].	60
3-1	Des sections de diffusion variant avec l'énergie. Ils sont en (a) par rapport à σ_{ch} et déterminés pour les deux isotopes du lithium dans (b) et (c).	70
3-2	Le facteur de correction ε_0 , en (a), et la Diffusion D , en (b), variant avec la température. Les courbes sont données pour tous les cas isotopiques traités dans ce travail.	71
3-3	Lissage des données du coefficient de diffusion de Li_2^+	72
3-4	Variation du coefficient de diffusion $D(T)$ avec la température T pour le standard Li_2^+	72
3-5	La mobilité réduite K_0 , en (a), les courbes présentent les systèmes Li_2^+ , $^7\text{Li}_2^+$ et $^6\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$, en (b), les systèmes Li_2^+ , $^6\text{Li}_2^+$ et $^7\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$	76
3-6	Variation du la mobilité K_0 avec la température T pour le standard Li_2^+ . . .	77

Introduction

Plasma est une collection d'atomes, de molécules de gaz neutre, des particules chargées, sous forme d'ions positifs, d'ions négatifs, des électrons et des photons. C'est en 1923 que les physiciens Langmuir et Tonks [1] ont introduit la première fois le terme plasma pour désigner le gaz ionisé contenu dans un tube de décharge. La physique des plasmas, science du 20^e siècle est née de l'étude des décharges dans les gaz.

Depuis 1920 cette discipline s'est considérablement développée en raison de son intérêt (milieux naturels, applications industrielles), intégrant l'essentiel des connaissances du quatrième état de la matière et fait suite, dans l'ordre croissant des températures, aux états solides, liquide et gazeux.

Bien que l'on admette que 99% de l'univers soit constitué de matière à l'état plasma, cette discipline est encore trop peu enseignée. La raison en est sans doute la complexité de cette matière de synthèse qui fait pratiquement appel à la physique atomique et moléculaire, physique nucléaire, théorie cinétique, équation de transport, thermodynamique, ondes, rayonnement spectroscopique, électricité, cinétique chimique et équations couplées non linéaire,...).

L'intérêt présenté par cette science a suscité de nombreux travaux théoriques et expérimentaux qui ont permis d'approfondir notre connaissance sur un plan à la fois fondamental et appliqué. Cet effort a pour effet l'introduction progressive de ces techniques dans l'industrie où on distingue trois familles de plasmas :

- Plasma chaud de haute énergie, correspondant à des températures supérieures de 10^6 K, (l'objectif était de produire de l'énergie électrique de la fusion contrôlée),
- Plasma thermique caractérisé par des températures de fonctionnement supérieur de 3000 K (utilisation des décharges d'arc pour la soudure, la découpe, la projection de

matière, la dépollution,...),

- Plasma de basses énergies (ou plasma froid) où les ions et les neutres restent à des températures inférieures de 1000 K, alors que les électrons sont à des températures élevées, (application au traitement de surface, à la génération d’ozone, à la chimie assistée par plasma,...).

Les collisions élastiques, parmi des atomes *chargés* et *non chargés*, ont été pendant des décennies, une source éprouvée d’informations sur les potentiels inter-atomiques. En plus, ces potentiels sont fortement exigés pour scruter les mécanismes physiques arrivant dans les systèmes gazeux et explorer leurs propriétés thermo-physiques et des coefficients de transport, comme la diffusion et la mobilité [2]. Le domaine est devenu, récemment, d’un intérêt d’un certain nombre de chimies froide et ultra-froide [3–6], le bord et le plasma de l’écorceur [7, 8] et la spectrométrie de mobilité ionique [9, 10], juste nommer quelques-uns. Les isotopes hydrogènes, l’espèce atomique et ionique de gaz rare et les métaux alcalins ont été les candidats principaux aux enquêtes théoriques et expérimentales de l’atome avec ion parent et l’atome avec ion différent des gaz.

Dans ce mémoire, nous avons fixé comme but d’analyser la théorie asymptotique de processus de transfert de charge et quelques propriétés thermodynamiques des ions dans un gaz monoatomique. Les calculs qu’on fait dans cette étude permettent de mieux comprendre le comportement des ions dans un gaz monoatomique à basse température en considérant les effets isotopiques et de symétrie.

Ce travail présente le calcul de potentiel d’interaction du dimère $\text{Li}^+ - \text{Li}$ et le calcul de transfert de charge et les coefficients de transport, ces paramètres de transports peuvent être calculés par le module de Chapman-Enskog, ce modèle devient progressivement important comme outil de simulation dans la physique des plasmas froids.

Ce mémoire est composé en trois chapitres, dans le premier chapitre nous exposerons très brièvement les notions générales sur les collisions atome-ion parent en tenant compte l’étude théorique réalisée par Thaned Pruttivarasin [11].

Le deuxième chapitre présente la collision atomes-ions en détail, en commençant par la construction, que nous avons adopté du potentiel inter-atomique effectif dans l’équation d’onde de Shrödinger pour déterminer les déphasages $\eta_l(E)$ en fonction de l’énergie E et

du moment cinétique angulaire l . En outre, nous traitons les sections efficaces élastiques et les sections efficaces de transfert de charge.

Nous avons évalué, dans le troisième chapitre, les propriétés thermo-physiques pour le système $\text{Li}^+ - \text{Li}$ et les isotopes $^7\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$, $^6\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$, $^6\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$, $^7\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$. Le modèle de Chapman-Enskog sera utilisé pour calculer les intégrales des collisions et les coefficients de transports, tel que la diffusion et la mobilité réduite à basses et hautes températures.

Annaba le 28 décembre 2013

Chapitre 1

Théorie de collision atome-ion

La collision atome-ion peut être généralement divisée en deux catégories, Dont la première est la collision élastique normale où on ne trouve aucun changement

dans les structures internes des particules en collision. On note ce type de réaction par



Et comme on ne peut pas ignorer l'interaction entre les deux particules qui entrent en collision ainsi que l'interaction aux grandes distances, par exemple, un électron de la particule A pourrait interagir avec la particule B à condition que A et B soient assez près l'un de l'autre, ce changement dans la structure interne après la collision est généralement appelé choc inélastique, c'est la deuxième catégorie de la collision atome-ion. Dans notre discussion, nous sommes particulièrement intéressés par le cas où il y a un transfert d'électron de l'atome vers l'ion, cela peut être indiqué par la réaction :



Ceci est noté pour différents atomes-ions, ou



pour les ions dans leur gaz.

Le transfert de charge peut se faire soit par des collisions de noyau interne ou de l'effet tunnel. Le premier processus est bien décrit par la théorie classique de la collision. le second processus ne peut être décrit seulement si on fait recours à la mécanique quantique. Le but de ce chapitre est de discuter et d'obtenir l'expression de la section élastique totale et la section efficace de transfert de charge à basse collision qui est basée sur le traitement quantique.

1.1 La théorie classique de champ de polarisation : Section efficace de Langevin

Nous examinons d'abord le problème, en utilisant la mécanique classique. Tous d'abord nous devons dériver le potentiel de polarisation qui décrit l'interaction entre les atomes et les ions. Ensuite, nous verrons comment un tel potentiel influe sur les trajectoires des particules dans le problème d'une collision.

1.1.1 Potentiel de polarisation atom-ion

Si un atome n'a pas de charge, lorsqu'il est dans un champ électrique, il aura un moment dipolaire induit. Maintenant nous pouvons écrire

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (1.4)$$

où $\vec{p}$ est le moment dipolaire induit, α est la polarisabilité atomique et $\vec{E}$ le champ électrique. Généralement α est la quantité tensorielle. Dans notre cas, nous pouvons écrire ces grandeurs sous forme de vecteurs, car l'état fondamental de l'atome ou de l'ion de lithium a une symétrie sphérique.

Nous considérons à la fois un système d'un atome et d'un ion avec la masse m . Dans notre système, nous pouvons nous limiter à un simple ion ionisé, de sorte que sa charge est tout simplement $+e$. soient $\vec{r}_a$ et $\vec{r}_i$ des vecteurs de position de l'atome et de l'ion, respectivement, comme l'indique la figure 1-1. Le champ électrique produit par l'ion et

l'atome est donné par

$$\vec{E}(\vec{r}_a, \vec{r}_i) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}_a - \vec{r}_i}{|\vec{r}_a - \vec{r}_i|^3} \quad (1.5)$$

où ϵ_0 est la permittivité dans le vide. Le moment dipolaire induit de l'atome est maintenant donné par

$$\vec{p}(\vec{r}_a, \vec{r}_i) = \alpha \vec{E}(\vec{r}_a, \vec{r}_i) = \frac{e\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}_a - \vec{r}_i}{|\vec{r}_a - \vec{r}_i|^3}. \quad (1.6)$$

Nous supposons que le champ électrique de l'ion considéré par l'atome est uniforme dans tout le volume de l'atome (approximation-dipolaire). Le champ électrique dû à un dipôle atomique induit peut être donné par la relation

$$\vec{E}_{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} (3(\vec{p} \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{p}) \quad (1.7)$$

où $\vec{r}$ est le vecteur de position de l'atome. Afin de voir le potentiel mutuel entre les ions et les atomes, nous avons mis $\vec{r}_a = \vec{0}$ et $\vec{r} = \vec{r}_i$. c'est de mettre l'atome à l'origine et ne considérer que la distance entre les deux, ce qui ne dépend que de $\vec{r}_i$. Avec ces conditions, (1.6) et (1.7), nous pouvons écrire le champ électrique du dipôle comme suit

$$\vec{E}_{\text{dip-ion}}(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i|^3} (3(\vec{p}(\vec{r}_i) \cdot \hat{r}_i)\hat{r}_i - \vec{p}(\vec{r}_i)) \quad (1.8)$$

$$= -\frac{e\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{|\vec{r}_i|^3} \left(3 \left(\frac{\vec{r}_i}{|\vec{r}_i|^3} \cdot \hat{r}_i \right) \hat{r}_i - \frac{\vec{r}_i}{|\vec{r}_i|^3} \right) \quad (1.9)$$

$$= -\frac{e\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2}{|\vec{r}_i|^5} \hat{r}_i. \quad (1.10)$$

alors la force de l'ion est tout simplement

$$\vec{F}_{\text{dip-ion}}(\vec{r}_i) = -\frac{e^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2}{|\vec{r}_i|^5} \hat{r}_i. \quad (1.11)$$

Nous remarquons que le signe de la force est négative, ce qui signifie que la force entre

l'atome et un ion est attractive, l'énergie potentielle peut être calculée selon la définition

$$U_{\text{dip-ion}}(r) = \int_r^\infty \vec{F}_{\text{dip-ion}}(\vec{r}_i) \cdot d\vec{r}_i \quad (1.12)$$

$$= \int_r^\infty -\frac{e^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2}{|\vec{r}_i|^5} \hat{r}_i \cdot d\vec{r}_i \quad (1.13)$$

$$= -\frac{2e^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \int_r^\infty \frac{1}{|\vec{r}_i|^5} d\vec{r}_i \quad (1.14)$$

$$= -\frac{e^2 \alpha}{32\pi^2 \epsilon_0^2 r^4}. \quad (1.15)$$

Le potentiel de polarisation entre l'atome et l'ion est décrit par l'inverse de quatrième puissance. D'après, l'Annexe **A**, ce potentiel peut être écrit en unité atomique

$$U_{\text{dip-ion}}(r) = -\frac{e^2 \alpha}{2r^4}. \quad (1.16)$$

Pour la plupart des atomes et notamment pour le lithium, α est positif, cela fournit un potentiel d'attraction entre les ions et les atomes.

1.1.2 Problème de collision classique atome-ion

Le problème de la collision classique avec la force centrale ne peut être analysé facilement, en utilisant le traitement standard dans les manuels de la mécanique classique [12]. Pour référence, nous allons répéter les principaux résultats sans passer par de nombreux détails.

Distance de l'approche la plus proche

Dans une collision de deux corps, nous pouvons réduire le problème à un seul corps dans le cadre de centre de masse, En utilisant la masse réduite, μ , définie comme

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (1.17)$$

où m_1 et m_2 sont des masses de ce système. Dans ce problème réduit, la position, r , est la séparation entre les deux particules. Prenons la situation de la figure 1-2-a. nous proposons

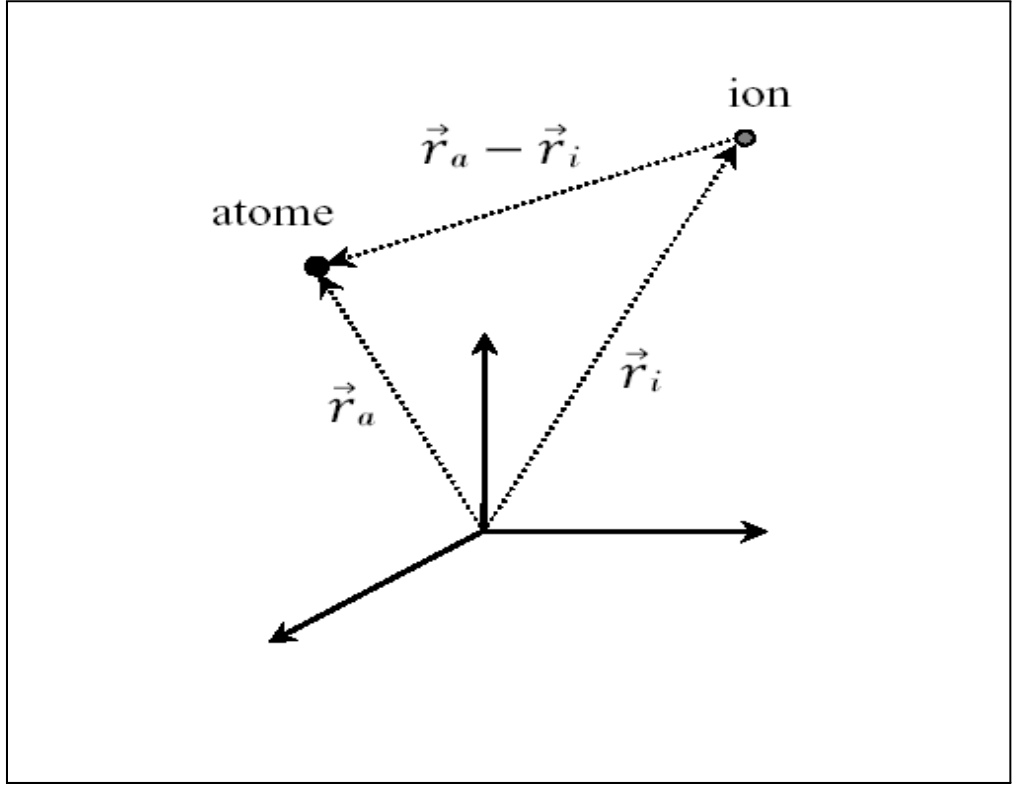


FIG. 1-1 – Système de paire, un ion et un atome

que l'amplacement de l'atome, à l'origine et nous voyons un ion s'approche d'une grande distance. Le paramètre d'impact est donné par b , et la vitesse relative de l'ion à l'infini est donnée par v_i . Si b n'est pas trop petit, l'ion va suivre, une trajectoire similaire à la figure 1-2-a. On note que r_c est la distance entre les ions et l'origine de l'endroit où les vecteurs de vitesse et le vecteur de position de l'ion par rapport à l'atome sont perpendiculaires. Utilisant la conservation de l'énergie mécanique, nous arrivons à la première condition

$$\frac{1}{2}\mu v_i^2 = \frac{1}{2}\mu v_c^2 - \frac{k\alpha}{r_c^4}, \quad (1.18)$$

où μ est la masse réduite, v_c est la vitesse relative au point le plus proche et $k = e^2/32\pi^2\epsilon_0^2$. Puisque le potentiel de notre problème est central, nous arrivons à la seconde condition à l'aide de la conservation de moment angulaire autour du point de l'atome

$$\mu v_i b = \mu v_c r_c. \quad (1.19)$$

Dans ces deux conditions, par l'élimination de v_c , nous obtenons,

$$r_c^4 - b^2 r_c^2 + \frac{2k\alpha}{v_i^2 \mu} = 0, \quad (1.20)$$

Puis,

$$r_c^2 = \frac{b^2 \pm \sqrt{b^4 - 8k\alpha/v_i^2 \mu}}{2}. \quad (1.21)$$

Supposons que le terme sous la racine carrée est positif. Nous reviendrons au cas où il est négatif plus tard. Maintenant, nous pouvons prendre la racine carrée de l'expression entière à nouveau, en utilisant la condition que r_c ne peut pas être négatif, nous arrivons à

$$r_c = \frac{b}{\sqrt{2}} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{8k\alpha}{b^4 v_i^2 \mu}} \right]^{1/2}. \quad (1.22)$$

Ce qui reste à résoudre est le signe “ $(\pm)$ ” en face de la racine carrée. Supposons que l'atome a une polarisabilité négative, c'est-à-dire $\alpha < 0$, alors le terme de la racine carrée est supérieur à 1. Puisque r_c doit être réel, alors nous pouvons simplement choisir “+” en face de la racine carrée. Cependant, ce n'est pas nécessaire que α soit supérieur à zéro parce que les deux signes donnent une valeur réelle de r_c . Mais supposons que nous avons une capacité d'accorder la polarisabilité progressivement et continuellement de la valeur négative à la valeur zéro et finalement à la valeur positive (allant de la figure 1-2-a à 1-2-b puis 1-2-c). Dans ce cas, nous accordons aussi la valeur de r_c . Notre raisonnement physique montre qu'il n'y a aucune raison pour une discontinuité lors du passage de α négatif à un α positif. Mathématiquement, $dr_c/d\alpha$ doit être fini en $\alpha = 0$. Par conséquent, nous pouvons dire que pour toute valeur de α , la distance minimale entre les atomes et les ions est donnée par

$$r_c = \frac{b}{\sqrt{2}} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{8k\alpha}{b^4 v_i^2 \mu}} \right]^{1/2}. \quad (1.23)$$

1.1.3 Processus de transfert de charge

Si l'ion est assez proche de l'atome, un électron de valence de l'atome aura une probabilité de saut à l'ion. Ce processus de transfert de charge peut se produire si la distance

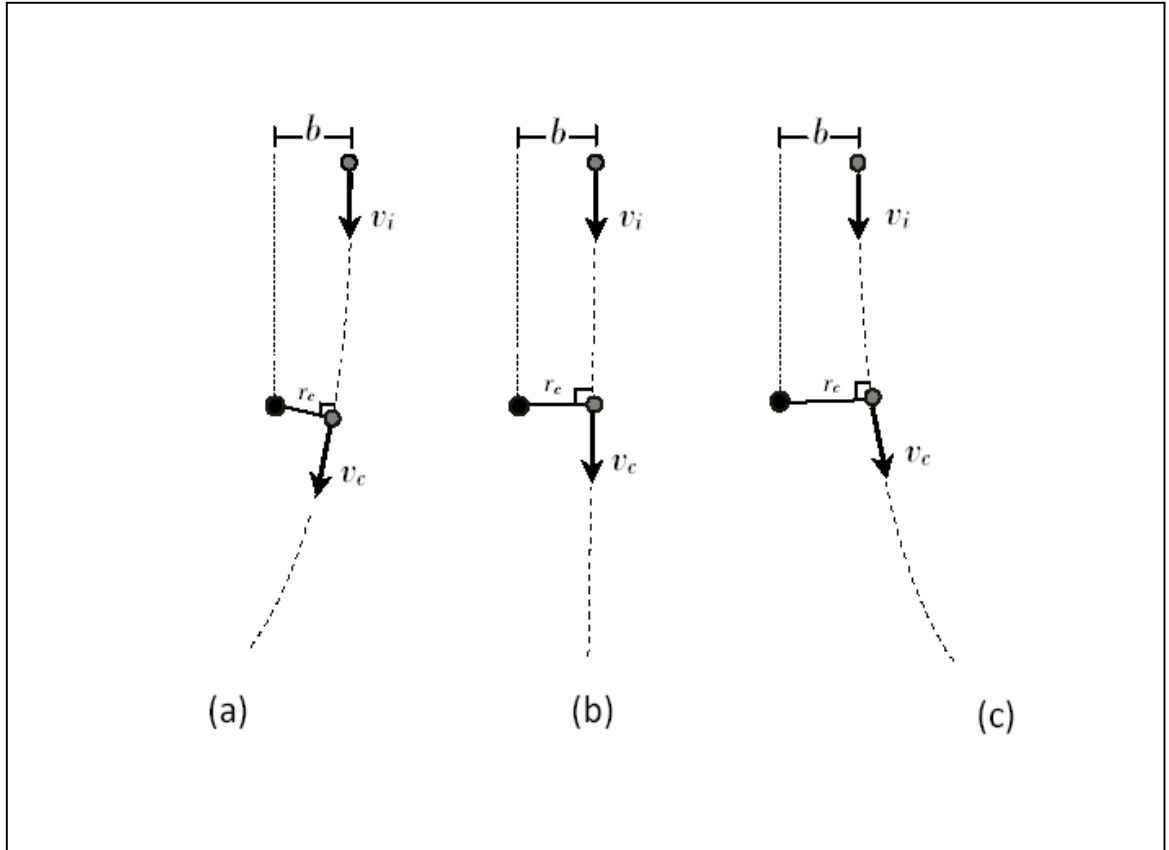


FIG. 1-2 – La collision atome-ion avec, (a) polarisation atomique positive (potentiel attractif), (b) polarisabilité zéro et (c) polarisabilité négative (potentiel répulsif) à une valeur fixe du paramètre d'impact, b . Ainsi, nous accordons la valeur de α négatif à α positif de (c) à (a), la distance la plus proche, r_c doit être continue.

entre l'atome et l'ion est plus proche que la distance de seuil, r_t . D'après l'équation (1.23), nous pouvons immédiatement constater que r_c ne peut pas être plus petit que $b/\sqrt{2}$ pour toute donnée v_i . Si r_t est inférieur à $b/\sqrt{2}$, donc nous penchons de plus près sur l'équation (1.23). Nous avons supposé que le terme sous la racine carrée est positive. Qu'est-ce que cela signifie si il est négatif, c'est-à-dire,

$$\frac{8k\alpha}{b^4 v_i^2 \mu} > 1, \quad (1.24)$$

donc, nous devons trouver la condition pour laquelle r_c n'aura pas de racine réelle ; dans ce cas, il n'y a pas de plus courte distance entre l'atome et l'ion et il n'y a pas de point le long du trajectoire qui donne $\vec{v} \cdot \vec{r} = 0$. Si l'atome n'a aucune structure interne et nos particules n'ont aucune taille, donc la mobilité de l'ion sera spirale dans l'atome avec une limite de trajectoire proche de l'origine. Toutefois, la structure interne atomique finira par pousser vers l'extérieure et d'empêcher la collision frontale entre l'ion et l'atome. Si r_t la distance de seuil pour le processus de transfert de charge est inférieure à $b/\sqrt{2}$, alors la seule façon pour que l'ion puisse arriver à cette distance seuil est de suivre le chemin en spirale, à savoir, pour tout v_i donnée, le paramètre d'impacte de l'ion doit être inférieur à une valeur critique, b_0 , où est l'équation (1.24)

$$b_0^4 = \frac{8k\alpha}{v_i^2 \mu}. \quad (1.25)$$

Section efficace de transfert de charge

Dans la collision à basse température, v_i est toujours assez bas tel que $b/\sqrt{2}$ est beaucoup plus grand que r_t . Comme montre la figure 1-3, tant que le paramètre d'impacte est inférieur à b_0 , on peut garantir que l'ion atteigne la distance de seuil r_t . La zone de la section efficace, où les orbites spirales sont garanties d'arriver, s'appellent la section de Langevin. Ce fut d'abord obtenu par Langevin en 1905 [13]. Il est simplement donné par

$$\sigma_{\text{Langevin}} = \pi b_0^2 \quad (1.26)$$

Quand l'ion atteint la valeur seuil r_t , nous notons par p_c la probabilité de transfert de charge qui a eu lieu. Nous pouvons alors dire que la section de transfert de charge peut être exprimé comme

$$\sigma_{\text{ch}} = p_c \pi b_0^2 = p_c \pi \sqrt{\frac{8k\alpha}{v_i^2 \mu}}. \quad (1.27)$$

On peut aussi écrire la section efficace de transfert de charge en terme d'énergie collisionnelle $E_c = \frac{1}{2} \mu v_i^2$, comme

$$\sigma_{\text{ch}} = p_c \pi \sqrt{\frac{4k\alpha}{E_c}} \quad (1.28)$$

Si l'énergie de collision est élevée, alors r_t sera plus grand que $b/\sqrt{2}$ et la section de transfert de charge prise n'est pas la section de Langevin, dans ce cas la section de transfert de charge est donnée par le lieu

$$\sigma_{\text{ch}} = (a \ln E_c - b)^2. \quad (1.29)$$

où a et b sont des constants [14–16]. Puisque la dérivation de cette expression nécessite les formules de la mécanique quantique, nous allons traiter cette dernière après la représentation de tous les outils pertinents dans les sections suivantes

1.2 Configuration électronique moléculaire

Pour commencer notre discussion sur les collisions atomes-ions dans la formulation de la mécanique quantique, nous examinons d'abord la configuration électronique moléculaire d'une molécule d'atome-ion. Dans le cas le plus simple, nous avons un proton entrant en collision avec un atome d'hydrogène. Il y a trois particules dans le système : un électron et deux protons. La fonction d'onde hydrogénoïdes habituelles pourrait ne pas être suffisante pour décrire le système, car il y a un proton supplémentaire dans le problème. Dans cette configuration, la collision est la plus simple, il est utile de comprendre la nature de la structure moléculaire de la molécule ionique d'hydrogène, H_2^+ . Le problème de la collision de lithium atome-ion peut être étudié de la même manière, où les trois particules du système sont : l'électron et les deux particules de lithium dont un est un ion.

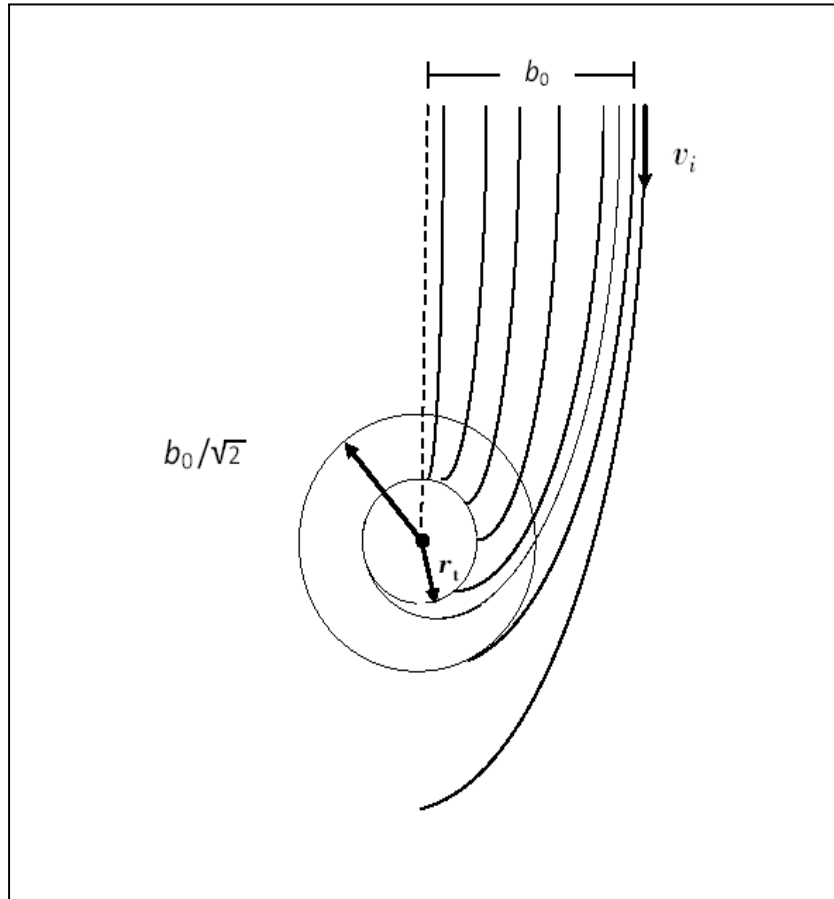


FIG. 1-3 – La sélection des trajectoires des différents paramètre, b_0 , donnée en fonction du v_i .

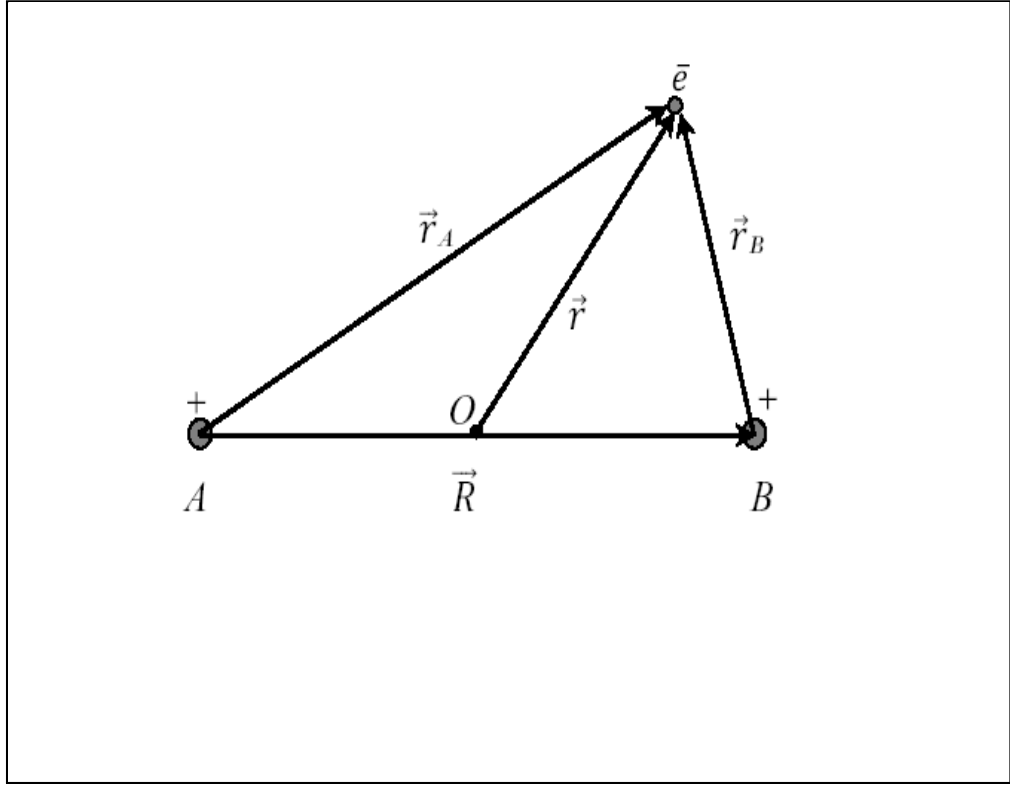


FIG. 1-4 – Système des coordonnées pour la molécule ion d’hydrogène.

1.2.1 L’ion moléculaire d’hydrogène

Le cation dihydrogène, également appelé ion moléculaire d’hydrogène, est l’espèce chimique de formule H_2^+ . C’est l’ion moléculaire le plus simple, composé de deux protons unis par un unique électron. H_2^+ présente un intérêt théorique en ce sens que ne possède qu’un seul électron, il permet de résoudre assez simplement l’équation de Schrödinger sans tenir compte de la corrélation électronique, ce qui en fait un sujet d’étude simple pour introduire la chimie quantique des molécules [17]. Bien que les deux protons de H_2^+ sont indiscernables, nous pouvons les désigner par A et B . Dans le cadre de centre de masse, l’origine est prise au point médian entre les deux protons. Ce cadre est pour une bonne approximation, un repère inertiel, puisque la masse d’un électron est excessivement petite comparée à celle des protons. On note $\vec{R}$ pour être le vecteur pointant de A à B , $\vec{r}$ est la position de l’électron par rapport à l’origine, $\vec{r}_A$ et $\vec{r}_B$ sont respectivement les positions relatives de l’électron par rapport aux protons A et B , cela est illustré dans la figure 1-4

L'équation de Schrödinger indépendante du temps de ce système est donnée par

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right] \Phi = E\Phi. \quad (1.30)$$

Dorénavant il est commode de travailler dans des unités atomiques (voir l'Annexe **A**).

Nous allons réécrire l'équation de Schrödinger comme suit

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \Phi = E \Phi. \quad (1.31)$$

Φ , dépend de $\vec{R}$ et $\vec{r}$, r_A et r_B peuvent être écrits en terme de $\vec{R}$ et $\vec{r}$. Selon Bransden et Joachain [19], la fonction d'onde d'électron peut être écrite de la façon $\Phi(\vec{R}, \vec{r})$ ou de la façon $\Phi(\vec{r}_A, \vec{r}_B)$, nous pouvons ainsi proposer que, si $R = |\vec{R}|$ est large c.à.d, les deux protons sont très éloignés, alors l'électron sera soit attaché au proton A ou au proton B . Si l'électron est attaché à proton A , lorsque R est grand

$$\Phi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_{1s}(r_A), \quad (1.32)$$

où $r_A = |\vec{r}_A|$, et

$$\psi_{1s}(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r_A) \quad (1.33)$$

$\psi_{1s}(r_A)$ est la fonction d'onde d'hydrogène dans l'état fondamental, r_A est la distance entre l'électron et le noyau. Selon la figure 1-4, on remarque que la fonction d'onde totale, $\Phi(\vec{R}, \vec{r})$ doit avoir une symétrie lors de la configuration $\vec{r}$ à $-\vec{r}$. La fonction d'onde $\psi_{1s}(r_A)$ ne possède pas cette symétrie. On peut, cependant, construire une fonction d'onde d'essai de la combinaison linéaire de $\psi_{1s}(r_A)$ et $\psi_{1s}(r_B)$ figure 1-5. La fonction d'onde qui demeure inchangée sous la réflexion, est appelé état pair "*gerade*" ce qui est donné par

$$\Phi_g(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)), \quad (1.34)$$

L'onde qui change de signe dans une réflexion est appelé état impair "*ungerade*" ce qui est donné par

$$\Phi_u(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)). \quad (1.35)$$

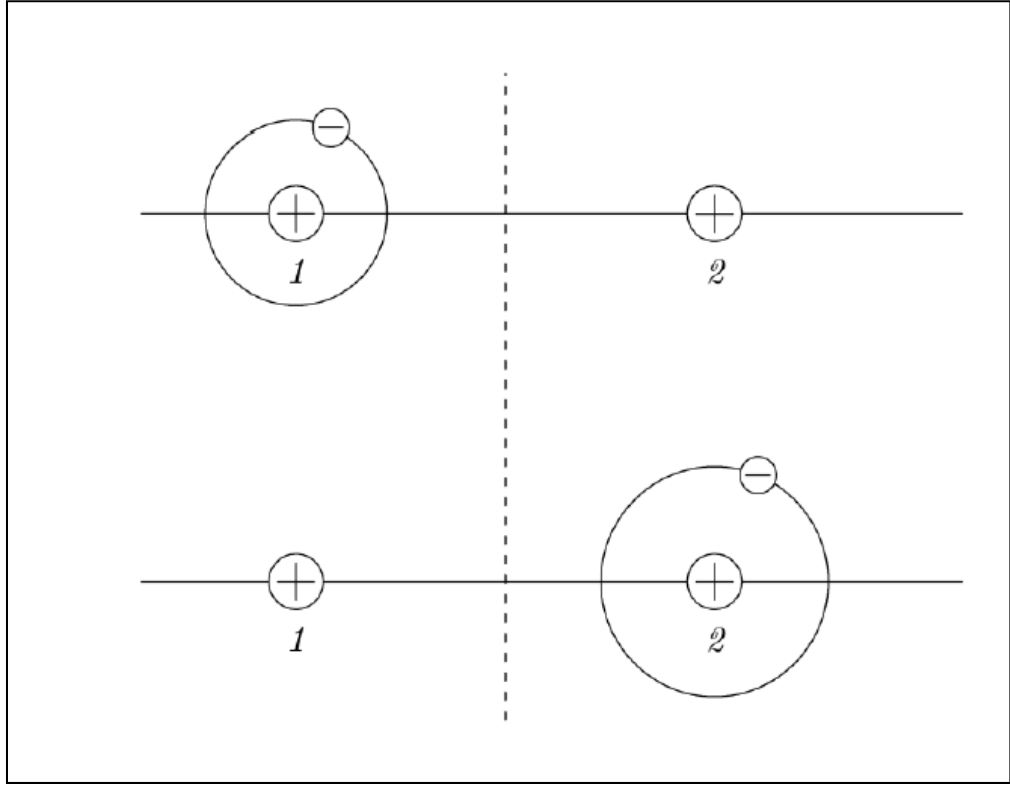


FIG. 1-5 – Électrons dans le champ de deux centres identiques. Réflexion dans le plan de symétrie correspond à la transformation $\psi_{1s}(r_A) \longrightarrow \psi_{1s}(r_B)$, $\psi_{1s}(r_B) \longrightarrow \psi_{1s}(r_A)$. Cela donne les fonctions propres du système, de sorte que la fonction d'onde électronique symétrique qui conserve son signe dans la réflexion est $\Phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B))$ et la fonction d'onde antisymétrique qui change son signe dans la réflexion est $\Phi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B))$ [20].

Notre cas se base sur l'étude de la collision entre Li^+ et Li , puis on discute, de la même manière que la molécule d'ion d'hydrogène, ce phénomène de collision.

1.2.2 La symétrie moléculaire

Généralement, dans la spécification de la structure électronique de la molécule de deux noyaux, nous utilisons la notation semblable à ce que nous avons utilisé dans la physique atomique, à savoir, $^{2S+1}L_j$. Nous définirons l'axe z , la droite qui passe par A et B , les deux noyaux sont illustrés dans la figure 1-4, si L est le moment cinétique orbital total

des électrons, le résultat de l'effet de l'opérateur L_z sur la fonction d'onde Φ est

$$\begin{aligned} L_z \Phi &= M_L \Phi, \\ &= \pm \Lambda \Phi. \end{aligned} \quad (1.36)$$

où $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ et $\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots$ ce nombre Λ est important lorsque nous discuterons la dépendance de la fonction d'onde azimutale. Il apparaît sous la forme de $(e^{\pm i\Lambda\phi})$ d'une manière analogue, au nombre quantique m , dans la fonction d'onde d'hydrogène. Nous avons ensuite attribué des lettres à chaque valeur de Λ , à savoir

$$\begin{aligned} \Lambda &= 0 \rightarrow \Sigma \\ \Lambda &= 1 \rightarrow \Pi \\ \Lambda &= 2 \rightarrow \Delta \\ \Lambda &= 3 \rightarrow \Phi. \end{aligned}$$

L'hamiltonien du système est invariant par réflexion, dans tous les plans qui contiennent AB ou sur l'axe z . Supposons que nous ayons un opérateur A_y qui change de y à $-y$ dans la fonction d'onde, notons que $L_z = -i(x\partial y - y\partial x)$, nous avons

$$A_y L_z = -L_z A_y. \quad (1.37)$$

Cela signifie que pour $\Lambda \neq 0$, la valeur propre de Λ peut être changée en $-\Lambda$. Ces états où $\Lambda \neq 0$ sont doublement dégénérés, car ils ont des solutions de la même énergie [19].

Pour les états $\Lambda = 0$, des états propres simultanés de H , L_z et A_y peuvent être construits. Puisque les valeurs propres de A_y sont ± 1 , nous spécifions alors l'état Σ à Σ^+ pour un état dans lequel la fonction d'onde demeure inchangée dans une réflexion à travers le plan contenant AB et Σ^- pour le cas contraire.

Si les noyaux sont les mêmes, dans ce cas, nous imposerions une symétrie autour du point O dans la figure 1-4. C'est exactement ce que nous avons fait dans la dernière section. Si la fonction d'onde resterait inchangée sous le retournement de $\vec{r}$ à $-\vec{r}$ autour de ce point, cet état est appelé pair *gerade* et on l'écrit comme Σ_g , si on est dans le cas

inverse c.à.d, le retournement $\vec{r}$ à $-\vec{r}$ impose un signe moins devant la fonction d'onde, dans ce cas il s'appelait l'état impair *ungerade* et on écrit comme Σ_u .

En résumé, il y a quatre états de Σ pour la molécule diatomique (homo-nucléaire). Σ_g^+ , Σ_g^- , Σ_u^+ et Σ_u^- , les sections suivantes seront attentives aux états Σ_g^+ et Σ_u^+ car ils contribuent principalement à la collision du transfère de charge entre les atomes et les ions.

1.3 Théorie des collisions quantiques

Après avoir obtenu la courbe de potentiel entre deux noyaux, nous pouvons maintenant étudier le problème de collision de deux corps sous l'effet de n'importe quel potentiel. qu'on peut désigner par le potentiel général $V(r)$, qui ne dépend que de la distance r entre les deux noyaux.

1.3.1 La fonction stationnaire asymptotique

Dans le cadre du laboratoire, si les vecteurs de position de deux noyaux avec la masse m_a et m_b sont notés respectivement $\vec{r}_a$ et $\vec{r}_b$, l'hamiltonien est donné en unité atomique par

$$H = -\frac{1}{2m_a}\nabla_{r_a}^2 - \frac{1}{2m_b}\nabla_{r_b}^2 + V(\vec{r}_a - \vec{r}_b). \quad (1.38)$$

Nous pouvons tout réécrire dans le cadre de centre de masse

$$\vec{r} = \vec{r}_a - \vec{r}_b, \quad (1.39)$$

$$\vec{R} = \frac{m_a\vec{r}_a + m_b\vec{r}_b}{m_a + m_b}, \quad (1.40)$$

$$M = m_a + m_b, \quad (1.41)$$

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}. \quad (1.42)$$

L'équation de Shrödinger s'écrit

$$\left\{ -\frac{1}{2M}\Delta_R - \frac{1}{2\mu}\Delta_r + V(\mathbf{r}) \right\} \Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{tot}}\Phi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.43)$$

où Δ_R et Δ_r sont respectivement les opérateurs de Laplace mettant en jeu, respectivement, les composantes des vecteurs $\vec{\mathbf{R}}$, $\vec{\mathbf{r}}$, $M = m_a + m_b$, $\mu = m_a m_b / m_a + m_b$ est la masse réduite totale du système de deux corps, E_{tot} est l'énergie totale du système. Il est judicieux de séparer la fonction d'onde Φ en un produit comme

$$\Phi(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}) = \phi(\vec{\mathbf{R}})\psi(\vec{\mathbf{r}}). \quad (1.44)$$

La fonction d'onde $\phi(\vec{R})$ devrait décrire le mouvement de centre de masse. Plus précisément, elle décrit le mouvement libre d'une particule de masse M . par contre, $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ devrait décrire le mouvement relatif des deux particules. En d'autre termes, elle décrit le mouvement d'une seule particule de masse μ dans le potentiel $V(r)$. Nous obtenons de ce fait facilement

$$-\frac{1}{2M}\Delta_R\phi(\vec{\mathbf{R}}) = E_{\text{CM}}\phi(\vec{\mathbf{R}}), \quad (1.45)$$

$$\left\{-\frac{1}{2\mu}\Delta_r + V(\mathbf{r})\right\}\psi(\vec{\mathbf{r}}) = E\psi(\vec{\mathbf{r}}), \quad (1.46)$$

$$E_{\text{tot}} = E + E_{\text{CM}}. \quad (1.47)$$

Nous allons poursuivre notre analyse dans le cadre de centre de masse. Nous pouvons voir que le problème se réduit au problème de collision à une dimension pour la séparation relative r . où la masse est remplacée par la masse réduite, μ , à longue distance r , $V(\mathbf{r})$ devrait asymptotique tend vers zéro et

$$E = \frac{k^2}{2\mu}(\text{u.a.}), \quad (1.48)$$

k étant le nombre d'onde de la définition en unités **SI** pour $\vec{p}/\hbar$ où $\vec{p}$ est le vecteur de mouvement linéaire, nous écrivons le potentiel à l'échelle

$$U(r) = 2\mu V(\mathbf{r}). \quad (1.49)$$

L'équation de Shrödinger devient

$$(\Delta_r + k^2 - U(r)) \psi(\vec{\mathbf{r}}) = 0. \quad (1.50)$$

Pour les grandes distances $r \rightarrow \infty$, le potentiel est supposé tendant vers zéro plus rapidement que le potentiel coulombien $\sim 1/r$. Dans ce cas, la fonction d'onde, que nous dénotons ψ_k , est choisie ayant la forme asymptotique

$$\psi_k(\mathbf{r}) \sim \psi_{\text{inc}}(\mathbf{r}) + \psi_{\text{diff}}(\mathbf{r}). \quad (1.51)$$

Comme le montre la figure 1-6, ψ_{inc} représente la fonction d'onde des particules incidentes, elle a une forme plane. Par contre, ψ_{diff} représente la fonction d'onde des particules diffusées; elle a une forme sphérique.

On suppose maintenant que l'incidence se fait le long de l'axe des z . L'état stationnaire de diffusion $\psi_k(\mathbf{r})$ est par définition la solution de l'équation (1.51) dont le comportement asymptotique s'écrit sous la forme

$$\psi(k, \vec{\mathbf{r}}) \underset{r \rightarrow \infty}{=} N(k) \left[e^{ikz} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (1.52)$$

où $N(k)$ est la constante de normalisation, $f(k, \theta, \phi)$ est l'amplitude de diffusion dépendant des angles polaires et azimutal, (θ, ϕ) .

1.3.2 L'expansion d'onde partielle

Nous allons résumer brièvement la méthode d'extension partielle, l'équation de Shrödinger (1.50) est donnée en fonction des coordonnées sphériques. L'opérateur Hamiltonien (non compris le terme k^2) est donné par

$$H = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(\mathbf{r}). \quad (1.53)$$

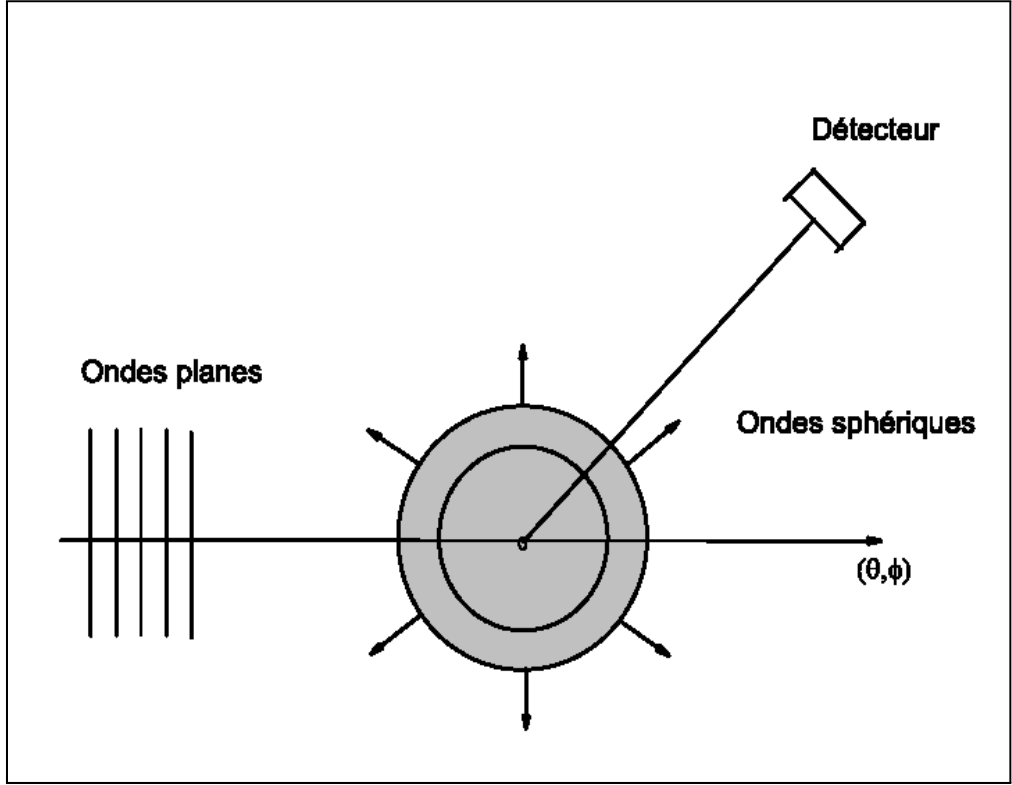


FIG. 1-6 – Diffusion d’une onde incidente par un potentiel $V(r)$.

La partie angulaire dépendant peut être réécrite en terme de moment angulaire, L . On peut écrire maintenant

$$H = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right) + V(\mathbf{r}). \quad (1.54)$$

alors on essaye d’écrire la fonction d’onde (1.50) à l’expansion des harmoniques sphériques, c.à.d,

$$\psi(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) \mathfrak{R}_{lm}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.55)$$

où $\mathfrak{R}_{lm}(r)$ satisfait l’équation radiale

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \mathfrak{R}_l(k, r) + V(\mathbf{r}) \mathfrak{R}_l(k, r) = E \mathfrak{R}_l(k, r) \quad (1.56)$$

Nous ignérons l'indice m , car il n'y a aucune dépendance avec m dans l'hamiltonien, suivant l'approche standard, nous écrivons

$$u_l(k, r) = r \mathfrak{R}_l(k, r), \quad (1.57)$$

ainsi on obtient l'équation (1.50) sous la forme

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right) u_l(k, r) = 0. \quad (1.58)$$

On peut examiner la région où r est très grand de sorte que nous pouvons ignorer le terme de potentiel, $U(r)$. Notre équation radiale devient

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u_l(k, r) = 0. \quad (1.59)$$

où La solution générale est

$$u(k, r) \rightarrow kr \left[C_l^{(1)}(k) j_l(kr) + C_l^{(2)}(k) n_l(kr) \right], \quad (1.60)$$

où $j_l(kr)$ et $n_l(kr)$ sont respectivement des fonctions sphériques de Bessel et Neumann.

Regardant la forme asymptotique d'équations sphériques de Bessel et Neumann

$$j_l(x) \rightarrow \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{1}{2}l\pi\right), \quad (1.61)$$

$$n_l(x) \rightarrow -\frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{1}{2}l\pi\right), \quad (1.62)$$

on peut écrire

$$u_l(k, r) \rightarrow N_l(k) \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l(k)\right), \quad (1.63)$$

où $\eta_l(k)$ est un angle appelé déphasage de l'onde partielle d'ordre l , avec

$$N_l(k) = \sqrt{\left[C_l^{(1)}(k)\right]^2 + \left[C_l^{(2)}(k)\right]^2} \quad (1.64)$$

et

$$\tan \eta_l(k) = -\frac{C_l^{(2)}(k)}{C_l^{(1)}(k)}. \quad (1.65)$$

Revenons maintenant à notre fonction d'onde asymptotique dans la section précédente.

Encore une fois, nous avons, à r grand,

$$\psi(k, \vec{\mathbf{r}}) = N(k) \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (1.66)$$

et nous prenons l'expansion du terme exponentielle, en écrivant

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (1.67)$$

où $P_l(\cos \theta)$ sont les polynômes de Legendre. Avec la définition des harmoniques sphériques donnée dans l'Annexe **B**, nous avons

$$P_l(\cos \theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{l,0}(\theta, \phi). \quad (1.68)$$

Maintenant on substitue ces expressions dans l'équation (1.66), en utilisant le formulaire asymptotique de la fonction sphérique de Bessel et obtenir

$$\begin{aligned} \psi(k, \vec{\mathbf{r}}) &\rightarrow N(k) \left(\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} P_l(\cos \theta) + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right), \\ &\rightarrow N(k) \left(\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{e^{i(kr-l\pi/2)} - e^{-i(kr-l\pi/2)}}{2ikr} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{l,0}(\theta, \phi) \right. \\ &\quad \left. + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right). \end{aligned} \quad (1.69)$$

En comparant cette équation avec

$$\psi(k, \vec{\mathbf{r}}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) \mathfrak{R}_{lm}(k, r) Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (1.70)$$

En utilisant le facteur réel $\Re_{lm}(k, r) = r^{-1}u_l(k, r)$ pour r grand et l'équation (1.63), nous aboutissons à

$$\psi(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) N(k) \frac{e^{i(kr-l\pi/2+\eta_l)} - e^{-i(kr-l\pi/2+\eta_l)}}{2ir} Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (1.71)$$

Par la comparaison des coefficients de l'onde incidente (de terme e^{ikr}) de l'équation (1.69) et l'équation (1.71), on obtient

$$c_{lm}(k) = (2l+1) \frac{N(k)}{kN_l(k)} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} i^l e^{i\eta_l} \eta_{m,0}. \quad (1.72)$$

En faisant correspondre l'onde sortante (des termes e^{ikr}) nous aboutissons à

$$f(k, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\eta_l(k)} - 1) P_l(\cos \theta). \quad (1.73)$$

On note ici que $f(k, \theta, \phi)$ est indépendant de l'angle azimutal ϕ , la fonction d'onde totale peut être écrite maintenant dans la forme suivante

$$\begin{aligned} \psi(k, \vec{r}) &\rightarrow N(k) \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \\ &\rightarrow N(k) \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\eta_l(k)} - 1) P_l(\cos \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right). \end{aligned} \quad (1.74)$$

Ce formulaire sera utile dans la section suivante, lorsque nous essayons de calculer la section efficace totale.

1.3.3 Notion de section efficace

Nous suivons maintenant l'argument avancé par Griffith [21] pour déterminer la section efficace. La quantité $f_k(k, \theta)$ est généralement appelé l'amplitude de diffusion pour une raison donnée. Ayons une petite section $d\sigma$ frappée par les particules incidentes pendant le temps dt et à la vitesse v , la probabilité de cet événement peut ce produire est donnée par

$$dP = |\psi_{\text{incidente}}|^2 dV = |N(k)|^2 (vdt) d\sigma. \quad (1.75)$$

Ces particules vont subir une diffusion et plus tard, ces particules seront émergés dans l'angle solide correspondant $d\Omega$ avec la même probabilité, maintenant on peut aussi écrire

$$dP = |\psi_{\text{incidente}}|^2 dV = \frac{|N(k)|^2 |f_k(k, \theta)|^2}{r^2} (v dt) r^2 d\Omega. \quad (1.76)$$

En égalant les deux probabilités, on en déduit

$$d\sigma = |f(k, \theta)|^2 d\Omega. \quad (1.77)$$

Donc la section efficace totale est donnée par

$$\sigma_{\text{tot}} = \int |f(k, \theta)|^2 d\Omega. \quad (1.78)$$

Nous pouvons utiliser l'équation (1.73) et essayer de calculer la section efficace totale. L'intégrale que nous devons évaluer est

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}} &= \int |f(k, \theta)|^2 d\Omega, \\ &= \int \left| \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\eta_l(k)} - 1) P_l(\cos \theta) \right|^2 d\Omega, \\ &= 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \frac{1}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1) (2l'+1) e^{i(\eta_l(k) - \eta_{l'}(k))} \\ &\quad \times \sin \eta_l(k) \sin \eta_{l'}(k) P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta. \end{aligned} \quad (1.79)$$

Nous utilisons l'orthogonale des polynômes de Legendre

$$\int_{\cos \theta = -1}^{\cos \theta = 1} P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) d\cos \theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}. \quad (1.80)$$

$\delta_{ll'}$ étant le symbole de Kroneker, en faisant de l'intégration à l'intérieur de la sommation, nous parvenons à l'expression bien connue

$$\sigma_{\text{tot}}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \quad (1.81)$$

où

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l(k) \quad (1.82)$$

$\sigma_l(k)$ est la section efficace pour chaque l .

Dans l'arrangement initial A est incidente sur l'atome $(B + \bar{e})$ et cette radiale $[\psi_g(r) + \psi_u(r)]/2$, où $\psi_{g,u}(r)$ correspondante les ondes des états $\Sigma_{g,u}^+$. L'amplitude de diffusion qui représente la section efficace élastique est [18]

$$f_d(\theta) = \frac{1}{2} [f_g(\theta) + f_u(\theta)] \quad (1.83)$$

où l'amplitude de diffusion $f_g(\theta)$, $f_u(\theta)$ sont

$$f_{g,u}(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{1}{2ik} (e^{2i\eta_l(k)} - 1) P_l(\cos \theta). \quad (1.84)$$

La section efficace élastique totale correspondante est [22]

$$\sigma_{el}(k) = \frac{1}{2} [\sigma_{el}^g + \sigma_{el}^u] \quad (1.85)$$

où

$$\sigma_{el}^{g,u} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l^{g,u}. \quad (1.86)$$

1.4 Section efficace de transfert de charge

Nous entamons maintenant la collision de transfert de charge. Rappelons que la réaction peut être écrite comme



nous référons les particules étudiés A et B . À partir de notre discussion sur les orbitales moléculaires dans la section précédente, nous supposons qu'il n'existe que deux solutions de l'équation de Shrödinger pour ce système (appelées l'approximation de deux états [16]) la fonction d'onde $\Psi_g(r)$ correspondante au potentiel de l'état Σ_g^+ et $\Psi_u(r)$ correspondante au potentiel de l'état Σ_u^+ .

Après, nous résolvons le problème de collision de ces deux états, nous parvenons à obtenir la forme asymptotique similaire à ce que nous avons vu avant, cependant, nous les écrivons, maintenant en termes de produits tensoriels des ondes dispersées des états électroniques “*gerade*” et “*ungerade*” qui sont attachés à $\psi(r_A)$ et $\psi(r_B)$ comme est montré dans les équations ci-dessus (1.34), (1.35)

$$\begin{aligned}\Phi_g(r) &\rightarrow \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} + f_g(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi(r_A) + \psi(r_B) \}, \\ \Phi_u(r) &\rightarrow \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} + f_u(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi(r_A) - \psi(r_B) \}.\end{aligned}\quad (1.88)$$

Si l'électron est attaché initialement au noyau A (ou bien l'onde incidente purement $\psi(r_A)$), à partir de l'équation (1.88), nous devons construire la fonction d'onde $\psi(r)$:

$$\begin{aligned}\psi(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_g(r) + \Phi_u(r)), \\ &\rightarrow \frac{1}{2} \psi(r_A) e^{i\vec{k}\vec{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{2} \{ (f_g(k, \theta) + f_u(k, \theta)) \psi(r_A) + \\ &\quad (f_g(k, \theta) - f_u(k, \theta)) \psi(r_B) \}\end{aligned}\quad (1.89)$$

Si l'électron est attaché au noyau B après la collision, l'amplitude de diffusion de transfert de charge se lit devant le terme $\psi(r_B)$. Maintenant nous examinons l'amplitude de diffusion de transfert de charge.

$$\begin{aligned}g(k, \theta) &= \frac{1}{2} [f_g(k, \theta) - f_u(k, \theta)] \\ &= \frac{1}{4ik^2} \sum_{l=0}^{l=\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) (e^{2i\eta_{l,g}(k)} - e^{2i\eta_{l,u}(k)}) \\ &= \frac{1}{4ik^2} \sum_{l=0}^{l=\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) (e^{2i\eta_{l,g}(k)} - e^{2i\eta_{l,u}(k)}) \left(\frac{e^{-i(\eta_{l,g}(k) + \eta_{l,u}(k))}}{e^{-i(\eta_{l,g}(k) + \eta_{l,u}(k))}} \right) \\ &\quad \frac{1}{4ik^2} \sum_{l=0}^{l=\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{(e^{i(\eta_{l,g}(k) - \eta_{l,u}(k))} - e^{-i(\eta_{l,g}(k) - \eta_{l,u}(k))})}{e^{-i(\eta_{l,g}(k) + \eta_{l,u}(k))}} \\ &\quad \frac{1}{2k^2} \sum_{l=0}^{l=\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \sin(\eta_{l,g}(k) - \eta_{l,u}(k)) e^{i(\eta_{l,g}(k) + \eta_{l,u}(k))}.\end{aligned}\quad (1.90)$$

On peut alors calculer la section efficace de transfert de charge de la même manière que nous l'avons fait dans les équations (1.79), (1.80), le résultat est [22]

$$\sigma_{\text{ch}} = \int |g(k, \theta)|^2 d\Omega = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\eta_{l,g}(k) - \eta_{l,u}(k)). \quad (1.91)$$

1.4.1 Collision à basse énergie : Régime Langevin

Pour calculer la section de transfert de charge en utilisant l'équation (1.91), il est essentiel de comprendre le comportement de $\sin^2(\eta_{l,g}(k) - \eta_{l,u}(k))$ à différentes énergies de collision. Mott et Massy [16] suggèrent qu'il existe une valeur l_{max} tel que la quantité $\sin^2(\eta_{l,g}(k) - \eta_{l,u}(k))$ oscille rapidement entre 0 et 1 pour $l < l_{\text{max}}$. Dans cette région il est raisonnable de remplacer $\sin^2(\eta_{l,g}(k) - \eta_{l,u}(k))$ par 1/2. Dans la région où l'énergie de collision est suffisamment faible, on peut ignorer la contribution de $l > l_{\text{max}}$, désormais la section efficace de transfert de charge est donnée par

$$\sigma_{ch} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} (2l+1) \frac{1}{2} = \frac{\pi}{2k^2} (l_{\text{max}} + 1)^2. \quad (1.92)$$

Le moment angulaire maximum peut être donné par le moment angulaire classique qui dépend du paramètre d'impacte b_0 , nous avons

$$l_{\text{max}} + 1 \simeq l_{\text{max}} \simeq \mu v_i b_0 \quad (1.93)$$

Rapplons que $k = \sqrt{2\mu E}$, nous obtenons

$$\sigma_{ch} = \frac{1}{2} \pi b_0^2 = \frac{\sigma_{\text{Langevin}}}{2} \quad (1.94)$$

En comparant avec le résultat classique de (1.27), la probabilité de transfert de charge, p_c , est 1/2. Ceci est un résultat attendu pour l'atome identique ou presque identique et l'ion, on ne peut pas distinguer le site d'électron, il ya 50% de chances pour choisir à être délimitée à l'un des deux positions. La section efficace varie approximativement comme

la formule classique de Langevin pour un potentiel de polarisation [3]

$$\sigma_{\text{Langevin}} = \pi E^{-\frac{1}{2}} (\alpha)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.95)$$

1.5 Approximation semi-classique

La résolution numérique de l'équation d'onde radiale (1.58) conduit au calcul quantique des déphasages élastiques de diffusion $\eta_l(k)$. Ceci est généralement fait en imposant aux fonctions d'onde radiales le comportement asymptotique (1.63). Le calcul peut néanmoins être simplifié en admettant que, pour les grandes valeurs du moment cinétique orbital l , le mouvement peut être traité d'une manière semi-classique [23].

En effet, dans le cas où le potentiel $V(r)$ décroît plus rapidement que le potentiel coulombien, on montre que les déphasages sont dans l'approximation semi-classique donnés par [16, 19]

$$\eta_l \approx -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{V(r)}{\sqrt{k^2 - (l + \frac{1}{2})^2 / r^2}} dr \quad (1.96)$$

avec $r > r_0 \simeq l/k$ est la région du mouvement classique.

Le potentiel d'interaction entre deux corps varie pour les grandes distances internucléaires R comme $V(r) \sim -C_n/r^n$, avec $n > 2$ et C_n étant des constantes. On obtient approximativement [23]

$$\eta_l(k) \approx \frac{\mu C_n k^{n-2}}{2\hbar^2 l^{n-1}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}) \Gamma(\frac{n-1}{2})}{\Gamma(\frac{n}{2})} \quad (1.97)$$

où Γ est la fonction usuelle d'Euler [24], appelée habituellement fonction de gamma.

Cette expression peut être notamment réécrite sous la forme

$$\eta_l(k) \approx \frac{\mu C_n k^{n-2}}{\hbar^2 (2l+1)^{n-1}} f(n). \quad (1.98)$$

dans laquelle la fonction $f(n)$ est définie par

$$f(n) = \begin{cases} \frac{(n-3)(n-5)\dots 1}{(n-2)(n-4)\dots 2} \frac{\pi}{2}, & n > 2 \text{ est pair} \\ \frac{(n-3)(n-5)\dots 2}{(n-2)(n-4)\dots 3}, & n > 3 \text{ est impair} \end{cases} \quad (1.99)$$

avec $f(2) = \pi/2$ et $f(3) = 1$.

1.6 Particules identiques

On dit que deux particules sont identiques si toutes leurs propriétés intrinsèques (masse, spin, charge, etc.) sont exactement les mêmes. En mécanique classique, la présence de particules identiques dans un système ne pose aucun problème spécifique, puisqu'on a la possibilité de suivre le mouvement de chacune d'elles sur sa trajectoire respective. On pourra alors identifier les particules à n'importe quel instant et position.

Par contre, en mécanique quantique, les particules identiques n'ont plus de trajectoire définie. Elles deviennent totalement indiscernables. Pour préciser ce point sur un exemple concret, imaginons une collision entre deux particules identiques dans le repère lié à leur centre de masse.

En raison de leur identité, suite à une permutation, les états du système de deux particules doivent être inchangés. C'est-à-dire que, par une telle permutation, la fonction d'onde totale du système ne peut changer que par un facteur de phase. Soit $\psi(\xi_1, \sigma_1; \xi_2, \sigma_2)$ la fonction d'onde du système, où ξ_1 et ξ_2 désignent conventionnellement l'ensemble des trois coordonnées et σ_1 et σ_2 la projection du spin de la première et la deuxième particule, respectivement. On aura alors

$$\psi(\xi_2, \sigma_2; \xi_1, \sigma_1) = \psi(\xi_1, \sigma_1; \xi_2, \sigma_2) \times \exp(i\beta), \quad (1.100)$$

β étant une certaine constante réelle. En effectuant une nouvelle permutation, le système doit retourner à son état initial. La fonction d'onde ψ se retrouve donc à multiplier par

$\exp(2i\beta) = 1$. D'où, $\exp(i\beta) = \pm 1$. De la sorte

$$\psi(\xi_1, \sigma_1; \xi_2, \sigma_2) = \pm \psi(\xi_2, \sigma_2; \xi_1, \sigma_1). \quad (1.101)$$

Dans le cas où le signe $+$ est utilisé, le système est dit *symétrique* (S) et la statistique à laquelle obéit ce système est celle de Bose-Einstein (BE). Dans le cas où le signe $-$ est utilisé, il est dit *antisymétrique* (A) et la statistique est celle de Fermi-Dirac (FD).

1.6.1 Effets de symétrie

En théorie quantique [23], si S désigne le spin total des deux particules, on peut montrer que la symétrie de la fonction d'onde *spatiale* est complètement déterminée par la *parité* de spin total S , à savoir

$$\psi(\xi_2; \xi_1) = (-1)^S \psi(\xi_1; \xi_2). \quad (1.102)$$

Lors de la collision de deux particules, dans une permutation, le vecteur de position $\mathbf{r}$ changé en $-\mathbf{r}$, i.e. θ devient $\pi - \theta$ mais le module r reste inchangé. Dans ce cas, la forme asymptotique (1.66) devient $\psi_k(\mathbf{r}) \pm \psi_k(-\mathbf{r})$, ou plus exactement

$$\psi_k(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \exp(ikz) \pm \exp(-ikz) + [f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)] \frac{\exp(ikr)}{r}. \quad (1.103)$$

Les calculs montrent donc que pour la collision élastique de deux particules identique l'amplitude de diffusion n'est plus $f_k(\theta)$ mais $f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)$. Par suite, la section efficace différentielle (1.77) est soit symétrique, soit antisymétrique

$$\frac{d\sigma^{(S,A)}}{d\Omega} = I^{(S,A)}(\theta) = |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \quad (1.104)$$

selon le fait que S est *pair* ou *impair*, respectivement. Il vient de l'équation (1.79)

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S,A)} = 2\pi \int_0^\pi |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (1.105)$$

L'intégrant peut s'écrire

$$|f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 \pm 2 \operatorname{Re} [f_k(\theta) f_k^*(\pi - \theta)] \quad (1.106)$$

le dernier terme est appelé *terme d'interférence*. C'est le terme responsable du phénomène d'échange qui se manifeste lorsqu'il y a présence de particules identiques. Sachant l'expression (1.84) de l'amplitude de diffusion et la propriété des fonctions $P_l(\cos \theta)$ [24]

$$P_l[\cos(\pi - \theta)] = (-1)^l P_l(\cos \theta), \quad (1.107)$$

il est facile de montrer que

$$f_k(\pi - \theta) = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} [1 - \exp(2i\eta_l)] (-1)^l P_l(\cos \theta) \quad (1.108)$$

$$f_k^*(\pi - \theta) = \frac{-i}{2k} \sum_{l'=0}^{\infty} [1 - \exp(-2i\eta_{l'})] (-1)^{l'} P_{l'}^*(\cos \theta). \quad (1.109)$$

L'insertion de ces équations dans Eq. (1.105) conduit à

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S,A)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \left[1 \pm (-1)^l \right]^2 \sin^2 \eta_l. \quad (1.110)$$

D'un autre côté, le spin total $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ d'un système de deux particules indiscernables en collision est en général indéfini. Donc, dans le but de déterminer les sections efficaces effectives, il est nécessaire de calculer la moyenne sur tous les états possibles du spin total.

En mécanique quantique, l'approximation du principe d'identité des particules de même espèce impose l'existence de deux classes d'états [23, 25].

- Quand les particules de spin s égal à un multiple entier de la constante de Planck

$$s = m\hbar, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.111)$$

ces particules sont connues sous le nom des particules de Bose (ou bosons). Il y a $s(2s+1)$ états correspondants à un spin total impair et $(s+1)(2s+1)$ états à un spin total pair.

- Par contre, les particules dont le spin s est égal à un nombre demi-entier de fois la constante de Planck $s = m\hbar$, $m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$

ces particules sont appelées des particules de Fermi (ou fermions). Il y a $s(2s+1)$ états correspondant à un spin total pair et $(s+1)(2s+1)$ états à un spin total impair.

Pour tout système $A^+ + A$ avec des bosons ou des fermions, procédé à l'intégration sur des angles de diffusion de façon analytique, les formules obtenues pour la section efficace élastique intégrante prendre la forme [14, 26]

$$\sigma_{\text{el}}^{g,u} = \frac{4\pi}{k^2} \left[\sum_{l=\text{pair}} (2l+1) (\omega_g^\pm \sin^2 \eta_l^g + \omega_u^\pm \sin^2 \eta_l^u) + \sum_{l=\text{impair}} (2l+1) (\omega_g^\pm \sin^2 \eta_l^g + \omega_u^\pm \sin^2 \eta_l^u) \right] \quad (1.112)$$

pour les bosons on trouve

$$\omega_g^+ = \begin{cases} \frac{s+1}{2s+1} & \text{si } l \text{ est } \textit{pair} \\ \frac{s}{2s+1} & \text{si } l \text{ est } \textit{impair} \end{cases}$$

$$\omega_u^+ = \begin{cases} \frac{s}{2s+1} & \text{si } l \text{ est } \textit{pair} \\ \frac{s+1}{2s+1} & \text{si } l \text{ est } \textit{impair} \end{cases}$$

et pour les fermions nous avons

$$\omega_g^- = \begin{cases} \frac{s}{2s+1} & \text{si } l \text{ est } \textit{pair} \\ \frac{s+1}{2s+1} & \text{si } l \text{ est } \textit{impair} \end{cases}$$

$$\omega_u^- = \begin{cases} \frac{s+1}{2s+1} & \text{si } l \text{ est } \textit{pair} \\ \frac{s}{2s+1} & \text{si } l \text{ est } \textit{impair} \end{cases}$$

il est à noter que, dans chaque cas, on peut vérifier que $\omega_g^\pm + \omega_u^\pm = 1$.

Chapitre 2

Collision Lithium ion-Lithium atome

Dans ce chapitre, nous avons appliqué l'étude précédente aux collisions des ions alcalins dans leurs gaz tels que $\text{Li}^+ - \text{Li}$ dans les états *pair* "*gerade*" et *impair* "*ungerade*". Nous nous concentrons particulièrement dans la construction du potentiel d'interaction nécessaire à l'intégration de l'équation d'onde radiale (1.58). Cette construction sera surtout basée sur des points d'énergies potentielles déterminés théoriquement très récemment. Du plus, le but de ce travail est de calculer quantiquement les déphasages élastiques en fonction de l'énergie de collision. En utilisant les déphasages obtenus pour calculer les sections efficaces élastiques et les sections efficaces de transfert de charge relative aux systèmes Li_2^+ , $^6\text{Li}_2^+$, $^7\text{Li}_2^+$, $^6\text{Li} - ^7\text{Li}^+$, $^7\text{Li} - ^6\text{Li}^+$.

2.1 Construction du potentiel

Le potentiel d'interaction $V(r)$ entre l'atome et l'ion est généralement construit dans trois domaines de distances

- Distances intermédiaires ;
- courtes distances ;
- grandes distances.

2.1.1 Distance intermédiaires

Les interactions entre atomes-ions sont principalement d'origine électrostatique. Ces interactions obéissent à la loi coulombienne.

2.1.2 Courtes distances

Dans le domaine de courtes distances, le recouvrement des nuages électrostatiques entre les noyaux atomiques et les noyaux ioniques génère un potentiel d'interaction répulsif. Ce potentiel a une forme exponentielle qui s'écrit

$$V(r) \sim \tilde{a} \exp(-\beta r) \quad (2.1)$$

avec $\tilde{a}$ et β sont deux paramètres constants. Dans cette partie, les valeurs du potentiel peuvent être obtenues à partir de la forme analytique (2.1), mais il faut connaître les valeurs des paramètres $\tilde{a}$ et β . La construction des potentiels d'interaction dans les deux états *gerade* et *ungerade*.

2.1.3 Grandes distances

Pour les grandes valeurs de r , la courbe d'énergie est généralement appelée une courbe de potentiel effectif, ce potentiel peut s'écrire sous la forme asymptotique

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{dis}}(r) \mp V_{\text{ech}}(r) \quad (2.2)$$

le terme de dispersion est donné en unités atomiques comme

$$V_{\text{dis}}(r) = - \left[\frac{C_4}{r^4} + \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} \right] \quad (2.3)$$

où les coefficients constant $C_4 = \alpha_d/2$, $C_6 = \alpha_q/2$, $C_8 = \alpha_o/2$ sont appelés coefficients de dispersion, α_d , α_q , α_o sont les polarisabilités dipôle, quadrupôle et octopôle de l'atome neutre [36], ses paramètres des polarisabilités, que nous avons adoptés dans nos calculs, sont listés dans le tableau 2.1, sont comparés avec d'autres valeurs de littérature. Le terme

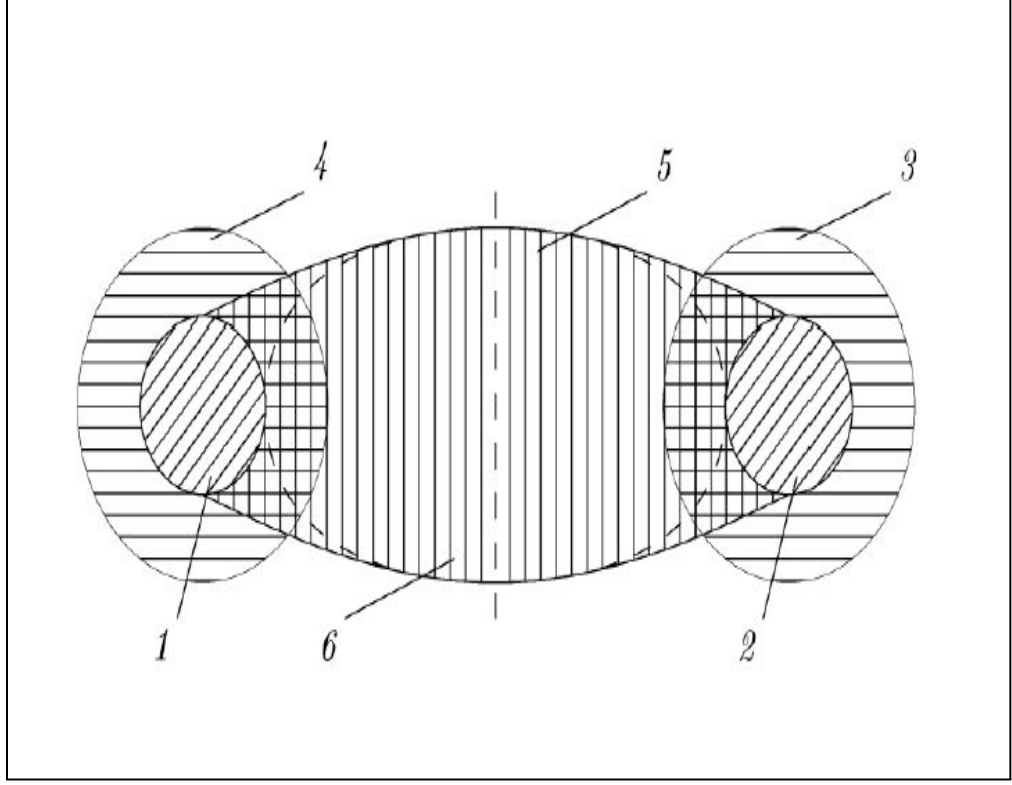


FIG. 2-1 – Les régions électroniques qui déterminent le potentiel d’interaction de change pour un ion et un atome de parent à grandes distances entre deux noyaux. 1, 2 sont des régions internes, où l’électron sont situés ; 3, 4 sont des régions où les expressions asymptotiques pour les fonctions d’onde atomiques sont valides ; 5 est la région où l’approche semi-classique est valable pour les électrons de valence (elle est limitée par la ligne pointillée) ; 6 est la région qui contribue surtout au potentiel d’interaction d’échange de ces atomes [20].

de Tony C Scott et al [27] et prend la forme

$$V_{\text{ech}}(r) = \frac{1}{2} \mathcal{A}^2 r^{2/\gamma-1} \exp(-\gamma r). \quad (2.4)$$

avec $\mathcal{A} \simeq 0.815$ et $\gamma = 0.630$ [28, 29]. On détermine le potentiel d’interaction de change d’un ion avec l’atome de parent relié à la transition d’un électron de valence du champ d’un ion dans le domaine de l’autre. Le caractère de cette interaction en raison du cumul des fonctions d’ondes d’électrons est donné dans la figure 2-1.

2.2 Potentiel du dimère $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$

L'interaction d'un atome de lithium $\text{Li}(2s)$ avec un ion $\text{Li}^+(2s)$ dans un état fondamental s'effectue le long de l'un de deux états moléculaires possible $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Sigma_u^+$. Les masses de lithium impliquées dans le présent travail sont de NIST [30]; elles sont citées dans le tableau 2.2.

L'état $^2\Sigma_g^+$: pour construire la courbe d'énergie potentielle, nous avons utilisé des valeurs *ab initio* de Magnier *et al.* [29, 39] entre $r = 2.0a_0$ et $r = 50.0a_0$. Pour les petites distances $r < 2.0a_0$, équation (2.1) est utilisé, par contre pour $r > 50.0a_0$, le développement (2.2) est utilisé. Ce potentiel présente un puits de profondeur $D_e = 10440 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à une position d'équation d'équilibre $r_e = 3.101 \text{ \AA}$. Ces résultats sont comparables avec les valeurs $D_e = 10973 \text{ cm}^{-1}$ et $r_e = 3.175 \text{ \AA}$ de Rakshit et Deb [40], les valeurs 10444 cm^{-1} et $3.096 \text{ \AA}$ par respectivement de Bouzouita *et al* [41] et avec la valeur expérimentale $D_e = 10464 \text{ cm}^{-1}$ de [42, 43], très bon accord entre nos résultats et ceux de littérature [39, 44].

L'état $^2\Sigma_u^+$: Ce potentiel est construit dans l'intervalle $2.0a_0 \leq r \leq 50.0a_0$ par des données *ab initio* fournir par Magnier *et al.* [29, 39]. Nous avons obtenu une profondeur de 88.26 cm^{-1} et une distance d'équilibre $9.943 \text{ \AA}$. qui est proche des valeurs 88 cm^{-1} et $9.911 \text{ \AA}$ de Bouzouita *et al* [41], les valeurs 90 cm^{-1} et $10.001 \text{ \AA}$ de Magnier *et al* [39]. Un très bon accord entre nos résultats et les autres de [45, 46].

2.2.1 Résultats

Les courbes d'énergies potentielles ainsi construites sont représentées sur la figure 2-2. Les tableaux 2.3, 2.4, 2.5 donnent également pour quelques valeurs de r le potentiel $V(r)$ relatif à l'interaction $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$ pour les deux états moléculaires. Le lissage numérique génère pour chaque état les paramètres constants $\tilde{a}$ et β qui apparaissent dans la forme de courtes distances (2.1), les valeurs calculées de ces constantes sont rapportées dans le tableau 2.6.

$\text{Li}^+(2s) + \text{Li}(2s)$ (u.a.)			
Polarisabilités		théorie	exp ref
α_d	164.19 ± 1.10	Ce travail	[30, 31]
		163.1	[32]
		164.111	[33]
		164.112	[34]
			164.19 [35]
α_q	1.393×10^3	Ce travail	[36]
		1433.89	[32]
		1413 ± 26	[37]
		1423	[38]
α_o	3.871×10^4	Ce travail	[36]
		39157.5	[32]

TAB. 2.1 – polarisabilités α_d , α_q , α_o pour le système $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$.

Standard Li	^7Li	^6Li
6.941(2)	7.01600455(8)	6.015122795(16)

TAB. 2.2 – Les masses atomiques de Lithium comme indiqué dans NIST [30]. Les chiffres entre parenthèses indiquent l'incertitude.

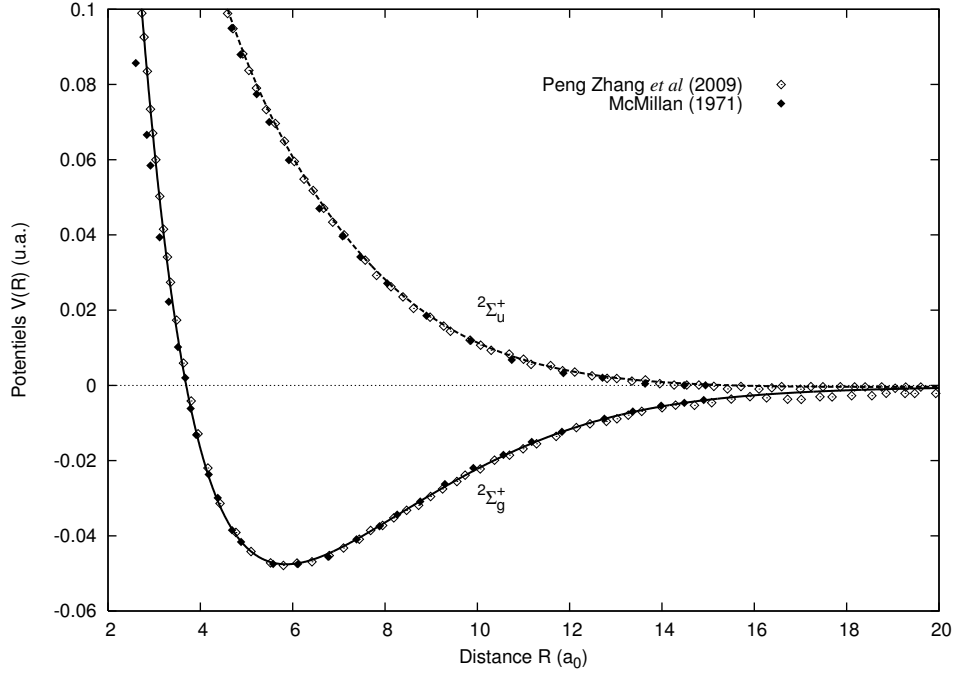


FIG. 2-2 – Courbes d'énergie potentielle des états *gerade* et *ungerade* de $\text{Li}^+ - \text{Li}$. Les courbes sont comparées aux données publiées par Zhang *et al.* [5] et McMillan [47].

Distance r (u.a.)	Energie E (u.a.)		Distance r (u.a.)	Energie E (u.a.)	
	$^2\Sigma_g^+$	$^2\Sigma_u^+$		$^2\Sigma_g^+$	$^2\Sigma_u^+$
2.00	0.2548146690	0.3586167990	4.80	-0.0402379210	0.0927959990
2.10	0.1987226390	0.3292039290	4.90	-0.0417714810	0.0895504290
2.20	0.1987226390	0.3045962690	5.00	-0.0430809110	0.0864330690
2.30	0.1760540990	0.2836496790	5.10	-0.0441863010	0.0834352090
2.40	0.1557519990	0.2655334690	5.20	-0.0451058510	0.0805489590
2.50	0.1372588790	0.2496412190	5.30	-0.0458561810	0.0777671690
2.60	0.1202146490	0.2355266090	5.40	-0.0464523910	0.0750833490
2.70	0.1043996390	0.2228576390	5.50	-0.0469082510	0.0724916590
2.80	0.0896878790	0.2113843190	5.60	-0.0472363610	0.0699867690
2.90	0.0760099990	0.2009158290	5.70	-0.0474482310	0.0675638890
3.00	0.0633259090	0.1913043490	5.80	-0.0475543810	0.0652186890
3.10	0.0516065590	0.1824334890	5.90	-0.0475645010	0.0629472390
3.20	0.0408233390	0.1742100890	6.00	-0.0474874410	0.0607460190
3.30	0.0309430590	0.1665583090	6.10	-0.0473313210	0.0586118590
3.40	0.0219265090	0.1594153390	6.20	-0.0471036410	0.0565418590
3.50	0.0137290490	0.1527284690	6.30	-0.0468112410	0.0545334690
3.60	0.0063020590	0.1464528190	6.40	-0.0464604410	0.0525843190
3.70	-0.0004054010	0.1405496990	6.50	-0.0460570210	0.0506923390
3.80	-0.0064450510	0.1349854490	6.60	-0.0456063010	0.0488556290
3.90	-0.0118681010	0.1297304890	6.70	-0.0451131810	0.0470724390
4.00	-0.0167242110	0.1247585890	6.80	-0.0445821510	0.0453412390
4.10	-0.0210608210	0.1200463290	6.90	-0.0440173610	0.0436605790
4.20	-0.0249226210	0.1155726990	7.10	-0.0428013810	0.0404457990
4.30	-0.0283512310	0.1113187390	7.20	-0.0421569010	0.0389093690
4.40	-0.0313852110	0.1072672690	7.30	-0.0414921010	0.0374188290
4.50	-0.0340599210	0.1034027490	7.40	-0.0408097310	0.0359731890
4.60	-0.0364077310	0.0997110390	7.50	-0.0401122710	0.0345715290
4.70	-0.0384581210	0.0961793390	7.60	-0.0394020510	0.0332129490

TAB. 2.3 – Energie potentielle $V(r)$ de $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$ en fonction de la distance r , les valeurs sont de $r = 2.0a_0$ à $r = 7.6a_0$.

Distance r (u.a.)	Energie E (u.a.)		Distance r (u.a.)	Energie E (u.a.)	
	$^2\Sigma_g^+$	$^2\Sigma_u^+$		$^2\Sigma_g^+$	$^2\Sigma_u^+$
7.70	-0.0386811610	0.0318965790	13.50	-0.0067478310	0.0013620690
7.80	-0.0379515710	0.0306215890	14.00	-0.0055890210	0.0008726590
7.90	-0.0372150610	0.0293871290	14.50	-0.0046267610	0.0004995790
8.00	-0.0364732910	0.0281923990	15.00	-0.0038325510	0.0002189590
8.10	-0.0357278110	0.0270365690	17.50	-0.0015559810	-0.0003630310
8.20	-0.0349799810	0.0259188290	18.00	-0.0013162810	-0.0003892010
8.30	-0.0342311210	0.0248383890	18.50	-0.0011197310	-0.0004007810
8.40	-0.0334824010	0.0237944190	19.00	-0.0009581710	-0.0004016810
8.50	-0.0327349410	0.0227861090	20.00	-0.0007146110	-0.0003829510
8.70	-0.0312476610	0.0208731990	21.00	-0.0005462010	-0.0003497310
8.80	-0.0305096310	0.0199669790	22.00	-0.0004273710	-0.0003116010
8.90	-0.0297764110	0.0190931290	23.00	-0.0003415410	-0.0002736510
9.00	-0.0290487210	0.0182508390	24.00	-0.0002780710	-0.0002384410
9.10	-0.0283272110	0.0174392890	26.00	-0.0001928110	-0.0001794610
9.20	-0.0276124710	0.0166576590	27.00	-0.0001634510	-0.0001557410
9.30	-0.0269050810	0.0159051190	28.00	-0.0001398610	-0.0001354210
9.40	-0.0262055310	0.0151808590	29.00	-0.0001206310	-0.0001180810
9.50	-0.0255142810	0.0144840890	30.00	-0.0001047510	-0.0001033010
9.60	-0.0248317810	0.0138139690	31.00	-0.0000915010	-0.0000906710
9.70	-0.0241583710	0.0131697390	32.00	-0.0000803310	-0.0000798610
9.80	-0.0234944410	0.0125505990	33.00	-0.0000708610	-0.0000705910
9.90	-0.0228403010	0.0119557690	34.00	-0.0000627710	-0.0000626110
10.00	-0.0221962210	0.0113844890	35.00	-0.0000558210	-0.0000557310
10.50	-0.0191351910	0.0088554590	36.00	-0.0000498010	-0.0000497510
11.00	-0.0163551110	0.0068081090	37.00	-0.0000445910	-0.0000445610
11.50	-0.0138673910	0.0051630890	38.00	-0.0000400410	-0.0000400210
12.00	-0.0116735310	0.0038510490	39.00	-0.0000360610	-0.0000360510
12.50	-0.097664810	0.0028124990	40.00	-0.0000325610	-0.0000325610

TAB. 2.4 – Energie potentielle $V(r)$ de $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$ en fonction de la distance r , les valeurs sont de $r = 7.70a_0$ à $r = 40.0a_0$.

Distance r (u.a.)	Energie E (u.a.)	
	$^2\Sigma_g^+$	$^2\Sigma_u^+$
41.00	-0.0000294910	-0.0000294910
42.00	-0.0000267610	-0.0000267610
43.00	-0.0000243510	-0.0000243510
44.00	-0.0000222010	-0.0000221910
45.00	-0.0000202810	-0.0000202810
47.00	-0.0000170310	-0.0000170310
48.00	-0.0000156510	-0.0000156510
49.00	-0.0000144010	-0.0000144010
50.00	-0.0000132810	-0.0000132810

TAB. 2.5 – Energie potentielle $V(r)$ de $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$ en fonction de la distance r , les valeurs sont de $r = 41.0a_0$ à $r = 50.0a_0$.

Etats moléculaire	r_e	D_e	$\tilde{a}$	β	ref
$^2\Sigma_g^+$	5.860	0.0475	3.354	1.289	Ce travail
	5.899	0.0476			[39]
	6.00	0.05			[40]
	5.848	0.0477			[41]
	5.877	0.0476			[42, 43]
	5.850	0.0475			[44]
$^2\Sigma_u^+$	18.790	0.000402	2.163	0.899	Ce travail
	18.899	0.000410			[39]
	18.729	0.000410			[41]
	18.802	0.000400			[45]
	19.464	0.000391			[46]

TAB. 2.6 – paramètres du potentiel d'interaction du dimère $\text{Li}^+(2s)+\text{Li}(2s)$ en (u.a.).

2.3 Calcul du déphasage

Ayant déterminé convenablement le potentiel inter-atomique $V(r)$, il est maintenant possible de résoudre numériquement l'équation radiale de Schrödinger (1.58). En utilisant l'algorithme de Numerove [48], le code fortran que nous avons élaboré permet de déterminer les déphasages $\eta_l(E)$ pour chaque énergie E et le moment cinétique orbital l . Ces déphasages sont nécessaires, comme il va être vu au prochain chapitre, à la détermination des propriétés hydrodynamiques d'un ion Li^+ dans leur propre gaz Li et leur comportement avec la température.

En pratique, le calcul de $\eta_l(E)$ est fait pour toutes les énergies comprises entre $E_{\min} = 10^{-13}$ et $E_{\max} = 10^{-2}$, avec la valeur maximale du moment cinétique orbital $l_{\max} = 1000$. Les calculs seront effectués quantiquement à une certaine valeur $l = l_{sc}$, au-delà de laquelle le programme est forcé d'utiliser le déphasage semi-classique approximative donnée par l'équation (1.97). Pour notre cas, $\eta_l(E)$ prend la forme

$$\eta_l(E) \simeq \frac{\pi}{8} \mu C_4 \frac{k^2}{l^3} \quad (2.5)$$

On rappelle que cette équation est valable pour des l grands.

La figure 2-3 : illustre le cas de déphasage η_l à l'énergie $E = 10^{-6}$ des deux états moléculaires $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Sigma_u^+$ pour la molécule ion Li^+-Li , nous montrons les déphasages numériques (module π) par les états *gerade* et *ungerade* en fonction de l et nous les comparons aux changements approximatifs de déphasages semi-classiques. Dans les deux cas, le rapprochement est pour $l > 30$: les ondes partielles inférieures qui peuvent être décrites par cette simple approximation. Nous donnons dans le tableau 2.7 les valeurs de L_{sc} pour différentes énergies.

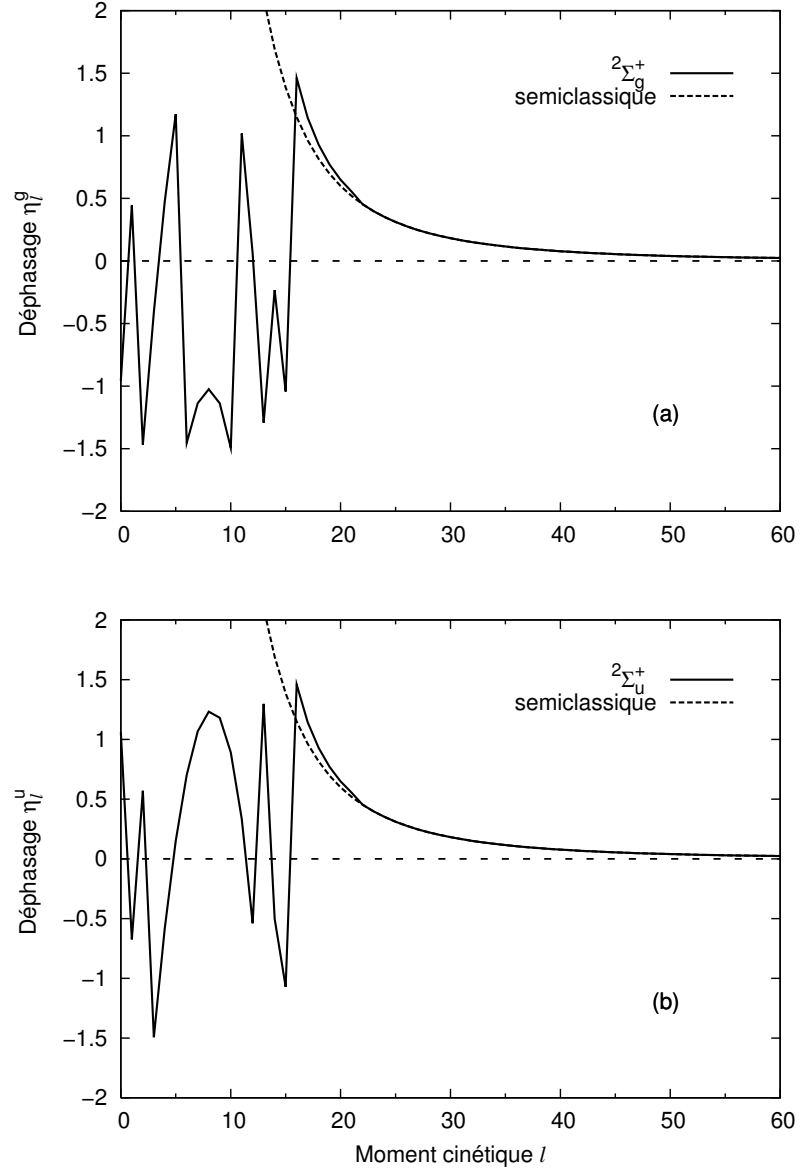


FIG. 2-3 – Déphasages η_l pour les états *gerade* et *ungerade* en fonction de l pour le système $\text{Li}^+ - \text{Li}$.

Energie E (u.a.)	L_{sc}	
	$^2\Sigma_g^+$	$^2\Sigma_u^+$
10^{-6}	22	22
10^{-5}	42	42
10^{-4}	85	86
10^{-3}	178	179
10^{-2}	377	380

TAB. 2.7 – paramètres de coupure semi-classique $l = l_{sc}$, pour quelques énergies.

2.4 Sections efficaces

2.4.1 Section efficace élastique

Dans ce domaine d'énergie, les effets quantiques deviennent importants. Ceci exige alors d' introduire dans les calculs les effets de symétrie qui sont dus à l'identité des atomes en collision et du spin de leur noyau, comme il a été décrit dans le premier chapitre. Mais au préalable, nous avons choisi d'effectuer les calculs sans considération de ces effets quantiques, nous parlons des systèmes contiennent des atomes et des ions non identiques.

A. Effets de symétrie non inclus

On reprend ici l' expression de la section efficace élastique donnée par [22]

$$\sigma_{el}^{g,u} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l^{g,u}. \quad (2.6)$$

En outre, pour calculer la section efficace totale élastique, il est important de savoir que depuis la collision de l'ion Li^+ avec Li peut se produire probablement via l'état *gerade* et *ungerade*, la section moyenne totale est [22]

$$\sigma_{el}^{tot} = \frac{1}{2} [\sigma_{el}^g + \sigma_{el}^u]. \quad (2.7)$$

Côté et Dalgarno [3] ont démontré dans leur travail sur les collisions de sodium, Na^+ ion avec Na neutre que la section élastique totale peut être approchée par la relation

semi-classique

$$\sigma_{\text{el}} = \pi (\mu \alpha_d^2)^{\frac{1}{3}} \left(1 + \frac{\pi^2}{16} \right) E^{-\frac{1}{3}}. \quad (2.8)$$

Cette expression est glanée à partir d'une procédure entièrement développée en Mott and Massey [16] et appliquée avec succès aux collisions entre les neutres et d'ions neutres [3, 49]. Pour le système Li_2^+ , cette équation aboutit au résultat numérique à l'u.a.,

$$\sigma_{\text{el}} = 2.642 \times 10^3 E^{-\frac{1}{3}}. \quad (2.9)$$

B. Effets de symétrie inclus

Dans le cas de l'indiscernabilité des atomes et les ions entrant en collision concernant les systèmes ${}^7\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$, il est convenable de considérer le spin nucléaire et l'effet de symétrie, nous reprenons ici l'expression de la section efficace élastique (1.112) avec le spin nucléaire qui égale $s = 3/2$ pour ${}^7\text{Li}$ et $s = 1$ pour ${}^6\text{Li}$.

Nos données des sections efficaces variant avec l'énergie pour les deux états ${}^2\Sigma_g^+$ et ${}^2\Sigma_u^+$ de système $\text{Li}^+ - \text{Li}$ sont présentées dans la figure 2-4 et sont comparées avec celles obtenue par Rakchit et Deb [40] et le fit donne dans l'équation (3.1), un bon accord avec nos calculs, on obtient surtout avec l'état u .

La figure 2-5 montre la variation de la section moyenne $\sigma_{\text{el}}(E)$ dans le cas de diffusion des ions ${}^7\text{Li}^+$ et ${}^6\text{Li}^+$ dans un gaz neutre ${}^7\text{Li}$. Il montre en particulier l'importance des effets isotopiques à basses énergies. Nous avons également présenté sur la même figure. 2-5 les résultats obtenus par Zhang *et al.* [5] pour le système ${}^7\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$. Au-delà de l'énergie $E \approx 10^{-6}$ u.a., les sections élastiques moyennes des deux systèmes deviennent presque similaires qui démontrent l'effondrement des effets isotopiques. Il est noté que les sections élastiques des hautes énergies s'insèrent l'expression $\sigma_{\text{el}}(E) = C_{\text{el}} E^{-\frac{1}{3}}$, où $C_{\text{el}} = 2.651 \times 10^3$ pour le système ${}^7\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$ et $C_{\text{el}} = 2.582 \times 10^3$ pour le système ${}^6\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$. Par ailleurs nous présentons dans la figure 2-6 les variations des sections efficaces moyennes avec l'énergie des deux systèmes ${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ comparées avec les résultats de Zhang *et al.* [5], Le fit des sections efficaces élastiques par l'expression $\sigma(E) = C_{\text{el}} E^{-1/3}$ est aussi présenté avec $C_{\text{el}} = 2.520 \times 10^3$ pour ${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ et $C_{\text{el}} = 2.582 \times 10^3$ pour ${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$. Des valeurs numériques de la section efficace moyenne sont illustrées dans le tableau 2.8.

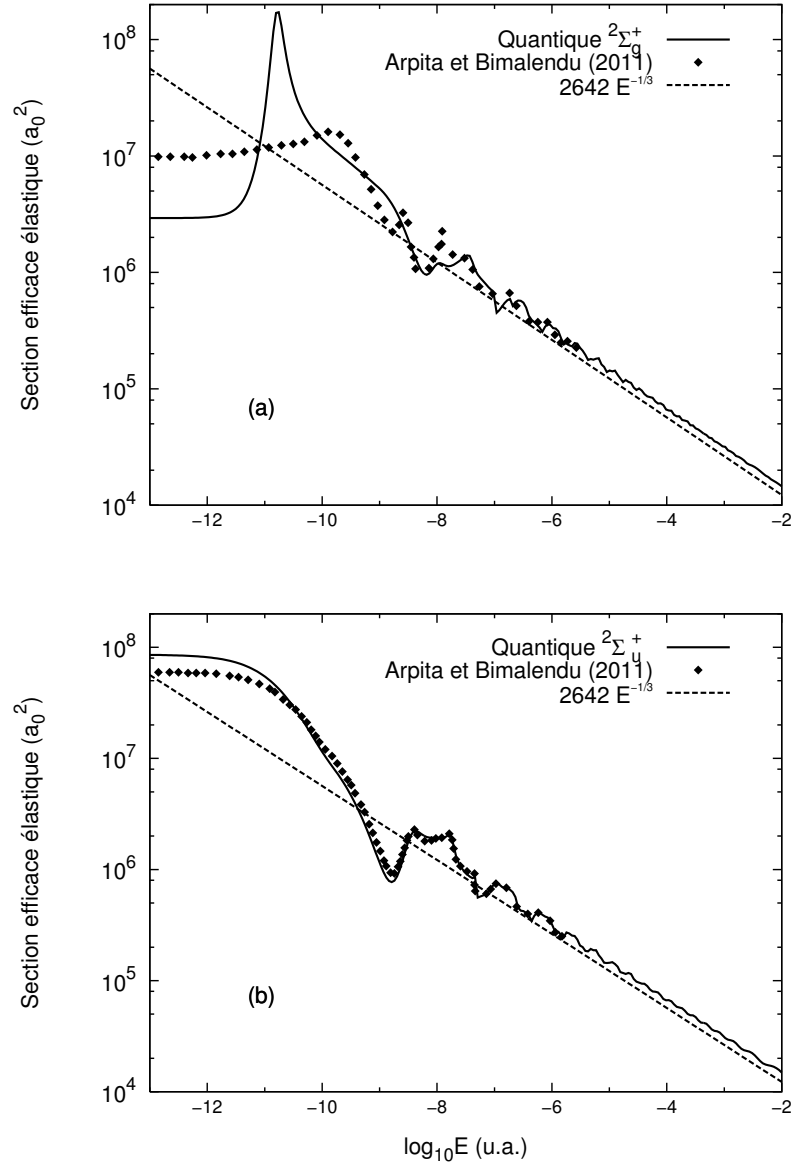


FIG. 2-4 – Sections efficaces $\sigma_{\text{el}}(E)$ pour les états g et u concernant Li^+ ions dispersés dans Li atomes. Les résultats sont comparés avec les valeurs de Rakshit et Deb [40]. Les lignes pointillées représentent les sections semi-classiques données dans l'équation. (3.1).

Energie E (u.a.)	Sections efficaces moyennes $\sigma_{el} \times 10^6$				
	$\text{Li}^+ + \text{Li}$	${}^7\text{Li}^+ + {}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}^+ + {}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}^+ + {}^6\text{Li}$	${}^7\text{Li}^+ + {}^6\text{Li}$
1.06×10^{-12}	42.06	52.85	1.41	2.46	1.41
1.02×10^{-11}	40.21	28.05	9.38	1.74	10.86
1.09×10^{-10}	12.02	8.34	6.98	0.47	7.11
1.05×10^{-9}	3.09	1.45	4.84	3.89	4.84
1.01×10^{-8}	1.56	1.80	1.34	1.88	1.34
1.08×10^{-7}	0.60	0.71	0.55	0.67	0.56
1.04×10^{-6}	0.31	0.29	0.30	0.26	0.29
1.00×10^{-5}	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13
1.08×10^{-4}	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
1.04×10^{-3}	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03
1.00×10^{-2}	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

TAB. 2.8 – Sections efficaces élastique en (u.a.) en fonction de l'énergie.

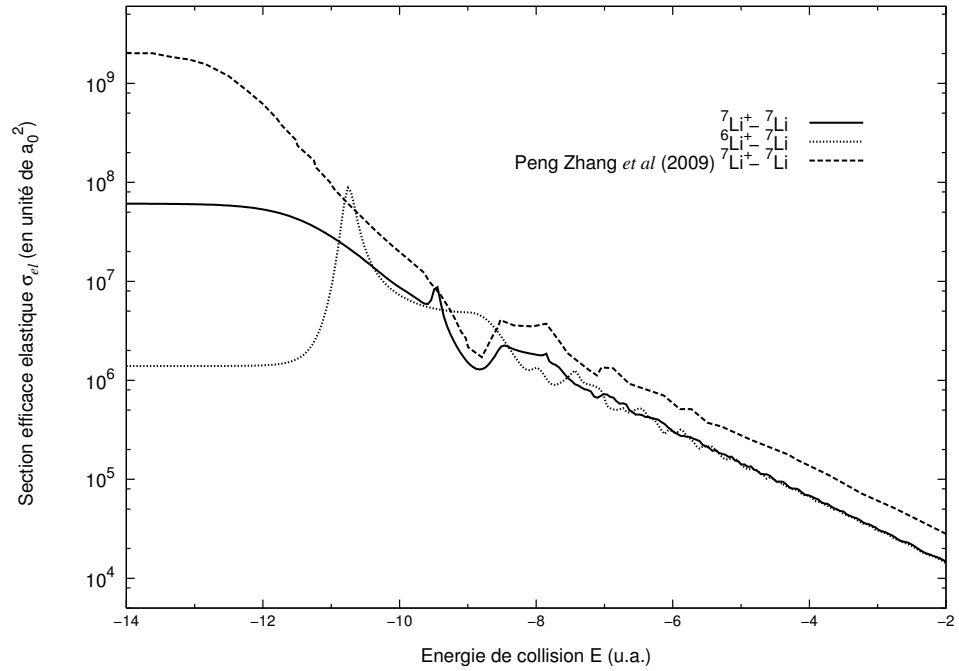


FIG. 2-5 – Sections efficaces moyennes pour ${}^7\text{Li}^+$ et ${}^6\text{Li}^+$ ions dispersées dans ${}^7\text{Li}$ atomes. Les résultats sont comparés avec les valeurs de Zhang *et al* [5].

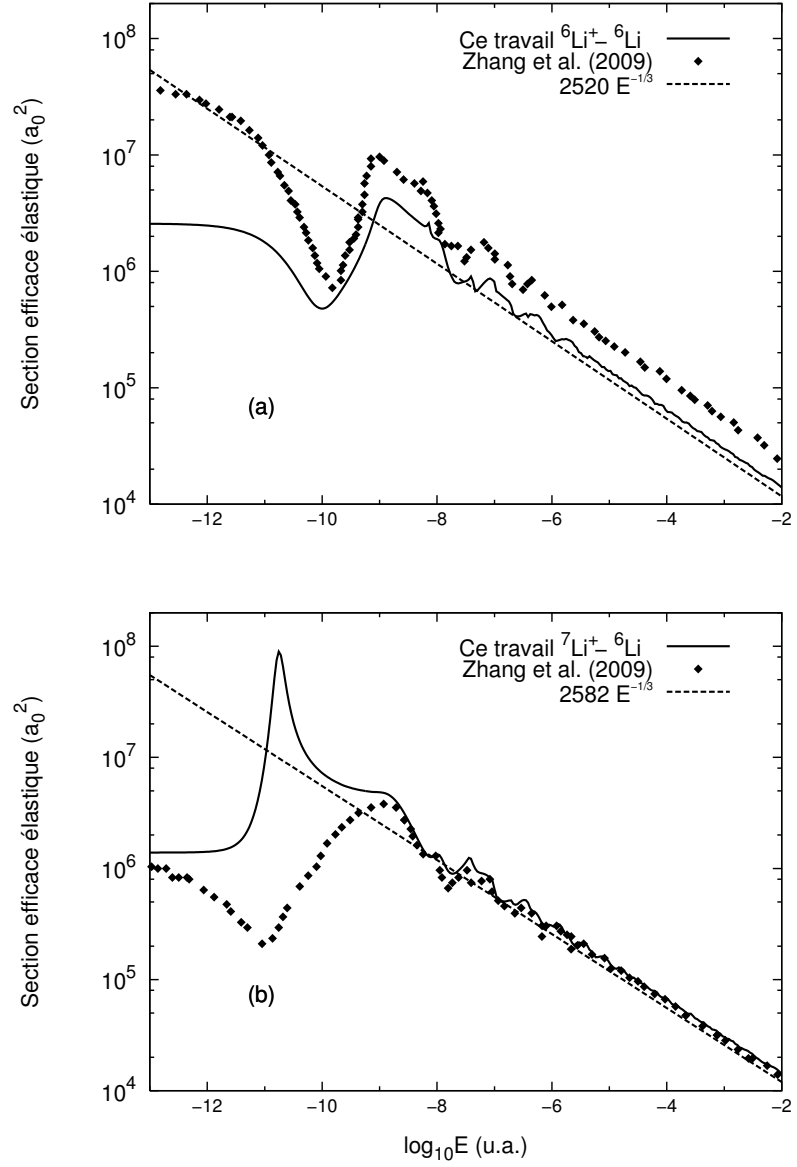


FIG. 2-6 – Sections efficaces moyennes des états pour ${}^6\text{Li}^+$ et ${}^7\text{Li}^+$ ions dispersées dans ${}^6\text{Li}$ atomes. Les résultats sont comparées avec les valeurs de Zhang *et al* [5]. Les lignes pointillées représentent les sections semi-classiques.

2.4.2 Section efficace de transfert de charge

Pour le transfert de charge, les collisions du type $A^+ + A$, durant lesquelles s'effectue un transfert de charge de l'atome vers l'ion où la molécule, ont des sections efficaces beaucoup plus élevées que celles d'une collision élastique. La section efficace de transfert de charge revient à dévier la particule (ici l'ion) de $(\pi - \theta)$ avec θ l'angle de déviation de l'ion dans une collision élastique. Dans ce cas, la section efficace de transfert de charge donnée par la relation

$$\sigma_{\text{ch}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 (\eta_{l,g}(k) - \eta_{l,u}(k)) . \quad (2.10)$$

Les calculs seront faits dans le domaine de basses énergies, relativement à la molécule d'ions de Lithium composée exclusivement de l'isotope ^6Li , ^7Li .

Les figures 2-7, 2-8 montrent les variations des sections efficaces de transfert de charge $\sigma_{\text{ch}}(E)$ comprises entre 10^{-13} et 10^{-2} u.a. calculées par l'équation (2.10), aux hautes énergies, l'influence de la section efficace est déterminée par la décroissance exponentielle de la différence entre les potentiels $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Sigma_u^+$ [3]. Les coefficients ont été obtenus en effectuant un fit linéaire des sections tracées à l'échelle log-log dans la gamme d'énergie ci-dessus $1\mu\text{K}$, toutes les quantités sont exprimées en unités atomiques, nos résultats se trouvent dans bon accord avec la théorie, de la nature des courbes sont simplement monotones décroissantes avec l'augmentation de l'énergie de dispersion. La section efficace de transfert de charge varie en [14, 26]

$$\sigma_{\text{ch}} = (a \ln E - b)^2 ; \quad (2.11)$$

où $a = 1.77$ et $b = 27.5$ sont des constantes dépendant du système de collision à l'étude, ces deux paramètres sont comparables avec $a = 1,61$ et $b = 27,8$ de Zhang *et al.* [5]. A des énergies plus élevées, une relation linéaire entre la racine carrée de la section efficace de transfert de charge et le logarithme de l'énergie de collision. En utilisant les méthodes théoriques décrites ci-dessus, nos calculs pourraient sortir la section efficace de transfert de charge $\sigma_{\text{ch}} = 27.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ à une énergie $E = 0.1 \text{ eV}$ et $\sigma_{\text{ch}} = 21.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ à une energy $E = 1 \text{ eV}$ pour les mêmes énergies, le rapport d'analyse dans l'équation (2.11) conduit à des valeurs de $27.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ et $21.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Toutes ces données

concordent assez bien les valeurs $26 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ et $22 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ donnée dans [50]. De plus nous représentons sur la figure 2-7 (a) les résultats des sections de transfert de charge, où la linéarité de l'équation (2.11) est vérifiée, au-delà de l'énergie à 10^{-3} u.a. Comme souligné dans [3] pour le sodium, les sections sont dominées, ici aussi, au-dessous de 10^{-3} par la collision attractive $^2\Sigma_g^+$ variant en r^{-4} et les petites valeurs du moment cinétique. Figure 2-7 (a) montre la section efficace de transfert de charge σ_{ch} qui peut être estimée par la relation *classique* de Langevin

$$\sigma_L = \pi \sqrt{\frac{2\alpha_d}{E}}, \quad (2.12)$$

où le potentiel de polarisation dominante a été considéré [3]. Elle montre essentiellement que les résultats quantiques de σ_{ch} tombent sur une large gamme d'énergie, presque entièrement dans l'intervalle $[\frac{1}{4}\sigma_L, \sigma_L]$, néanmoins à l'énergie $1.70 \times 10^{-11} \text{ u.a.}$, correspondante la valeur calculée $\sigma_{\text{ch}} = 4.84 \times 10^7 a_0^2$ est nettement supérieur à la limite de Langevin.

En outre, les sections efficaces de transfert de charge pour les systèmes $^7\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$, $^6\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$, $^6\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$ et $^7\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$ sont affichés dans la figure 2-7 (b) et figs 2-8 (a), (b). On peut remarquer que l'effet isotopique est bien apparu pour l'énergie de collision $E \lesssim 10^{-5} \text{ u.a.}$. Et les deux espèces entrantes en collision exposent les résonances orbitales qui semblent se produire aux mêmes énergies. Tandis que, quand l'énergie augmente, les deux courbes semblent coïncider avec la forme (2.11). D'autres calculs, réalisés par Zhang *et al.* [5], ont rapporté les lignes de données illustrées dans les mêmes figures. L'accord entre les deux ensembles de résultats est satisfaisant, principalement pour $^7\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$, $^6\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$.

Enfin, les sections efficaces de transfert de charge calculées aux faibles énergies sont présentées et comparées avec les données de Sinha et Bradesley [51], Duman et Smirniev [52] dans la figure 2-9 (a). au-dessous de l'énergie $E = 10^{-2} \text{ u.a.}$, on observe des petites oscillations causées par l'interférence entre chaque paire de courbes de potentiel d'énergie g et u . La différence entre le déphasage pair "*gerade*" et impair "*ungerade*" pour les petites ondes partielles montre des variations importantes avec l'énergie dans la région du puits de potentiel, mais les courbes deviennent pratiquement linéaires au-delà de l'énergie 10^{-2} [53]. En outre, nos sections de transfert de charge à haute énergie données par Eq. (2.11) sont comparés dans la figure 2-9 (b) avec les mesures de Lorents *et al.* [54] qui a

Energie E (u.a.)	Sections efficaces de transfert de charge $\sigma_{\text{ch}} \times 10^6$				
	Li ⁺ +Li	⁷ Li ⁺ + ⁷ Li	⁶ Li ⁺ + ⁷ Li	⁶ Li ⁺ + ⁶ Li	⁷ Li ⁺ + ⁶ Li
1.06×10^{-12}	13.547	52.983	0.408	1.633	0.412
1.02×10^{-11}	14.705	20.470	4.418	1.236	5.167
1.09×10^{-10}	6.560	2.387	2.275	0.390	2.375
1.05×10^{-9}	0.995	0.970	0.261	0.644	0.268
1.01×10^{-8}	0.372	0.300	0.082	0.269	0.081
1.08×10^{-7}	0.140	0.113	0.044	0.063	0.048
1.04×10^{-6}	0.024	0.047	0.002	0.028	0.002
1.00×10^{-5}	0.005	0.009	0.009	0.011	0.009
1.08×10^{-4}	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
1.04×10^{-3}	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
1.00×10^{-3}	0.00087	0.00087	0.00088	0.00085	0.00086
1.00×10^{-2}	0.00088	0.00088	0.00088	0.00086	0.00088

TAB. 2.9 – Sections efficaces de transfert de charge en (u.a.) en fonction de l'énergie.

estimé l'erreur expérimentale autour de ± 8 % et avec les calculs théoriques de Firsov *et al* [55]. Le fit représenté dans la figure 2-9 (b) a été réalisé par ces auteurs avec l'équation. (2.11). Les résultats de la section efficace de transfert de charge sont listées dans le tableau 2.9 pour quelques valeurs de l'énergies.

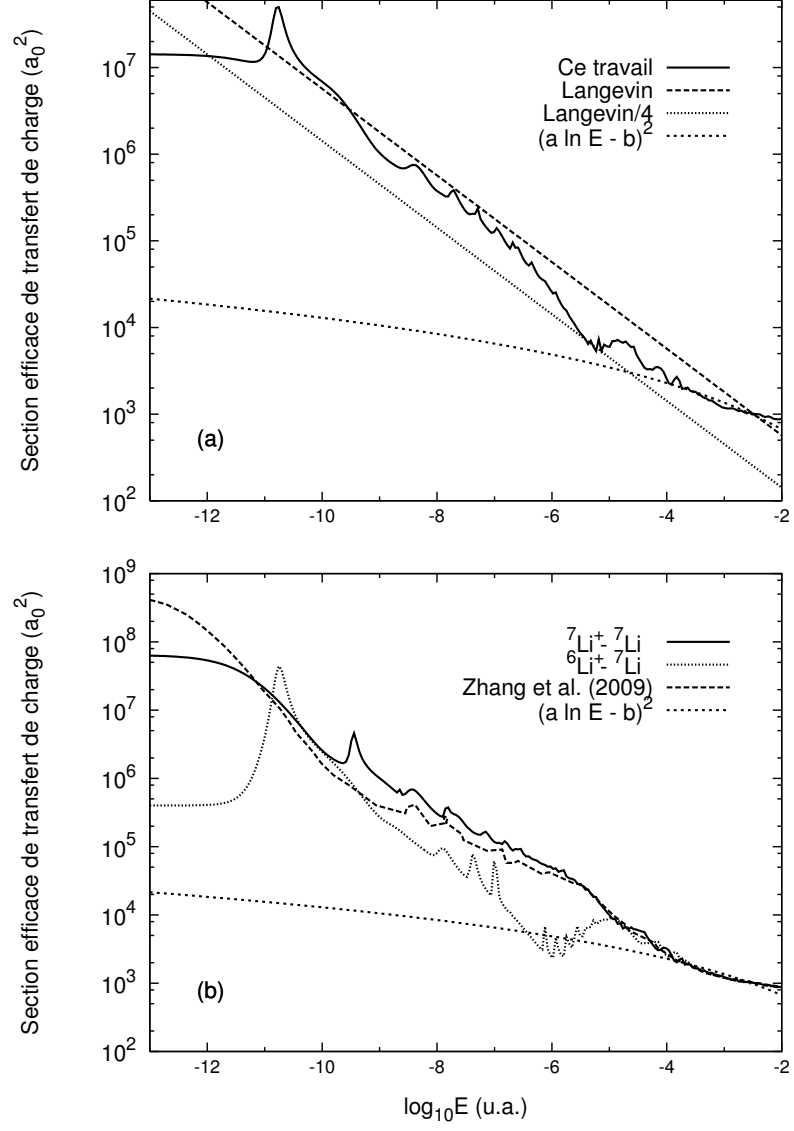


FIG. 2-7 – Sections efficaces de transfert de charge de Li_2^+ et de leur comportement avec l'énergie. La limite à des énergies plus élevées est donnée par Eq. (2.11). la section efficace classique de Langevin σ_L et $\frac{1}{4} \sigma_L$ sont présentés en (a). Les sections efficaces de transfert de charge sont données en (b) pour les deux isotopes du lithium et contrastent avec les données de ${}^7\text{Li}_2^+$ de Zhang *et al.* [5].

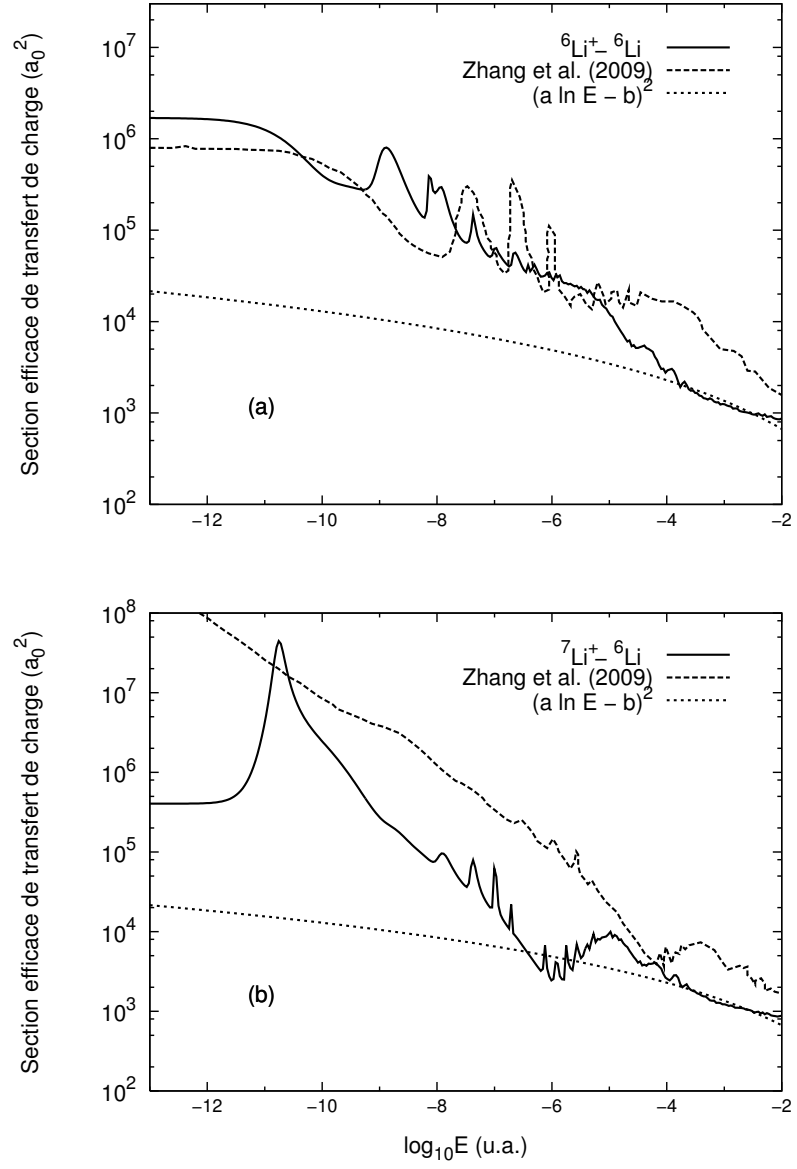


FIG. 2-8 – Les sections efficaces de transfert de charge sont données en (a) et (b) pour les deux isotopes de ${}^6\text{Li}_2^+$ et ${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$, comparées avec les résultats de Zhang *et al.* [5]

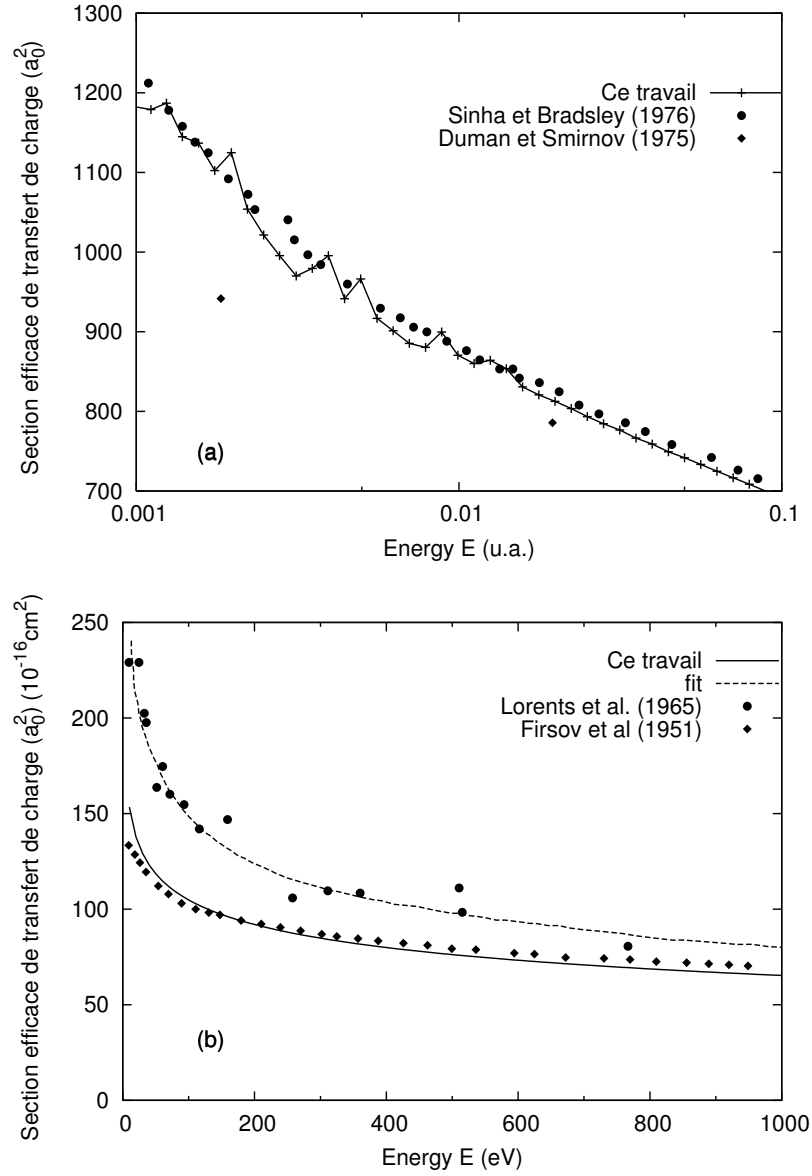


FIG. 2-9 – En (a), des sections efficaces de transfert de charge à basses énergies pour le standard Li_2^+ par rapport aux données de Sinha et Bradsley [51] et Duman et Smirnov [52]. En (b), les sections efficaces de transfert de charge à hautes énergies par rapport à des données expérimentales provenant par Lorents *et al.* [54]. Firsov *et al* [55]. Le fit montré en (b) est également de [54].

Chapitre 3

Propriétés thermophysiques

Le calcul des propriétés de transport dans les plasmas est essentielle mais, cependant difficile, car il contient, des gradients de concentration, de vitesse, de température ou de potentiel modifient considérablement le milieu par l'apparition d'un courant de particules, d'une pression, d'un flux de chaleur ou d'un courant électrique. En effet, la détermination de ses propriétés se base sur la résolution de l'équation de Boltzmann, traitée très brièvement dans l'annexe **C**, qui décrit la cinétiques d'un gaz, Chapman-Enskog [56, 57] ont proposé une méthode perturbative pour la détermination des fonctions de distribution f . L'application de cette méthode nécessite la connaissance des sections efficaces d'interaction suivante des espèces présentes. Après l'utilisation de plusieurs approximations dont une méthode de perturbation, les flux deviennent proportionnels aux dérivées premières de la densité, de la vitesse et de la température. Ces facteurs de proportionnalité correspondant aux coefficients de transport que sont la diffusion, mobilité, conductivité et la viscosité. Ces derniers peuvent varier suivant l'ordre d'approximation utilisée lors de la résolution de l'équation de Boltzmann mais également suivant le type de potentiels considérés pour calculer les intégrales de collision. Dans ce dernier chapitre, nous allons analyser théoriquement les propriétés thermo-physiques d'ions alcalins dans leur gaz. Nous calculons en particulier les coefficients de diffusion et de mobilité réduite et analyseront leurs comportements avec la température. Nous allons utiliser les déphasages $\eta(E)$ obtenus précédemment pour déterminer ses propriétés de transport. Les calculs de ses propriétés seront faits dans le domaine des basses énergies, avec et sans les effets de

symétrie, relativement à un gaz de lithium composé exclusivement de Li et l'isotopes ^6Li et ^7Li .

3.1 Méthode de Chapman Enskog

Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz dilués, la méthode de Chapman-Enskog pour la résolution de l'équation de Boltzmann exprime tous les coefficients de transport en fonction d'une série d'intégrales $\Omega(n, s)$, appelées *intégrales de collision* [56–58]. Ces intégrales manifestent explicitement la dynamique des collisions atomiques et/ou moléculaires et, par conséquent, la loi des forces intermoléculaires. Elles sont données par la formule

$$\Omega^{(n,s)}(T) = \frac{1}{(s+1)!(k_B T)^{s+2}} \int E^{s+1} \sigma^{(n)}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (3.1)$$

D'où T est la température du gaz et k_B la constante de Boltzmann. Les fonctions $\sigma^{(n)}(E)$ sont les sections efficaces de transport pour une énergie relative E , avec $n \geq 1$. Elles sont déterminées par

$$\sigma^n(E) = 2\pi \left[1 - \frac{(-1)^n + 1}{2(n+1)} \right]^{-1} \int_0^\pi (1 - \cos^n(\theta)) I(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (3.2)$$

où, comme nous l'avons vu précédemment, $I(\theta) = |f_{g,u}(\theta)|^2$ est la section efficace différentielle et $f_{g,u}(\theta)$ est l'amplitude de diffusion (1.84). En substituant la forme (1.84) de $f_{g,u}(\theta)$ dans Eq. (3.2), la section efficace de diffusion prend la forme [58]

$$\sigma_D = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_{l+1}^{g,u} - \eta_l^{g,u}); \quad (3.3)$$

et la section efficace de viscosité

$$\sigma_V = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)} \sin^2(\eta_{l+2}^{g,u} - \eta_l^{g,u}). \quad (3.4)$$

3.2 Diffusion

Selon la méthode de Chapman-Enskog [57], Le coefficient de diffusion D est déterminé pour les systèmes binaires qui considère des ions à faible densité de densité n_1 et de masse M_1 diffusant dans un gaz neutre de densité n_2 et masse M_2 par la relation [59]

$$D(T) = \frac{3k_B T}{16\mu (n_1 + n_2)} \frac{1 + \varepsilon_0}{\Omega^{(1,1)}(T)}. \quad (3.5)$$

rappelons que μ est la masse réduite, ε_0 est un facteur de correction, $\Omega^{(1,1)}(T)$ est l'intégrale de collision de diffusion, $k = \sqrt{2\mu E}$ est le nombre d'onde. Pour le cas $n_1 \ll n_2 = n$, le coefficient de diffusion devient

$$D(T) = \frac{3k_B T}{16\mu n} \frac{1 + \varepsilon_0}{\Omega^{(1,1)}(T)}. \quad (3.6)$$

où d'après Eq. (3.1)

$$\Omega^{(1,1)}(T) = \frac{1}{2(k_B T)^3} \int_0^\infty E^2 \sigma_D(E) \exp(-E/k_B T) dE. \quad (3.7)$$

et le facteur de correction ε_0 donné par Chapman et Cowling [56] s'écrit comme

$$\varepsilon_0 = \frac{5(A - 1)^2}{5 - 4B + 8C(M_2/M_1) + 6(M_2/M_1)^2} \quad (3.8)$$

où A , B et C sont les rapports

$$A = \frac{2\Omega^{(1,2)}}{5\Omega^{(1,1)}}; \quad (3.9)$$

$$B = \frac{5\Omega^{(1,2)} - \Omega^{(1,3)}}{5\Omega^{(1,1)}}; \quad (3.10)$$

$$C = \frac{\Omega^{(2,2)}}{5\Omega^{(1,1)}}. \quad (3.11)$$

Le coefficient de diffusion exprimé par les formules (3.5) et (3.6) est en fonction de la densité. Pour les calculs à une pression p donnée, il est de coutume d'utiliser la loi bien connue des gaz parfaits $p = nk_B T$. Nous nous intéressons ici à l'analyse du coefficient de diffusion d'un gaz de lithium Li, ^6Li et ^7Li dans le domaine des basses températures,

avec les effets de symétrie. Ce sont des effets purement quantiques qui se manifestent essentiellement aux basses températures.

3.2.1 Basses températures

Dans ce domaine de température, les effets quantiques deviennent importants. Ceci exige alors d'introduire dans les calculs les effets de symétrie qui sont dus à l'identité des atomes en collision et du spin de leurs noyaux, comme il a été décrit dans le premier chapitre. Mais au préalable, nous avons choisi d'effectuer les calculs sans considération de ces effets quantiques dans le but de montrer leur influence.

A. Effet de symétrie et de spin non inclus

On reprend ici les expressions de la section efficace de diffusion $\sigma_D(E)$ et la section efficace de viscosité $\sigma_V(E)$ et du coefficient de diffusion $D(T)$ comme les énoncent les équations (3.3), (3.4) et (3.5).

B. Effet de symétrie et de spin inclus

Dans le cas où les températures sont basses, il est convenable de considérer le spin nucléaire et l'effet de symétrie qui, en mécanique quantique, est dû à l'indiscernabilité des atomes entrant en collision dans le gaz [57]. Le point de départ est l'intégrale (3.2) dans laquelle nous insérons les expressions des amplitudes de diffusion (1.84) et (1.108). En utilisant la propriété des fonctions de Legendre $P_l[\cos(\pi - \theta)] = (-1)^l P_l(\cos \theta)$, L'atome et l'ion de lithium interagissent le long de deux états moléculaire $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Sigma_u^+$, le spin total électronique est donc nul. En tenant compte du spin nucléaire des atomes ^6Li et ^7Li ($s = 1$ pour ^6Li et $s = 3/2$ pour ^7Li). Dans le cas de la statistique de Bose-Einstein la section efficace de diffusion est donnée par [14]

$$\sigma_D = \frac{s+1}{2s+1} \sigma_D^+ + \frac{s}{2s+1} \sigma_D^-, \quad (3.12)$$

dans le cas de statistique de Fermi-Dirac la section efficace de diffusion est

$$\sigma_D = \frac{s}{2s+1}\sigma_D^+ + \frac{s+1}{2s+1}\sigma_D^- \quad (3.13)$$

où σ_D^+ , σ_D^- sont donnés par [60–62]

$$\sigma_D^+ = \frac{4\pi}{k^2} \left[\sum_{l=even}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_l^g - \eta_{l+1}^u) + \sum_{l=odd}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_l^u - \eta_{l+1}^g) \right], \quad (3.14)$$

et

$$\sigma_D^- = \frac{4\pi}{k^2} \left[\sum_{l=even}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_l^u - \eta_{l+1}^g) + \sum_{l=odd}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_l^g - \eta_{l+1}^u) \right]. \quad (3.15)$$

De la même manière que précédemment, la section efficace de viscosité dans le cas de Bose-Einstein est donnée par [60–62]

$$\sigma_V = \frac{s+1}{2s+1}Q_V^+ + \frac{s}{2s+1}Q_V^- \quad (3.16)$$

et dans le cas de statique de Fermi-Dirac

$$\sigma_V = \frac{s}{2s+1}Q_V^+ + \frac{s+1}{2s+1}Q_V^- \quad (3.17)$$

où

$$\sigma_V^+ = \frac{4\pi}{k^2} \left[\sum_{l=even}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \sin^2(\eta_{l+2}^g - \eta_l^g) + \sum_{l=odd}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \sin^2(\eta_{l+2}^u - \eta_l^u) \right], \quad (3.18)$$

et

$$\sigma_V^- = \frac{4\pi}{k^2} \left[\sum_{l=even}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \sin^2(\eta_{l+2}^u - \eta_l^u) + \sum_{l=odd}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \sin^2(\eta_{l+2}^g - \eta_l^g) \right]. \quad (3.19)$$

3.2.2 Dépendance avec la température

Dans le but de déterminer la loi de variation de D avec T , nous calculons pour cela la dérivée logarithmique $d(\log_{10} D)/d(\log_{10} T)$. Pour une densité constante n du gaz, ceci

peut être accompli analytiquement à partir des équations (3.6) et (3.7) pour obtenir [63]

$$\frac{d(\log_{10} D)}{d(\log_{10} T)} = \frac{7}{2} - \frac{\int_0^\infty \beta E \chi(E, T) dE}{\int_0^\infty E \chi(E, T) dE}, \quad (3.20)$$

où $\chi(E, T)$ est une fonction de la section efficace de diffusion moyenne $\sigma_D(E)$ définie par

$$\chi(E, T) = E^2 \sigma_D(E) \exp(-\beta E). \quad (3.21)$$

Résultat

Les résultats obtenus sur les sections efficaces de diffusion sont affichés sur la figure 3-1 (a) (b) (c). Le premier graphique représente la variation de σ_D avec l'énergie pour le lithium standard. Comme prévu dans [14, 65], les calculs montrent que les sections efficaces de diffusion sont deux fois au maximum grandes que les sections efficaces de transfert de charge, c'est-à-dire $\sigma_D(E) \approx 2\sigma_{\text{ch}}(E)$. D'autre part, les figures. 3-1 (b) et (c) illustrent le comportement de σ_D pour les cas ${}^7\text{Li}^+$ diffusant dans ${}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}^+$ dans ${}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}^+$ diffusant dans ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}^+$ dans ${}^6\text{Li}$. L'effet isotopique est perceptible pour les énergies de moins de 10^{-7} . Nos valeurs de σ_D sont illustrées dans le tableau 3.1.

Maintenant, sachant les variations de σ_D avec l'énergie E , et en l'introduisant dans la formule (3.1) de l'intégrale de diffusion $\Omega(1, 1)$, il est simple de faire le calcul du coefficient de diffusion D pour les types de système $\text{Li}^+ - \text{Li}$, ${}^7\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ à la densité de Loschmidt $n_0 \simeq 2.69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ et à la pression $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$. nous présentons dans le tableau 3.2 nos valeurs de diffusion $D(T)$ à certaines températures pour tous les cas traités dans ce travail. Nos valeurs sont comparées dans le système ${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ en particulier avec celles obtenues par smirnov [20]. À titre d'exemple, nous avons trouvé à $T = 300 \text{ K}$ la valeur de $D(T) = 0.027 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ qui est similaire à la valeur $0.027 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ de [20] et à $T = 800 \text{ K}$ nous avons trouvé la valeur de $D(T) = 0.051 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ qui est près de la valeur $0.051 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ de [20], aussi nos résultats de facteur de correction ε_0 sont présentés dans le tableau 3.3, et s'affiche en fonction de la température dans la figure. 3-2 (a). Il ressort de ce graphique que, mis à part quelques oscillations observées entre 1 K et 500 K autour $\varepsilon_0 \sim 7.5 \times 10^{-2}$, le facteur de correction augmente considérablement au-delà de 500 K, nous avons en outre représenté sur la figure 3-2 (b) nos résultats du calcul de $D(T)$

sans et avec les effets de symétrie et de spin aux températures allant de $T = 1$ K jusqu'à $T = 3000$ K.

Nous avons par ailleurs tenté de trouver la loi de variation du coefficient de diffusion D avec la température T . Pour cela, nous avons fait un lissage des données de D relatives à la densité n_0 dans le domaine $10 \leq T \leq 1000$ K avec la fonction

$$D \sim c.T^d. \quad (3.22)$$

où c et d sont deux constantes. Dans ce cas, nous pouvons nous attendre à ce que la relation

$$d \cong \frac{d(\log_{10} D)}{d(\log_{10} T)} \quad (3.23)$$

soit vérifiée.

Le fitting que nous avons effectué sur les données du Li, ^6Li , ^7Li a généré les constantes, en unités **S.I.**, $c \simeq (2.69 \times 10^{-9})$ et $d \simeq 1,26$ pour Li^+-Li , $c \simeq (4.99 \times 10^{-9})$ et $d \simeq 1.09$ pour $^7\text{Li}^+-^7\text{Li}$, $c \simeq (2.73 \times 10^{-9})$ et $d \simeq 1,29$ pour $^6\text{Li}^+-^7\text{Li}$, $c \simeq (7.01 \times 10^{-9})$ et $d \simeq 1.04$ pour $^6\text{Li}^+-^6\text{Li}$, et $c \simeq (2.83 \times 10^{-9})$ et $d \simeq 1.29$ pour $^7\text{Li}^+-^6\text{Li}$. les deux paramètres c et d , sont donnés dans le tableau 3.4 comparés avec la dérivée logarithmique $d(\log_{10} D)/d(\log_{10} T)$ de système standard Li^+-Li . la figure 3-3 montre le résultat de ce lissage pour le système Li^+-Li . L'accord entre les valeurs de l'exposant d et la dérivée logarithmique de D est satisfaisant à $T \leq 500$ K. L'allure de la courbe représentant la dérivée (3.20) est tracée sur la figure 3-4 pour le domaine étendu de température $0.01 \leq T \leq 3000$ K. On peut remarquer que, pour $T \leq 100$ K, la dérivées logarithmiques correspondante au système précédent est approximativement constante et la courbe tend vers une limite (~ 1.03).

3.3 Mobilité réduite

La mobilité réduite K_0 caractérise le déplacement du nuage des ions sous l'action du champ électrique réduit E/N , il s'agit du phénomène de dérive des ions. Lors des simulations, la mobilité réduite se calcule aisément à partir de la vitesse de dérive $v_{\text{dér}}$

Energie E (u.a.)	Sections efficaces de diffusion $\sigma_D(E) \times 10^6$				
	Li ⁺ - Li	⁷ Li ⁺ - ⁷ Li	⁶ Li ⁺ - ⁷ Li	⁶ Li ⁺ - ⁶ Li	⁷ Li ⁺ - ⁶ Li
1.06×10^{-12}	42.387	52.811	1.608	2.463	1.608
1.95×10^{-11}	45.016	27.980	12.863	1.733	14.608
1.88×10^{-10}	7.549	8.101	3.884	0.675	3.969
1.05×10^{-9}	1.416	2.334	2.838	2.791	2.882
1.01×10^{-8}	0.672	0.752	0.694	0.371	0.683
1.08×10^{-7}	0.195	0.208	0.220	0.220	0.222
1.04×10^{-6}	0.062	0.071	0.095	0.065	0.060
1.00×10^{-5}	0.019	0.023	0.019	0.025	0.017
1.08×10^{-4}	0.005	0.006	0.005	0.006	0.005
1.04×10^{-3}	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
1.00×10^{-2}	0.0006	0.0001	0.0006	0.0001	0.0006

TAB. 3.1 – Section efficace de diffusion en (u.a.) en fonction de l'énergie.

Température T (K)	Coefficient de diffusion D (cm ² s ⁻¹)				
	Li ⁺ - Li	⁷ Li ⁺ - ⁷ Li	⁶ Li ⁺ - ⁷ Li	⁶ Li ⁺ - ⁶ Li	⁷ Li ⁺ - ⁶ Li
1	1.44[−4]	1.19[−4]	1.45[−4]	1.21[−4]	1.51[−4]
50	8.01[−3]	6.40[−3]	8.14[−3]	6.35[−3]	8.39[−3]
100	1.69[−2]	1.19[−2]	1.72[−2]	1.18[−2]	1.77[−2]
200	3.37[−2]	2.04[−2]	3.43[−2]	2.03[−2]	3.53[−2]
300	4.90[−2]	2.71[−2]	4.67[−2]	2.72[−2]	5.12[−2]
400	6.41[−2]	3.35[−2]	6.52[−2]	3.36[−2]	6.69[−2]
500	8.07[−2]	4.08[−2]	8.21[−2]	4.05[−2]	8.40[−2]
600	1.00[−1]	4.94[−2]	1.01[−1]	4.87[−2]	1.03[−1]
700	1.23[−1]	5.98[−2]	1.25[−1]	5.86[−2]	1.27[−1]
800	1.50[−1]	7.23[−2]	1.53[−1]	7.052[−2]	1.55[−1]
900	1.82[−1]	8.71[−2]	1.86[−1]	7.05[−2]	1.87[−1]
1000	2.20[−1]	1.04[−1]	2.24[−1]	1.00[−2]	2.26[−1]
1500	5.13[−1]	2.38[−1]	5.22[−1]	2.27[−1]	5.20[−1]
2000	1.03	4.75[−1]	1.05	4.50[−1]	1.04
2500	1.86	8.55[−1]	1.90	0.80	1.87
3000	3.10	1.41	3.16	1.33	3.11

TAB. 3.2 – Coefficient de diffusion $D(T)$ avec et sans les effets de symétrie et de spin inclus.

Température T (K)	Facteur de correction ε_0				
	$\text{Li}^+ - \text{Li}$	${}^7\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$	${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$
1	0.083	0.081	0.066	0.070	0.103
50	0.093	0.082	0.075	0.079	0.115
100	0.097	0.072	0.078	0.070	0.120
200	0.090	0.056	0.072	0.058	0.110
300	0.083	0.050	0.066	0.052	0.101
400	0.081	0.051	0.064	0.051	0.099
500	0.085	0.058	0.067	0.056	0.103
600	0.093	0.070	0.074	0.067	0.113
700	0.105	0.085	0.083	0.081	0.128
800	0.119	0.102	0.094	0.098	0.144
900	0.134	0.120	0.106	0.115	0.162
1000	0.148	0.137	0.118	0.132	0.180
1500	0.213	0.211	0.170	0.207	0.259
2000	0.260	0.262	0.209	0.258	0.314
2500	0.293	0.296	0.237	0.293	0.353
3000	0.317	0.321	0.257	0.318	0.380

TAB. 3.3 – Facteur de correction ε_0 .

Paramètres	c ($\times 10^{-9}$)	d	$\frac{(d \log_{10} D)}{(d \log_{10} T)}$
Li-Li ⁺	2.69	1.26	1.03

TAB. 3.4 – paramètres de lissage du coefficient de diffusion D à haute température T .

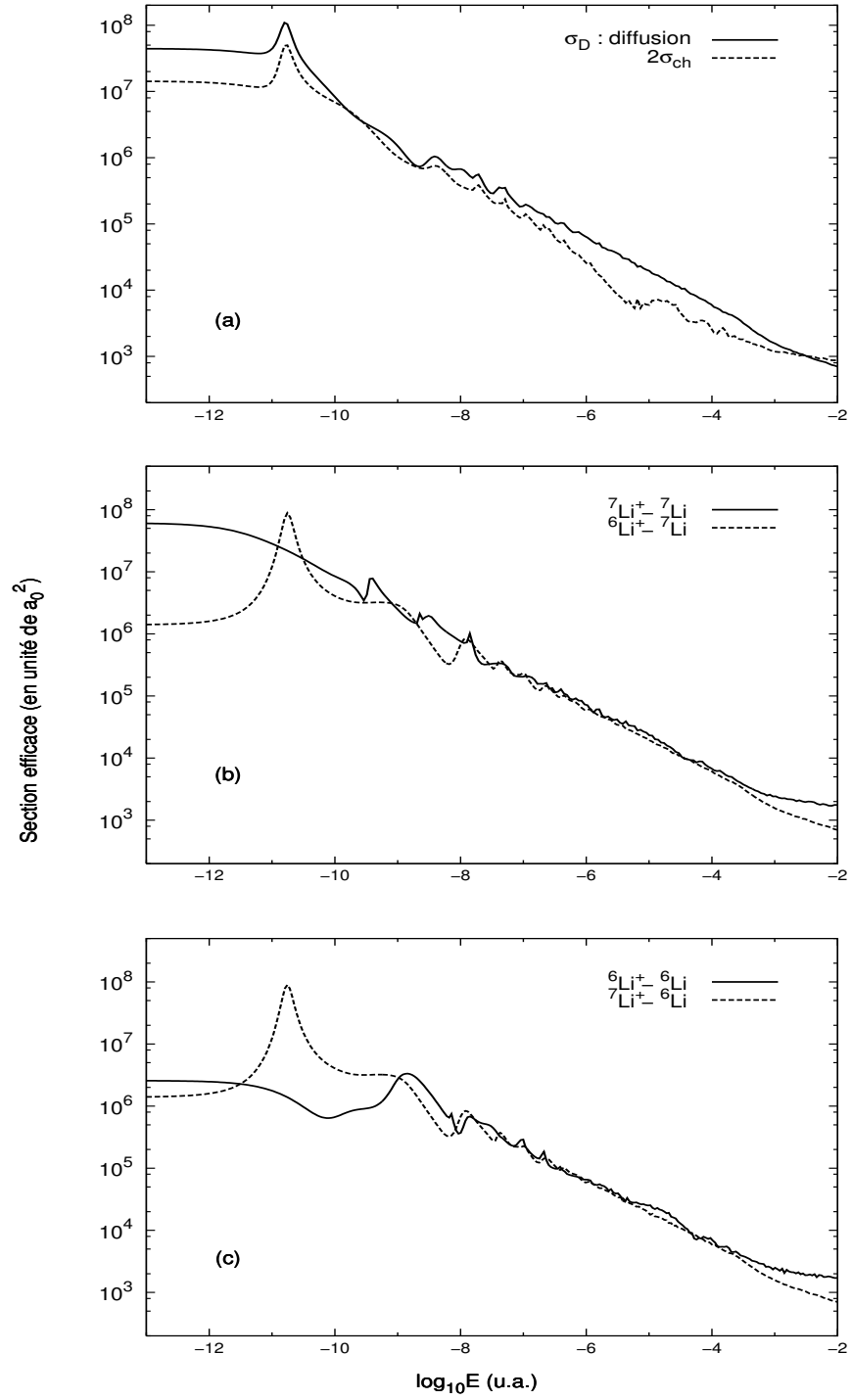


FIG. 3-1 – Des sections de diffusion variant avec l'énergie. Ils sont en (a) par rapport à σ_{ch} et déterminés pour les deux isotopes du lithium dans (b) et (c).

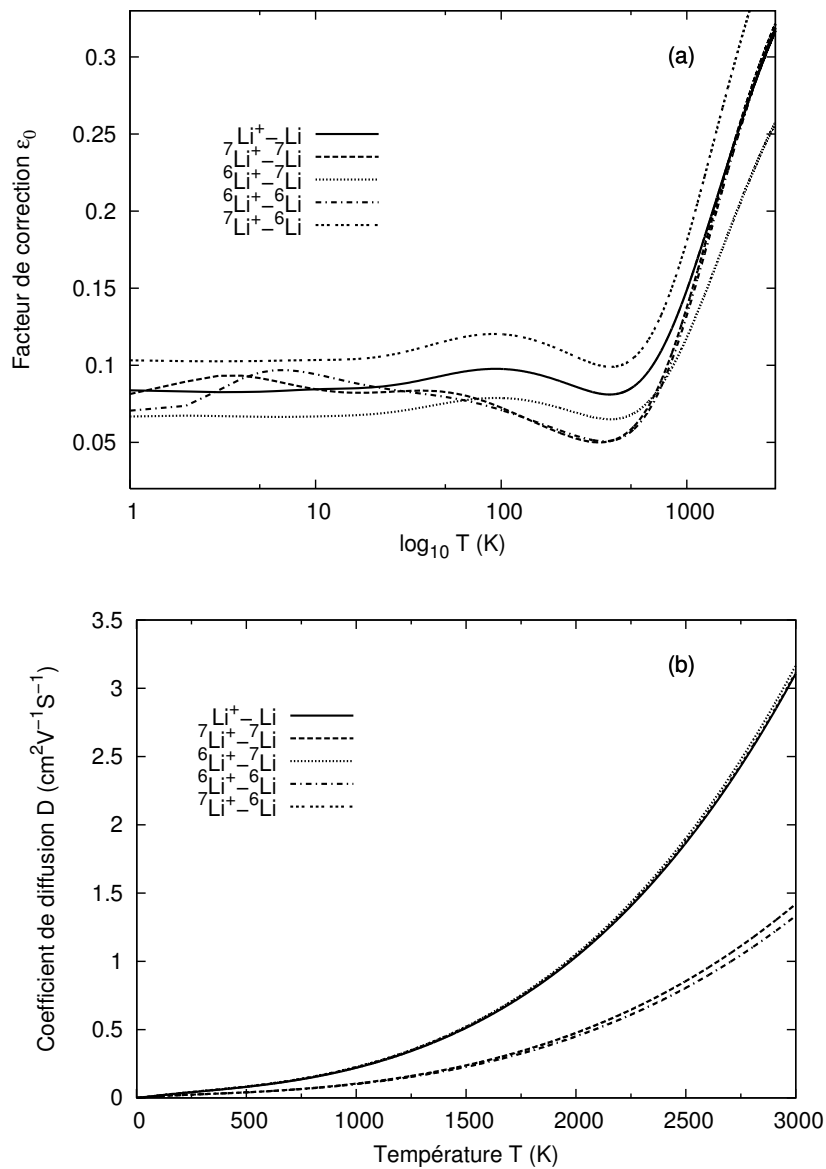


FIG. 3-2 – Le facteur de correction ε_0 , en (a), et la Diffusion D , en (b), variant avec la température. Les courbes sont données pour tous les cas isotopiques traités dans ce travail.

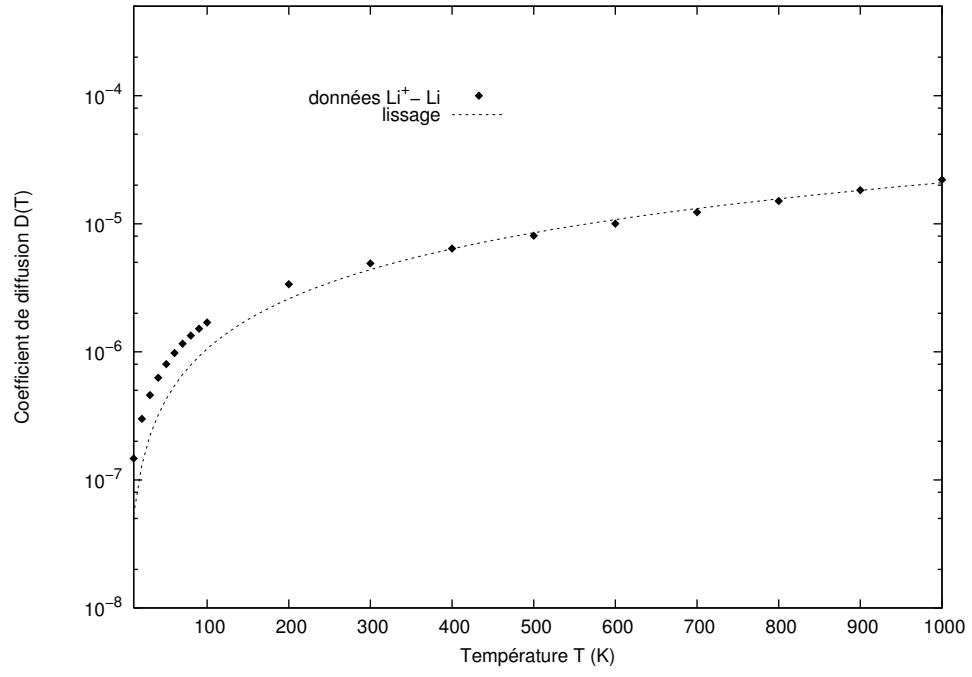


FIG. 3-3 – Lissage des données du coefficient de diffusion de Li_2^+ .

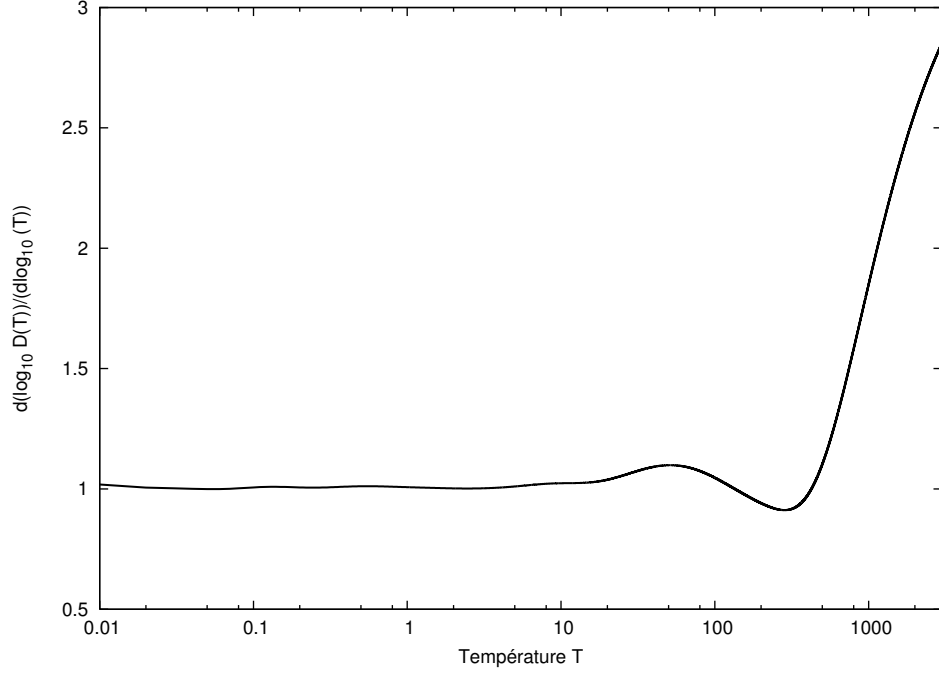


FIG. 3-4 – Variation du coefficient de diffusion $D(T)$ avec la température T pour le standart Li_2^+ .

3.3.1 Vitesse de dérive

Le mouvement des particules chargées est une combinaison d'activité thermique aléatoire et de la dérive régulière imposée par les champs électriques. L'équilibre des forces implique l'effet du champ électrique ($-eE$) sur les électrons et le changement de quantité de mouvement de la particule (mv), où il est supposé que la quantité de mouvement d'électron est transféré au gaz par des collisions qui ont lieu avec une fréquence ν . Dans ce modèle on suppose que le libre parcours moyen entre les collisions doit être beaucoup plus petit que la taille de n'importe quelle région de l'espace, $\lambda \ll d$ (dans Ar : $\lambda \sim 1/3$ mm à 1 torr). La vitesse de dérive est alors liée au champ électrique par la mobilité, K :

$$v_{dérive} = \left(\frac{e}{m\nu} \right) E = KE \quad (3.24)$$

En général la mobilité diminue quand la pression du gaz augmente. Strictement c'est une fonction d'énergie d'électron mais les modèles simples la traitent en tant que constante. La théorie cinétique lie la diffusion à la mobilité par la relation d'Einstein [14, 26]

$$K = \frac{eD}{k_B T} \quad (3.25)$$

où e est la charge de l'ion, k_B est la constante de Boltzman, T est la température absolue en kelvin, la mobilité d'une espèce ionique donnée dans un gaz donnée est inversement proportionnel à la densité en nombre des molécules mais relativement insensible à de petits changements (quelques kelvins) dans la température du gaz, si le nombre de densité est maintenant constante. Aisément à partir de la vitesse de dérive v_{dir} , on obtient la mobilité réduite K_0 comme [64]

$$K_0 = N_s^{-1} \frac{v_{dr}}{\left(\frac{E}{N} \right)} \quad (3.26)$$

avec $N_s = n_0 = 2,69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ le nombre de densité standard de gaz et N le nombre de densité de gaz. Dans le cadre de cette théorie, la mobilité à faible champ et notamment à champ nul, est due aux interactions attractives entre l'ion et l'atome du

système considéré. La mobilité réduite se calcule comme [65]

$$K_0 = \frac{p}{760} \frac{273.15}{T} K \quad (3.27)$$

est $p = 101,325$ kPa la pression du gaz utilisé par exemple dans ce système.

Dans un champ nul et température zéro la mobilité ici s'appelle mobilité de polarisation qui dépend de la polarisabilité α_d et la masse réduite μ [65]

$$K_{\text{pol}} = \frac{13.853}{\sqrt{\mu \alpha_d}}. \quad (3.28)$$

avec μ étant en unités de masse atomique, α_d en $\text{\AA}^3$, and K_{pol} en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.3.2 Dépendance avec la température

Nous avons exploité nos données de coefficients de mobilité réduite K_0 pour déterminer leur loi de variation avec la température T . Nous avons à cet effet utilisé la fonction

$$\frac{d(\log_{10} K_0)}{d(\log_{10} T)} = \frac{3}{2} - \frac{\int_0^\infty \beta E \chi(E, T) dE}{\int_0^\infty E \chi(E, T) dE}. \quad (3.29)$$

3.3.3 Résultats

Dans ce domaine de température, pris ici compris entre $1 \leq T \leq 3000$ K, nous avons utilisé le coefficient de diffusion calculé précédemment pour déterminer la mobilité réduite des systèmes $\text{Li}^+ - \text{Li}$, ${}^7\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$. La figure 3-5 illustre les variations de K_0 avec la température à pression de gaz $P = 760$ torr. Nous voyons dans cette figure qu' à basses températures les mobilités réduites tendent à des valeurs 1.675 pour $\text{Li}^+ - \text{Li}$, 1.384 pour ${}^7\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$, 1.583 pour ${}^6\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$, 1.372 pour ${}^6\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ et 2.063 pour ${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Ils gardent à peu près constant ces valeurs jusqu'à ce que la température atteigne $T \sim 100$ K, au-delà duquel K_0 commence son augmentation.

Nos valeurs de la mobilité réduite sont présentées dans le tableau 3.5 à $p = 101.325$ kPa. Par ailleurs le calcul de la dérivé logarithmique $d(\log_{10} K_0) / d(\log_{10} T)$ est tracée sur la figure 3-6, pour la gamme étendue $0.01 \leq T \leq 3000$ K. On peut remarquer que,

Température T (K)	Mobilité réduite K_0 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)				
	$\text{Li}^+ - \text{Li}$	$^7\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$	$^6\text{Li}^+ - ^7\text{Li}$	$^6\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$	$^7\text{Li}^+ - ^6\text{Li}$
1	1.674	1.384	1.689	1.405	1.761
50	1.859	1.485	1.889	1.473	1.948
100	1.967	1.390	2.002	1.372	2.063
200	1.957	1.183	1.993	1.183	2.051
300	1.895	1.049	1.930	1.053	1.983
400	1.860	0.974	1.892	0.974	1.942
500	1.873	0.947	1.907	0.941	1.949
600	1.935	0.956	1.970	0.943	2.007
700	2.040	0.992	2.078	0.972	2.109
800	2.183	1.049	2.223	1.022	2.249
900	2.357	1.123	2.401	1.089	2.422
1000	2.561	1.212	2.609	1.171	2.624
1500	3.968	1.843	4.043	1.757	4.028
2000	5.996	2.761	6.110	2.613	6.053
2500	8.666	3.972	8.837	3.741	8.716
3000	12.02	5.492	12.249	5.157	12.06

TAB. 3.5 – Variation de la mobilité réduite $K_0(T)$ avec la température (T) à $p = (101.325 \text{ kPa})$.

pour $T \leq 100$ K la dérivé logarithmique est à peu près constante.

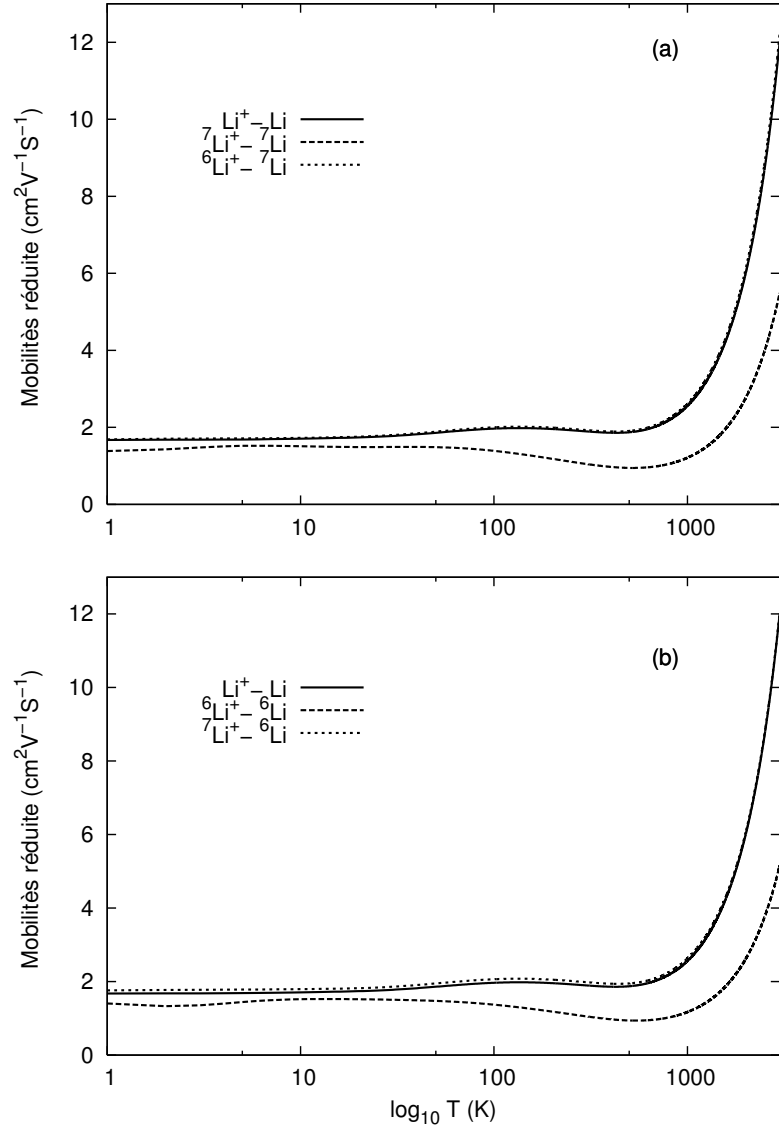


FIG. 3-5 – La mobilité réduite K_0 , en (a), les courbes présentent les systèmes Li_2^+ , ${}^7\text{Li}_2^+$ et ${}^6\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}$, en (b), les systèmes Li_2^+ , ${}^6\text{Li}_2^+$ et ${}^7\text{Li}^+ - {}^6\text{Li}$.

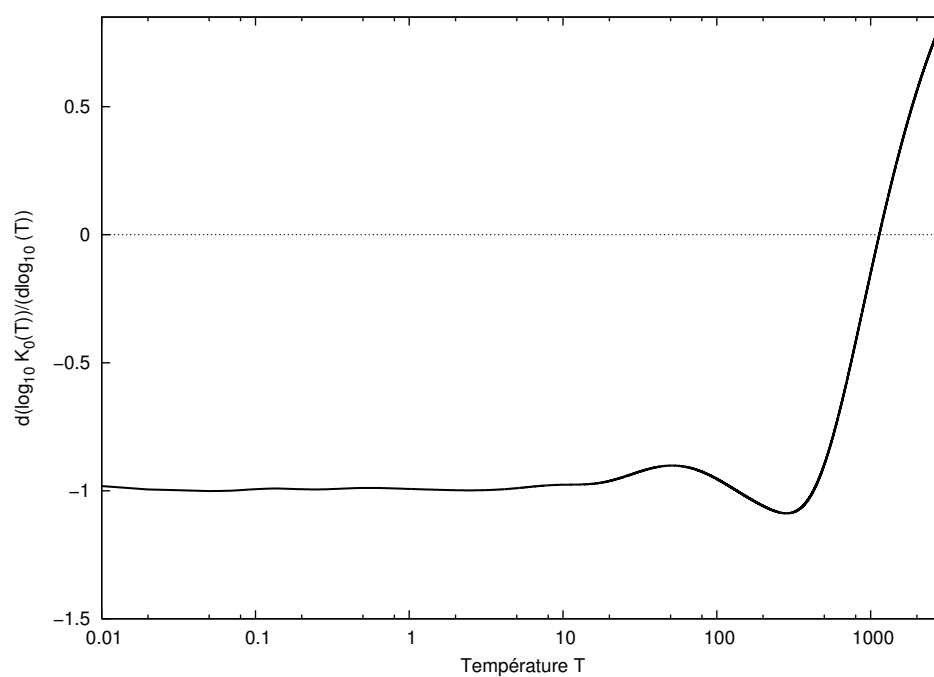


FIG. 3-6 – Variation du la mobilité K_0 avec la température T pour le standart Li_2^+ .

Conclusion

Notre travail a porté sur l'étude quantique des collisions entre les atomes et les ions où a été développé le cas de la collision des ions alcalins dans leurs gaz. Après un bref exposé de la théorie quantique des collisions, nous avons, dans une première étape, construit les courbes d'énergie potentielle dans les états $^2\Sigma_g^+$ et Σ_u^+ qui sont liés à la polarisabilité α_d de l'atome neutre, ces potentiels sont utilisés dans la résolution numérique de l'équation d'onde radiale et, par suite, déterminer numériquement, pour toute énergie E et tout moment cinétique orbital l , les déphasages qui permettent d'exprimer les diverses sections efficaces thermo-physiques spectroscopiques. Nous avons aussi traité les variations des sections efficaces élastiques et les sections de transfert de charge à basse énergie dans le cas quantique et semi-classique.

Dans une seconde étape, nous avons utilisé ces déphasages pour déterminer quantiquement les coefficients de transport, dans le cadre du modèle développé par Chapman et Enskog pour des gaz suffisamment dilués, nous avons examiné en détail les propriétés de diffusion et la mobilité réduite du lithium Li, dans une première étape, nous avons négligé les effets de symétrie et de spin dû à l'identité des atomes en collision. Nous avons dans ce cadre déterminé les variations du coefficient de diffusion $D(T)$ avec la température. Nous avons ensuite inclus dans le modèle les effets de symétrie et les spins nucléaires, en prenant comme amplitude de diffusion non pas $f_{g,u}(\theta)$ mais $f_{g,u}(\theta) \pm f_{g,u}(\pi - \theta)$, selon que les états électroniques sont symétriques (+) ou antisymétriques (-). Les calculs montrent que les résultats de $D(T)$ sont plus faibles que ceux trouvés dans les mêmes conditions, effets de symétrie exclus. Nous avons de plus analysé la loi dépendante de D avec la température et établi que dans le domaine des hautes températures (200 K et plus) le coefficient de diffusion peut être reproduit par la formule analytique $D = cT^d$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

où c et d sont deux constantes. Nous avons par suite utilisé le coefficient de diffusion pour calculer la mobilité réduite dans une large gamme de température 1 K à 3000 K, à basse température la mobilité réduite est presque constante, l'augmentation de la température donne la croissance dans les valeurs de la mobilité réduite.

Annexe A

Unité atomique

Les unités atomiques de normalisation tendent vers 1, la charge e , la masse d'électron m_e , la constante de Planck $\hbar$ le rayon de Bohr, a_0 et l'énergie d' Hartree, H (deux fois la grandeur de l'énergie hydrogène de l'état fondamental, $2 \times 13,6 \text{ eV}$ ou $4,359 \times 10^{-18} \text{ J}$). Ce qui équivaut à la mise en

$$\begin{aligned} e &= 1 \\ m_e &= 1 \\ a_0 &= \frac{\hbar}{m_e c \alpha} (\text{SI}) = \frac{1}{c \alpha} = 1 \\ H &= \frac{m_e (e^2 / 4\pi\epsilon_0)^2}{\hbar} (\text{SI}) = m_e (\alpha c)^2 (\text{SI}) = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} = 1 \end{aligned}$$

La constante de structure fine, α est $e^2 / 4\pi\epsilon_0 \hbar c = 1 / (137,0606\dots)$. Il est sans dimension et la plus fondamentale constante dans la physique atomique indépendante des unités. De l'équation ci-dessus, nous pouvons définir $c = 1/\alpha$. Dans les unités SI, $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$. Puis

$$\mu_0 = \frac{1}{c^2 \epsilon_0} = 4\pi\alpha^2$$

Noter que nous avons utilisé la conversion des unités atomiques déjà. maintenant, nous arrivons à résumer la conversion d'unités SI pour les unités Gaussienne-atomique dans le tableau A.1 parfois, nous aimerons garder une certaine quantité autour malgré le

Quantité à être remplacé	remplacé par
e	1
m_e	1
$\hbar$	1
c	$\frac{1}{\alpha}$
$4\pi\epsilon_0$	1
μ_0	$4\pi\alpha^2$

TAB. A.1 – Conversion des unités atomiques SI en unités Gaussian.

fait qu'ils sont, en unités Gaussienne-atomique, égaux à 1. Par exemple, nous écrivons le potentiel de polarisation à

$$U_r = -\frac{\alpha(\text{polarisabilité})e^2}{2r^4},$$

au lieu de

$$U_r = -\frac{\alpha(\text{polarisabilité})}{2r^4}$$

just pour gardait le mesurage des e évidents

Une fois que nous avons fini de commutation de la quantité donnée dans le tableau A.1, chaque quantité doit être convenablement exprimées en unités atomiques. La polarisabilité atomique est une quantité pertinente pour notre discussion de la collision froide. Il est utile de résumer rapidement la conversion entre les unités atomiques et les unités **SI**. Unité atomique pour polarisabilité est exprimée dans l'unité de a_0^3 . pour reconvertir en unités **SI**, utiliser l'expression

$$\alpha(\text{polarisabilité en SI}) = \alpha(\text{polarisabilité en u.a.}) \times 1,647 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m} / \text{N}.$$

Annexe B

Le moment cinétique et les harmoniques sphériques

L'opération de moment cinétique orbital est définie comme

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (\text{B.1})$$

où $\vec{r}$ est l'opération de position et $\vec{p}$ est l'opérateur de moment linéaire. Avec $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, il peut être facilement démontré que, dans le système de coordonnées sphériques,

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

où θ et ϕ sont définis de manière habituelle. Nous pouvons également vérifier les règles de commutation entre différents moments cinétiques,

$$[L_i, L_j] = i\epsilon_{ijk} L_k \quad (\text{B.3})$$

où ϵ_{ijk} est le tenseur de Levi-Civita.

Lorsque va spécifier la fonction d'onde en trois dimensions, il est utile de définir les

harmoniques sphériques, $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, par les suivants

$$L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (\text{B.4})$$

$$L_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = m Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (\text{B.5})$$

où l est le moment angulaire orbital et m est le moment magnétique. L'expression générale pour les harmoniques sphériques sont

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta), \quad (\text{B.6})$$

où $\epsilon = (-1)^m$ pour $m \geq 0$ et $\epsilon = 1$ pour $m \leq 0$ et $P_l^m(x)$ est la fonction de Legendre associée, définie par

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x), \quad (\text{B.7})$$

et $P_l(x)$ sont les polynômes de Legendre définies par

$$xP_l(x) = \frac{1}{(2l+1)} [(l+1)P_{l+1}(x) + lP_{l-1}(x)] \quad (\text{B.8})$$

avec $P_0(x) = 1$ et $P_1(x) = x$.

Annexe C

Equation de Boltzmann

Les processus de transport dans un gaz quelconque sont basés sur l'*équation de transport de Boltzmann*. Cette annexe expose d'une manière concise ce qui doit être connu sur cette équation.

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' i ème espèce est objet d'une force externe $\mathbf{F}_i$, le nombre total d'atomes dn_i dans le volume élémentaire $d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i$ est par définition

$$dn_i = f_i(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i. \quad (\text{C.1})$$

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 [57], solution de l'équation intégral-différentielle

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i} f_i + \mathbf{F}_i \nabla_{\mathbf{p}_i} f_i = 2\pi \sum_j \iint v_{ij} (f'_i f'_j - f_i f_j) b db d\mathbf{p}_j, \quad (\text{C.2})$$

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

$$v_{ij} = v_{ji} = \left| \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} - \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \right|. \quad (\text{C.3})$$

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 (C.2) portent le nom d'*intégrales de collision*.

Cette équation (C.2) constitue la base de discussion des propriétés de transport des gaz dilués. Plus de discussions détaillées et élaborées de cette équation sont exposées dans des livres spécialisés, tels que dans les deux références [57] et [66].

Bibliographie

- [1] B. Held, Physique des plasmas froid, Masson Paris (1994).
- [2] J.B. Hasted, *Physics of Atomic Collisions*, (American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, 1972).
- [3] R. Côté and A. Dalgarno, Phys. Rev. A : At., Mol., Opt. Phys., **62**, 012709 (2000).
- [4] E. Bodo, P. Zhang, and A. Dalgarno, New J. Phys. **10**, 033024 (2008).
- [5] P. Zhang, E. Bodo, and A. Dalgarno, *Near resonance charge exchange in ion-atom collisions of lithium isotopes*, J. Phys. Chem. **113**, 15085 (2009).
- [6] J. Weiner, *Cold and Ultracold Collisions in Quantum Microscopic and Mesoscopic Systems*, (Cambridge University Press, New York, 2003).
- [7] P.S. Krstić and D.R. Schultz, At. Plasma-Mater. Interaction Data Fusion **8**, 1 (1998).
- [8] P.S. Krstić and D.R. Schultz, Phys. Plasmas **16**, 053503 (2009).
- [9] L.A. Viehland and D.E. Goeringer, J. Phys. B : At., Mol. Opt. Phys. **38**, 3987 (2005).
- [10] C.L. Wilkins and S. Trimpin, *Ion Mobility Spectrometry*, (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010).
- [11] Thaned Pruttivarasin, *Study of Low Energy ytterbium Atom-Ion charge Transfer Collision Using a surface-Electrode Trap*, June (2008).
- [12] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, (2002).
- [13] P. Langevin. *Annales de chimie et de physique*, series 8, **5** 245-288, (1905).

- [14] A. Dalgarno, M. R. C. McDowell, and A. Williams. Philos. Trans. R; Soc. London, Ser. A **250**, 411, (1958).
- [15] D. Rapp and W. E. Francis. J. Chem. Phys. **37**,11, (1962).
- [16] N.F. Mott and H.S.W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, (Oxford University Press, Oxford, 1987).
- [17] T.C. Scott, M. Aubert-Frécon and J. Grotendorst, *New Approach for the Electronic Energies of the Hydrogen Molecular Ion*, Chem. Phys. vol. 324, (2006).
- [18] B. H. Bransden and M. R. C. McDowell, *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions* (Clarendon Press, Oxford, 1992).
- [19] B.H. Bransden and C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, (Longman, London, 1986).
- [20] M. Smirnov, *Asymptotic theory of charge exchange and mobility processes for atomic ions*, in Reviews of Plasma Physics, V.D. Shafranov, Ed., Vol. **23** (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003).
- [21] D. Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. Prentice hall, (1995).
- [22] E.W. McDaniel, *Collision Phenomena in Ionized Gases*, 1sted. ~Wiley, New York, 1964!.
- [23] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory, (Pergamon Press, Oxford, 1981).
- [24] M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Publications, Inc., New York, 1972)
- [25] D. Blokhintsev, *Principes de mécanique quantique*, (traduction française, Edition Mir, Moscou, 1981).
- [26] E.A. Mason and E.W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, (Wiley and Sons, Inc., New York, 1988).

- [27] Tony c Scott et al . j. Phys. B : At. Mol. Opt.Phys. **37** (2004) 4451-4469.
- [28] M. Marinescu and A. Dalgarno, Z. Phys. D **36**, 239 (1996).
- [29] M. Aubert-Frécon, private communication (2004).
- [30] [http ://www.nist.gov](http://www.nist.gov)
- [31] T.M. Miller and B. Bederson, Adv. At. Mol. Phys. **13**, 1 (1977).
- [32] Richard J. Wheatley and and William J. Meatb, Chem. Phys. **179** (1994).
- [33] J. Komasa, Phys. Rev. A **65**, 012506 (2001).
- [34] L.-Y. Tang and Z.-C. Yan and T.-Y. Shi and J.F. Babb, Phys. Rev. A **79**, 062712 (2009)
- [35] M. Puchalski, D. Kędziera, K. Pachucki, PACS numbers : 31.15.ac, 31.30. J.
- [36] S.H. Patil, K.T. Tang, Chem. Phys. Lett. **295** (1998) 152.
- [37] J.E. Kouba and W.J. Me&h, Mol. Phys. **34** (1977) 1351.
- [38] J. Pipin and D.M. Bishop, Phys. Rev. A **45** (1992) 2736.
- [39] S. Magnier, S. Rousseau, A.R. Allouche, G. Hader, M. Aubert-Frécon, Chem. Phys. 246 (1999) **57**.
- [40] Arpita Rakshit, Bimalendu Deb, Phys. Rev. A **83**, 022703(2011).
- [41] H. Bouzouita, C. Ghanmi, H. Berriche, Journal of Molecular Structure : THEOCHEM **777** (2006) 75–80.
- [42] R.A. Bernheim, L.P. Gold, T. Tipton, Chem. Phys. **78** (1983) 3635.
- [43] R.A. Bernheim, L.P. Gold, T. Tipton, D. Konowalow, Chem. Phys. Lett. **105** (1984) 201.
- [44] W. Müller, W. Meyer, J. Chem. Phys. **80** (1984) 3311.
- [45] I. Schmidt-Mink, M. Müller, W. Meyer, Chem. Phys. **92** (1985) 263.

- [46] D. Konowalow, M.E. Rosenkrantz, Chem. Phys. Lett. **61** (1979) 489.
- [47] W. L. McMillan, *Theory of one-electron molecules. I. Li_2^+* , Phys. Rev. A **4**, 69 (1971).
- [48] B. Numerov, Publ. Observ. Central Astrophys. Russ. **2**, 188 (1933).
- [49] M. Bouledroua, A. Dalgarno, and R. Côté, *Diffusion and excitation transfer of excited alkali-metal atoms*, Phys. Rev. A **65**, 012701 (2001).
- [50] B.M. Smirnov, *Table for cross sections of the resonant charge exchange process*, Phys. Scripta. **61**, 595 (2000).
- [51] S. Sinha and J.N. Bardsley, *Symmetric charge transfer in low-energy ion-atom collisions*, Phys. Rev. A **14**, 104 (1976).
- [52] E. L. Duman and B.M. Smirnov, Sov. Phys. -Tech. Phys. **15**, 61 (1970).
- [53] J.A.S. Barata and C.A.N. Conde, *Calculation of drift velocities and diffusion coefficients of Xe^+ ions in gaseous xenon*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **52**, 2889 (2005).
- [54] D.C. Lorents, G. Black, and O. Heinz, *Charge transfer between Li ions and Li atoms in the 14-1000-eV energy region*, Phys. Rev. **137**, A1049 (1965).
- [55] O.B. Firsov, Zh. Eksper. Teor. Fiz. **21**, 1001 (1951).
- [56] S. Chapman and T. G. Cowling, *Mathematical Theory Of Non-Uniform Gases* (Cambridge University Press, Cambridge, 1939).
- [57] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (Wiley and Son, Inc., New York, 1964).
- [58] M.R. Flannery, in *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook*, Ed. G.W.F. Drake, (AIP Press, Woodbury, New York, 1996).
- [59] D. Medvigy and A. Loeb Astrophys. J. (to be published).
- [60] B H Bransden and M R C McDowell *Charge Exchange and the Theory of Ion Atom Collisions* Clarendon Press Oxford

- [61] F. Masnou-Seeuvs and A. Salin, J. Phys. B **2**, 1274 (1969).
- [62] G. Hunter and M. Kuriyan, At. Data Nucl. Data Tables **25**, 287(1980).
- [63] M. Bouledroua, T. H. Zergini, Physics of Plasma, **9**, 10 (2002).
- [64] H R Skullerud, M T Elford et I R⁻eggen, J. Phys.B : At. Mol. Opt. Phys, **29**,1925(1995).
- [65] Edward A. Mason, Earl W. McDaniel, *Transpot Properties of Ion in Gases* (1988).
- [66] L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, (University of Texas Press, Austin, 1984).