

Université de Tunis II
Faculté des Sciences de Tunis
Département de Physique

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme d'études approfondies
en

Physique Quantique

présenté par:

Soumaya Jouheina Nouhed BEZZAOUIA

Sujet

ÉTUDE DE L'ION MOLÉCULAIRE H_2^+ :
MÉTHODE DE LA MATRICE \mathcal{R}

Soutenu le 13 Decembre 1997 devant le Jury:

Mr. R. BENACEUR Président
Mr. H. BOUCHRIHA
Mr. M. SASSI
Mr. M. TELMINI

REMERCIEMENTS

Le sujet du présent travail a été proposé et suivi étroitement par Mr M. Telmini maître assistant à la faculté des sciences de Tunis. C'est grâce à sa disponibilité, son efficacité et à ses connaissances en physique atomique et moléculaire que j'ai pu mener à bien ce mémoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mr M. Sassi qui m'a honoré en dirigeant ce mémoire, qui m'a toujours montré sa confiance et qui n'a pas cessé de m'encourager.

Je suis profondément reconnaissante à Mr R. Bennaceur pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce Jury, pour ces conseils et pour ces encouragements incessants.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Mr H. Bouchriha pour l'intérêt particulier qu'il a apporté à cette étude en acceptant de participer au Jury.

Je remercie Mr S. Belgacem qui n'a pas hésité à mettre à ma disposition, comme lieu de travail, le laboratoire de matière condensée II qu'il dirige.

Mes remerciements vont également à tous les professeurs qui ont contribué à mon instruction.

Ce travail a été effectué au centre de calcul EL KHAWARIZMI dans lequel j'ai bénéficié de tout le matériel nécessaire pour réaliser ce travail et de l'aide précieuse et l'accueil chaleureux de tout le personnel du centre. Je les remercie.

Je remercie également Borhen Tellili pour ces encouragements et pour son aide.

Qu'il me soit permis enfin, d'adresser à toute ma famille le témoignage de mon amour et à mes amis celui de mon affection.

Table des matières

I	INTRODUCTION	7
II	MÉTHODES THÉORIQUES	11
1	Problème coulombien à deux centres	13
1.1	Ions moléculaires à un électron	13
1.1.1	Hypothèses	13
1.1.2	Séparation du mouvement de centre de masse	14
1.1.3	Approximation de Born-Oppenheimer	16
1.1.4	Hamiltonien électronique	18
1.1.5	Nombres Quantiques et Notations	19
1.2	Système de coordonnées sphéroïdales	20
1.2.1	Définition	20
1.2.2	cas limite $R \rightarrow 0$	21
1.2.3	Équation aux valeurs propres	22
1.2.4	Séparabilité des variables ξ, η et φ ; Factorisation de la fonction d'onde électronique	22
1.2.5	Symétrie sphérique ($R \rightarrow 0$)	23
1.3	Résolution des équations différentielles	24
1.3.1	Résolution de l'équation angulaire	25
1.3.2	Résolution de l'équation radiale	29
III	RÉSULTATS ET DISCUSSION	31
2	Orbitales physiques de l'ion H_2^+	33
2.1	Équation angulaire	33
2.1.1	Diagonalisation de l'opérateur L	33
2.1.2	Classification des constantes de séparation	34
2.1.3	Discussion des résultats	37
2.1.4	Variation de la constante de séparation en fonction de R, E et p^2	38

2.1.5	Décomposition de la fonction angulaire $M(\eta)$ sur les polynômes de Legendre associés	39
2.1.6	Nombre de noeuds de la fonction angulaire	44
2.2	Équation radiale	49
2.2.1	Potentiel effectif	49
2.2.2	Comportement à l'origine, comportement asymptotique	50
2.2.3	Fonction radiale	55
2.2.4	Utilisation des propagateurs numériques	57
2.2.5	Point de raccord	70
2.2.6	Détermination de l'énergie propre	78
2.2.7	Comparaison des résultats obtenus par les propagateurs numériques	85
2.2.8	Courbes de potentiel	87
2.3	Application à l'ion moléculaire HeH^{++}	92
2.3.1	Équation angulaire	92
2.3.2	Équation radiale	92
2.3.3	Courbes de potentiel	95
3	Orbitales confinées de l'ion H_2^+	99
3.1	Volume de réaction	99
3.2	Détermination des orbitales confinées	99
3.3	Comparaison entre les énergies potentielles des orbitales confinées et physiques	100
3.4	Énergies pour une taille donnée du volume de réaction	100
3.5	Évolution avec la taille du volume de réaction	103
IV	CONCLUSION	107
V	ANNEXES	111
A	Coordonnées sphéroïdales	113
A.1	Relations avec les coordonnées cartésiennes	113
A.2	Choix du volume de réaction	116
A.2.1	Sphères inscrite et circonscrite	116
A.2.2	Choix du volume de réaction	117
B	Développement en série de la fonction angulaire	119
	BIBLIOGRAPHIE	121

Liste des tableaux

1.1	Différentes notations pour le niveau fondamental	20
1.2	Correspondance ion moléculaire ion hydrogénoïde pour $R \rightarrow 0$. .	24
2.1	Comparaison entre les constantes de séparation calculées et celles données par Madsen et Peek	37
2.2	t_{max} et k_{max} pour $1 \leq \xi \leq 1.1$	54
2.3	t_{max} pour $m = l = 0$ et pour $\varepsilon = 10^{-6}$, $\varepsilon = 10^{-8}$	56
2.4	Variation de t_{max} avec la précision ε pour $m = l = 0$, $R=2.0$ u.a, $E=-1.102625$ u.a et $\xi = 2.0$	56
2.5	Recherche de t_{max} suffisant pour $1 \leq \xi \leq 2$, $m = l=0$, $R=6.0$ u.a, $E=-0.247555$ u.a et $\varepsilon = 10^{-6}$	56
2.6	Variation de t_{max} avec ξ pour $m = l = 0$, $R=10.0$ u.a et $E=-$ 0.0732066 u.a	57
2.7	Signe de $\Xi'(1)$ pour quelques orbitales σ	68
2.8	Comparaison entre les énergies potentielles données par les deux méthodes numériques et celle de Madsen et Peek pour $1s\sigma$	85
2.9	Comparaison entre les énergies potentielles données par les deux méthodes numériques et celle de Madsen et Peek pour $4p\sigma$	86
2.10	Énergies potentielles données par la méthode NCV et par celle de Madsen et Peek pour les orbitales $1s\sigma$, $2s\sigma$ et $3s\sigma$ et pour R variant de 0.2 à 10.0 u.a	89
2.11	Énergies potentielles données par la méthode NCV et par celle de Madsen et Peek pour les orbitales $2p\sigma$, $3p\sigma$ et $4p\sigma$ et pour R variant de 0.6 à 10.0 u.a	90
2.12	Énergies potentielles données par la méthode NCV et par celle de Madsen et Peek pour les orbitales $2p\pi$, $3d\sigma$ et pour R variant de 0.6 à 10.0 u.a	91
2.13	Comparaison entre les énergies potentielles données par les méthodes NCV, NRV et WDL pour l'orbitale $1s\sigma$ de HeH^{++}	94
2.14	Comparaison entre les énergies potentielles données par les méthodes NCV NRV et WDL pour l'orbitale $4p\sigma$ de HeH^{++}	94
2.15	Énergies potentielles données par la méthodes NCV pour les orbi- tales $1s\sigma$ et $2s\sigma$ et pour R variant de 0.6 à 10.0 u.a	95

2.16	Énergies potentielles données par la méthodes NCV pour les orbitales $2p\sigma$ et $3p\sigma$ et pour R variant de 0.6 à 10.0 u.a	97
3.1	Comparaison entre $U_{NCV}(R)$ et $U_{Rmat}(R)$ pour $R=5.0$ u.a et $C=50$ u.a	103
3.2	Évolution des énergies potentielles de l'orbitale $2s\sigma$ avec la taille du volume de réaction	103
3.3	Comparaison entre $U_{Rmat}(R)$ et $U_{NCV}(R)$ pour différentes valeurs de ξ_0	104
B.1	Polynômes de Legendre associés	120

Liste des figures

1.1	Ion moléculaire dans le référentiel du laboratoire	13
1.2	Ion moléculaire dans le référentiel du centre de masse	15
1.3	Ion moléculaire dans le référentiel tournant	18
1.4	Coordonnées sphéroïdales	21
2.1	Variation de A avec \tilde{l}_{conv} pour $m = 0$, $R=7.0$ u.a et $E=-0.639130$ u.a	34
2.2	Classification des constantes de séparation pour $R=4.0$ u.a	36
2.3	Variation de A en fonction de l'énergie pour $m = 2$ et $l = 3$	39
2.4	Variation de A en fonction de R (a) $s\sigma$, (b) $p\pi$	40
2.5	Variation de A en fonction de p^2 courbes (a) $m = 0$, (b) $m = 1$	41
2.6	Variation de A en fonction de p^2 courbes (a) $m = 2$, (b) $m = 3$	42
2.7	$M(\eta)$ pour $m=0$, $R=2.0$ u.a et $E=-0.360865$ u.a	43
2.8	$M(\eta)$ pour $m=0$, $R=10.0$ u.a et $E=-0.360865$ u.a	44
2.9	Évolution de la fonction angulaire $M(\eta)$ avec R pour $m = l=0$	45
2.10	Fonctions angulaires $M(\eta)$ pour $m = 1$, $1 \leq l \leq 4$, $E=-0.5$ u.a et $R=2.0$ u.a	46
2.11	Fonctions angulaires $M(\eta)$ pour $m = 1$, $1 \leq l \leq 4$, $E=-0.5$ u.a et $R=8.0$ u.a	47
2.12	Polynômes $P_{lm}(\eta)$ pour $m=1$ et $1 \leq l \leq 4$	48
2.13	Termes intervenant dans $V_{eff}(\xi)$ pour $R=2.0$ u.a (a) $2s\sigma$, (b) $3d\sigma$	51
2.14	Termes intervenant dans $V_{eff}(\xi)$ pour $R=5.0$ u.a (a) $4f\sigma$, (b) $3d\pi$	52
2.15	Choix des points de départ pour le propagateur NRV (a) $1s\sigma$ $R=5.0$ u.a $E=-0.72442$ u.a, (b) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a $E=-0.162595$ u.a	61
2.16	Choix des points de départ pour le propagateur NRV (a) $2p\sigma$ $R=2.0$ u.a $E=-0.667535$ u.a, (b) $4f\sigma$ $R=2.0$ u.a $E=-0.126645$ u.a	62
2.17	Choix des points de départ pour le propagateur NRV (a) $2p\pi$ $R=1.0$ u.a $E=-0.474105$ u.a, (b) $3d\pi$ $R=6.0$ u.a $E=-0.22754$ u.a	63
2.18	Choix des points de départ pour le propagateur NRV (a) $3d\delta$ $R=5.0$ u.a $E=-0.185165$ u.a, (b) $4f\phi$ $R=2.0$ u.a $E=-0.123126$ u.a	64
2.19	Comparaison entre les propagateurs NRV et NCV pour l'intégration sortante (a) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a $E=-0.162595$ u.a, (b) $2p\pi$ $R=1.0$ u.a $E=-0.474105$ u.a	65

2.20	Comparaison entre les propagateurs NRV et NCV pour l'intégration sortante (a) $3d\delta$ $R=5.0$ u.a $E=-0.185165$ u.a , (b) $4f\phi$ $R=2.0$ u.a $E=-0.123126$ u.a	66
2.21	Comparaison entre les deux propagateurs entrants (a) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a $E=-0.162595$ u.a , (b) $2p\pi$ $R=1.0$ u.a $E=-0.474105$ u.a	71
2.22	Comparaison entre les deux propagateurs entrants (a) $3s\delta$ $R=5.0$ u.a $E=-0.185165$ u.a , (b) $4f\delta$ $R=8.0$ u.a $E=-0.120712$ u.a	72
2.23	Continuité de la dérivée logarithmique pour l'énergie propre (a) $2p\sigma$ $R=2.0$ u.a , (b) $4f\pi$ $R=8.0$ u.a	74
2.24	Continuité de la dérivée logarithmique pour l'énergie propre (a) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a , (b) $3p\pi$ $R=8.0$ u.a	75
2.25	Intégrations entrante et sortante:(a) $2p\sigma$ $R=2.0$ u.a , (b) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a	76
2.26	Différence des dérivées logarithmiques :(a) $2p\sigma$ $R=2.0$ u.a , (b) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a	77
2.27	$V_{eff}(\xi) + p^2$ pour différentes orbitales $R=2.0$ u.a (a) $2s\sigma$, (b) $3d\sigma$ et $R=5.0$ u.a (c) $4f\sigma$, (d) $3d\pi$	79
2.28	Évolution du nombre de noeuds de $\Xi(\xi)$ en fonction de l'énergie E	80
2.29	$\Xi'(\xi_c)$ en fonction de l'énergie pour $s\sigma$ et $R=2.0$ u.a	81
2.30	Différence des dérivées logarithmiques en ξ_c en fonction de l'énergie (a) $s\sigma$ $R=2.0$ u.a , (b) $p\sigma$ $R=4.0$ u.a	82
2.31	Différence des dérivées logarithmiques en ξ_c en fonction du nombre quantique effectif ν (a) $s\sigma$ $R=2.0$ u.a , (b) $p\sigma$ $R=4.0$ u.a	83
2.32	Courbes de potentiel des orbitales $1s\sigma$, $2s\sigma$ et $3s\sigma$ de l'ion H_2^+	87
2.33	Courbes de potentiel des trois premières orbitales de la série $p\sigma$ et des orbitales $2p\pi$ et $3d\sigma$ de l'ion H_2^+	88
2.34	Courbes de potentiel de HeH^{++} (a) $s\sigma$, (b) $p\sigma$	96
3.1	$\Xi_{Rmat}(\xi)$ et $\Xi(\xi)$ pour (a) $4s\sigma$, $R=5.0$ u.a et (b) $4f\sigma$, $R=2.0$ u.a	101
3.2	$\Xi_{Rmat}(\xi)$ pour $R=5.0$ u.a , $C=50$ u.a et pour les séries (a) $s\sigma$, (b) $p\sigma$	102
3.3	Évolution de $\Xi_{Rmat}(\xi)$ avec la taille du volume de réaction pour $2s\sigma$ (a) $R=1.0$ u.a, (b) $R=4.0$ u.a	105
A.1	Coordonnées sphéroïdales	114
A.2	Mesure de l'angle azimutal φ	114
A.3	L'ellipse d'équation $\xi=const$ est comprise entre deux cercles l'un interne et l'autre externe	117
B.1	Fonctions angulaires $M(\eta)$ pour $m = 0$, $R=2.0$ u.a et $E=-0.5$ u.a .	120

Partie I
INTRODUCTION

Le travail présenté dans ce manuscrit est une étude théorique de l'ion moléculaire H_2^+ axée sur deux méthodes numériques de détermination des fonctions d'onde et des énergies électroniques. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la généralisation de la méthode de la matrice \mathcal{R} aux molécules diatomiques à deux électrons actifs tels que: H_2 et les dimères d'alcalins $Li_2, Na_2, K_2 \dots$

La méthode de la matrice \mathcal{R} combinée à la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) est, en physique atomique, un outil puissant et fiable pour l'étude des atomes à deux électrons actifs (formés d'un coeur et de deux électrons de valence) tels que les Alcalino-terreux ($Mg, Ca, Ba, Ra \dots$) [1, 2].

La méthode de la matrice \mathcal{R} consiste à diviser l'espace en deux régions, une région interne appelée volume de réaction (Sphère de rayon r_0 centrée sur le noyau) et une région externe. On impose à l'un des deux électrons de rester dans le volume de réaction, le deuxième électron pouvant être indifféremment dans l'une ou dans l'autre des deux régions. L'équation de Schrödinger est alors résolue variationnellement dans le volume de réaction. La méthode nécessite le développement de la fonction d'onde sur une base variationnelle de fonctions à deux électrons. Chacune de celles-ci est un produit antisymétrisé de deux fonctions d'onde monoélectroniques obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger de l'ion dans le volume de réaction. La description précise de l'ion est une étape essentielle pour l'obtention de résultats de qualité pour l'atome. Pour les alcalino-terreux lourds, cette description nécessite l'utilisation de potentiels modèles de grande précision [3].

L'application de la méthode de la matrice \mathcal{R} aux molécules diatomiques à deux électrons actifs nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger, dans le volume de réaction, des ions moléculaires correspondants formés de deux coeurs atomiques et d'un électron.

Dans une première étape, nous avons choisi l'ion moléculaire le plus simple H_2^+ formé de deux noyaux et d'un électron. Le problème est coulombien à deux centres. Le volume de réaction est alors un ellipsoïde dont les foyers sont les centres des deux noyaux.

Ce travail constitue d'une part une étape essentielle dans l'étude de la molécule H_2 et d'autre part, une base à partir de laquelle nous pouvons étudier d'autres ions moléculaires et des molécules plus complexes.

Ce manuscrit est organisé en une introduction (Partie I), une partie théorique (Partie II), une partie consacrée aux résultats obtenus (Partie III), une conclusion

(Partie IV) et de deux annexes A et B (Partie V).

La partie II, formée par le chapitre 1, est la partie théorique dans laquelle nous exposons la méthode que nous avons développée pour déterminer les fonctions d'onde électroniques et les courbes de potentiel de l'ion moléculaire H_2^+ ainsi que les méthodes utilisées par d'autres auteurs.

La partie III, formée des chapitres 2 et 3, est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats que nous avons obtenus.

Dans le chapitre 2, nous détaillons la méthode que nous avons mise au point pour retrouver les orbitales physiques de l'ion moléculaire H_2^+ et nous comparons les résultats obtenus avec ceux publiés par d'autres auteurs. A la fin de ce chapitre, nous avons testé la méthode en l'appliquant à l'ion hétéronucléaire le plus simple HeH^{++} et montré la souplesse et l'efficacité de notre méthode.

Dans le chapitre 3, nous présentons les résultats que nous avons obtenus en confinant l'ion moléculaire H_2^+ dans le volume de réaction ellipsoïdal, tout en mettant en évidence les modifications induites sur les fonctions d'onde et les énergies électroniques.

La conclusion est consacrée aux avantages de la méthode que nous avons développée et à ses perspectives.

Les calculs numériques ont été effectués au centre de calcul El KHAWARIZMI. Nous avons travaillé sur la machine HP9000 sur laquelle sont installés la bibliothèque NAG, les logiciels graphiques `xmgr` et `xfig` et le logiciel de traitement de texte `LATEX` avec lequel ce manuscrit a été réalisé.

Partie II

MÉTHODES THÉORIQUES

Chapitre 1

Problème coulombien à deux centres

1.1 Ions moléculaires à un électron

Un ion moléculaire à un électron pouvant être par exemple H_2^+ ou HeH^{++} , est un système à trois corps formé par deux noyaux et un électron.

Dans un repère lié au laboratoire, soient \vec{R}_A , \vec{R}_B et \vec{r} les vecteurs position respectifs des deux noyaux centrés en A et B de charges respectives $z_A e$ et $z_B e$ et de l'électron (voir figure 1.1). Dans toute la suite, on parlera d'ion moléculaire pour désigner H_2^+ ou HeH^{++} .

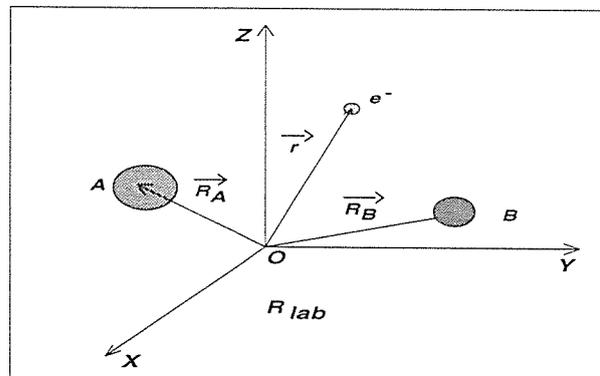


Figure 1.1: Ion moléculaire dans le référentiel du laboratoire

1.1.1 Hypothèses

- On suppose que l'ion moléculaire est isolé.
 - Seules les forces électrostatiques entre les constituants de l'ion moléculaire sont à considérer.
 - On se place dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste vu que l'énergie de liaison de l'électron (de l'ordre de l'eV) est très faible par rapport à mc^2 où m est la masse de l'électron et c est la vitesse de la lumière.
- Soit H_{lab} l'hamiltonien d'un tel système dans le référentiel du laboratoire. Dans le cadre de ces hypothèses, l'hamiltonien H_{lab} s'écrit :

$$H_{lab} = T_{N_{lab}} + T_{e_{lab}} + V_{lab} \quad (1.1)$$

L'équation de Schrödinger correspondante est :

$$H_{lab}\Psi_{lab}(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}) = E_{lab}\Psi_{lab}(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}) \quad (1.2)$$

où

$$T_{N_{lab}} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_{\vec{R}_B}^2 \quad (1.3)$$

est l'énergie cinétique des deux noyaux ayant pour masses respectives M_A et M_B . $T_{N_{lab}}$ décrit les degrés de liberté de vibration et de rotation des deux noyaux.

$$T_{e_{lab}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \quad (1.4)$$

est l'énergie cinétique de l'électron, et

$$V_{lab} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{2} \frac{z_A z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} - \frac{z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}\|} - \frac{z_B}{\|\vec{R}_B - \vec{r}\|} \right\} \quad (1.5)$$

est l'énergie potentielle d'interaction entre les constituants de l'ion moléculaire. Elle couple les mouvements électronique (\vec{r}) et nucléaire (\vec{R}_A, \vec{R}_B). Donc, à priori, il n'y a pas de séparabilité entre les deux mouvements.

1.1.2 Séparation du mouvement de centre de masse

Soit O le centre de masse des deux noyaux. Dans le référentiel de centre de masse ($OX'Y'Z'$), on repère l'électron par \vec{r}' et on désigne par \vec{R}' le vecteur \vec{AB} (voir figure 1.2).

Dans ce référentiel, l'hamiltonien s'écrit :

$$H_{cm} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_{cm}}^2 + H_{int} \quad (1.6)$$

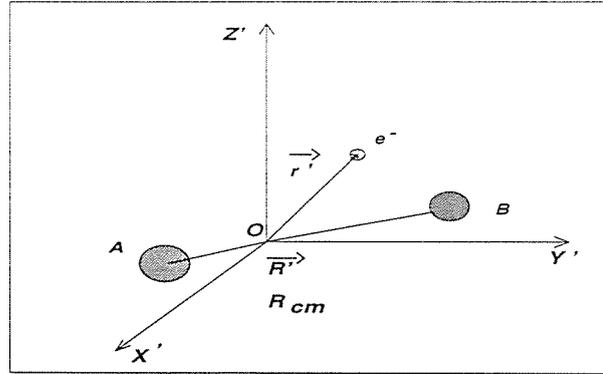


Figure 1.2: Ion moléculaire dans le référentiel du centre de masse

avec

$$\begin{cases} M &= M_A + M_B \\ \vec{R}_{cm} &= \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M} \end{cases}$$

et H_{int} est un hamiltonien interne qui s'écrit :

$$H_{int} = T'_{N_{cm}} + T'_{e_{cm}} + V'_{cm} \quad (1.7)$$

avec:

$$T'_{N_{cm}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}'}^2 \quad (1.8)$$

$$T'_{e_{cm}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}'}^2 \quad (1.9)$$

et

$$V'_{cm} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{z_A z_B}{\|\vec{R}'\|} - \frac{z_A}{\|\vec{r}' + \gamma_A \vec{R}'\|} - \frac{z_B}{\|\vec{r}' + \gamma_B \vec{R}'\|} \right\} \quad (1.10)$$

où

$$\begin{cases} -\vec{R}_A &= \gamma_A \vec{R}' \\ -\vec{R}_B &= \gamma_B \vec{R}' \\ \gamma_A - \gamma_B &= 1 \end{cases}$$

$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ est la masse réduite du système.

Le fait que la masse de l'électron soit beaucoup plus faible que celle des deux noyaux avec lesquels il interagit, suggère que l'axe internucléaire suivant \vec{R}' va jouer un rôle privilégié dans le problème.

En effet, on pourrait repérer l'électron non pas par rapport à un référentiel fixe comme $(OX'Y'Z')$, mais par rapport à un référentiel qui suit le mouvement de rotation des deux noyaux appelé "référentiel tournant". Soit $(Oxyz)$ ce référentiel, il sera tel que l'axe (Oz) soit selon la direction de \vec{R}' , c'est à dire confondu avec l'axe internucléaire.

Dans le référentiel tournant, notons \vec{r} le vecteur position de l'électron, \vec{R} le vecteur distance entre les deux noyaux et $R = \|\vec{R}\|$.

L'hamiltonien H de l'ion moléculaire dans ce référentiel s'écrit:

$$\tilde{H} = \tilde{T}_N + \tilde{T}_e + \tilde{V} \quad (1.11)$$

avec

$$\tilde{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \quad (1.12)$$

\tilde{T}_N décrit uniquement la vibration des noyaux.

$$\tilde{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \quad (1.13)$$

\tilde{T}_e terme d'énergie cinétique de l'électron, et

$$\tilde{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{z_A z_B}{R} - \frac{z_A}{\|\vec{r} + \gamma_A \vec{R}\|} - \frac{z_B}{\|\vec{r} + \gamma_B \vec{R}\|} \right\} \quad (1.14)$$

où γ_A et γ_B sont tels que:

$$\begin{cases} -\vec{OA} & = \gamma_A \vec{R} \\ -\vec{OB} & = \gamma_B \vec{R} \\ \gamma_A - \gamma_B & = 1 \end{cases}$$

\tilde{V} est l'énergie potentielle d'interaction entre les constituants du système. Elle couple le mouvement électronique (\vec{r}) et le mouvement de vibration nucléaire (\vec{R}).

1.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Les états et les énergies propres du système sont solutions de l'équation de Schrödinger:

$$\tilde{H}\tilde{\psi}(\vec{r}, \vec{R}) = \tilde{E}\tilde{\psi}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.15)$$

avec \tilde{H} défini dans (1.11).

Pour résoudre l'équation de Schrödinger du système, nous utiliserons un certain nombre d'approximations.

Séparabilité des mouvements électronique et nucléaire

La masse de l'électron est très faible devant celle des deux noyaux, le mouvement de ces derniers est donc beaucoup plus lent que celui de l'électron. Soient τ_e , τ_v , et τ_r les temps caractéristiques suivants:

τ_e : Le temps de révolution de l'électron sur une orbite ($\tau_e \simeq 10^{-17} - 10^{-16} s$)

τ_v : Le temps de vibration d'un noyau ($\tau_v \simeq 10^{-15} - 10^{-14} s$)

τ_r : Le temps de rotation des noyaux ($\tau_r \simeq 10^{-13} - 10^{-12} s$)

On a $\tau_e \ll \tau_v \ll \tau_r$.

Ce qui signifie que l'électron effectue un grand nombre de révolutions autour des noyaux pendant la période d'une vibration et d'une rotation et donc il va s'adapter adiabatiquement aux mouvements lents des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer nous permet donc d'étudier séparément les deux mouvements. Ainsi, la fonction d'onde peut être factorisée comme suit :

$$\tilde{\psi}(\vec{r}, \vec{R}) = F(\vec{R})\Psi_R(\vec{r}) \quad (1.16)$$

où $F(\vec{R})$ est une fonction nucléaire vibrationnelle et $\Psi_R(\vec{r})$ est une fonction électronique. R est alors traitée non comme une variable quantique mais comme un paramètre dont dépend l'hamiltonien électronique et par la suite l'énergie du système.

Immobilité des noyaux

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, et pour chaque valeur de R , on traite les noyaux comme "gelés" ce qui revient à $\tilde{T}_N = 0$. Comme on gèle les noyaux, les référentiels définis précédemment se confondent. En choisissant l'axe (Oz) confondu avec l'axe internucléaire et en choisissant l'origine O milieu du segment AB , notons r_A et r_B les distances séparant l'électron des noyaux respectivement en A et B et r celle séparant l'électron du point O (voir figure 1.3). On a:

$$\begin{cases} r &= \|\vec{r}\| \\ r_A &= \|\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}\| \\ r_B &= \|\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}\| \end{cases}$$

L'hamiltonien défini dans (1.11) s'écrit alors:

$$\tilde{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{z_A z_B}{R} - \frac{z_A}{r_A} - \frac{z_B}{r_B} \right\} \quad (1.17)$$

Dans toute la suite on travaillera dans le système d'unités atomiques (u.a) dans lequel on a: $e = m = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$.

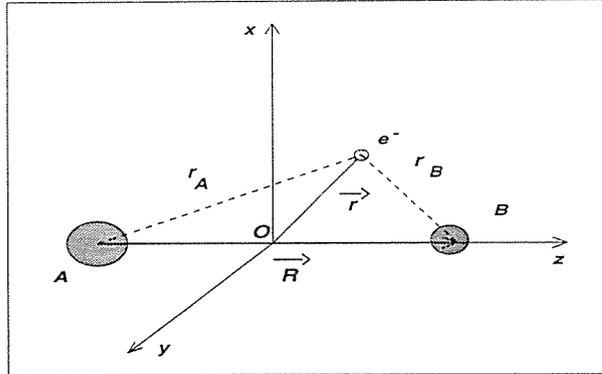


Figure 1.3: Ion moléculaire dans le référentiel tournant

Finalemnt, l'hamiltonien d'un ion moléculaire à un électron s'écrit en (u.a):

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{z_A}{r_A} - \frac{z_B}{r_B} + \frac{z_A z_B}{R} \quad (1.18)$$

1.1.4 Hamiltonien électronique

Vu que le dernier terme dans l'expression de l'hamiltonien (1.18) fait intervenir uniquement les deux noyaux, on peut alors décomposer \tilde{H} comme suit:

$$\tilde{H} = H + \frac{z_A z_B}{R} \quad (1.19)$$

où H est l'hamiltonien électronique ayant pour expression:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{z_A}{r_A} - \frac{z_B}{r_B}. \quad (1.20)$$

Soit:

$$\tilde{H}\Psi_R(\vec{r}) = U(R)\Psi_R(\vec{r}). \quad (1.21)$$

Par conséquent, l'énergie potentielle du système s'écrit:

$$U(R) = E + \frac{z_A z_B}{R}, \quad (1.22)$$

où E est l'énergie électronique. L'origine des énergies correspond à la situation où les trois corps constituant l'ion moléculaire sont infiniment éloignés les uns des autres (ce qui correspond à $R \rightarrow \infty$ et $r \rightarrow \infty$).

L'équation à résoudre pour trouver les niveaux d'énergie de l'électron dans le champ coulombien des deux noyaux supposés "gelés" s'écrit:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.23)$$

soit

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{z_A}{r_A} - \frac{z_B}{r_B}\right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (1.24)$$

L'équation aux valeurs propres ainsi simplifiée peut être résolue exactement pour toute valeur de R . Il n'en est cependant pas de même pour les autres ions moléculaires et pour les molécules plus complexes qui nécessitent d'autres méthodes dont la méthode *L.C.A.O.*. Notons que la méthode *L.C.A.O.* peut être utilisée pour H_2^+ [4].

1.1.5 Nombres Quantiques et Notations

Nombres Quantiques

Soit $\vec{\ell}$ le moment orbital électronique. En raison de l'absence de symétrie sphérique, ℓ^2 ne commute pas avec l'hamiltonien H . ℓ n'est pas un bon nombre quantique. Cependant la projection ℓ_z de $\vec{\ell}$ sur l'axe internucléaire commute avec H . Soit Λ la valeur de cette projection. Λ est un bon nombre quantique.

Soit m la projection de $\vec{\ell}$ sur l'axe (Oz) (axe de quantification fixe), comme l'axe internucléaire et l'axe (Oz) sont confondus alors, $\Lambda \equiv m$ et m est un bon nombre quantique appelé nombre quantique magnétique.

L'hamiltonien H est invariant lorsqu'on change les signes des coordonnées de l'électron. L'opérateur parité Π de cette transformation commute avec H . On peut alors classer les états électroniques pour chaque valeur de Λ d'après leur parité π valeur propre de l'opérateur Π .

On définit le nombre quantique azimutal l qui coïncide avec le moment orbital ℓ dans le cas sphérique ($R = 0$) [5, 6]. l prend la même valeur que ℓ , mais contrairement à celui-ci c'est un bon nombre quantique qui définit la parité ($\pi = -1^l$).

Comme le spin s (qui est égal à $\frac{1}{2}$ dans notre cas) n'intervient pas explicitement dans l'hamiltonien, on n'en tiendra pas compte. La multiplicité due au spin étant $2s + 1 = 2$.

On obtient ainsi une symétrie angulaire définie par les nombres quantiques $(\Lambda, \pi) \equiv (m, l)$

Notations

Nous noterons les niveaux électroniques par (nlm) (plutôt que la notation (nlm_π) appelée notation de l'atome uni) vu que la parité est contenue dans l . n étant le nombre quantique principal, c'est un bon nombre quantique qui intervient dans le décompte des noeuds de la fonction radiale (voir chapitre suivant). On a:

$$\begin{cases} m & = 0, 1, 2, \dots \\ l & = m, m+1, \dots \\ n & = l+1, l+2, \dots \end{cases}$$

Pour la notation (nlm_π) , on indexe les orbitales paires ($\pi = +1$) par la lettre g (“gerade”) et les orbitales impaires ($\pi = -1$) par la lettre u (“ungerade”).

Il existe aussi la notation spectroscopique $(\text{Lettre})^{(2s+1)}\Lambda_\pi$ et la notation des atomes séparés $m_\pi nl$. On affecte à chaque orbitale électronique des lettres grecques indiquant la valeur de m et de l suivant la correspondance:

$$\left\{ \begin{array}{l} m = 0 \longleftrightarrow \sigma \\ m = 1 \longleftrightarrow \pi \\ m = 2 \longleftrightarrow \delta \\ m = 3 \longleftrightarrow \phi \\ \vdots \end{array} \right.$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} l = 0 \longleftrightarrow s \\ l = 1 \longleftrightarrow p \\ l = 2 \longleftrightarrow d \\ l = 3 \longleftrightarrow f \\ \vdots \end{array} \right.$$

Exemple: Notations pour l'état fondamental de H_2^+

Dans ce travail	Atomes unis	Atomes séparés	Spectroscopique
$1s\sigma$	$1s\sigma_g$	$\sigma_g 1s$	$X^2\Sigma_g^+ *$

Tableau 1.1: Différentes notations pour le niveau fondamental

* l'exposant (+) intervient pour $\Lambda = 0$ où la fonction d'onde électronique est symétrique par réflexion par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire.

1.2 Système de coordonnées sphéroïdales

Nous avons déjà vu que l'axe internucléaire joue un rôle privilégié dans le problème. Ceci peut suggérer l'utilisation du système de coordonnées cylindriques. Cependant, c'est le système de coordonnées sphéroïdales de foyers A et B qui épouse au mieux la symétrie du système vu que seuls les points A et B de l'axe internucléaire jouent un rôle singulier dans le problème.

1.2.1 Définition

Les coordonnées d'un point M dans ce système sont (ξ, η, φ) définis par : [7]

$$\begin{cases} \xi = \frac{r_A + r_B}{R} & (1 \leq \xi \leq \infty) \\ \eta = \frac{r_A - r_B}{R} & (-1 \leq \eta \leq 1) \\ \varphi = \text{angle azimuthal} & (0 \leq \varphi \leq 2\pi) \end{cases} \quad (1.25)$$

φ est l'angle que fait le plan (ABM) avec un plan de référence contenant (AB) (voir annexe A). Comme nous allons le détailler dans cette section, l'équation de

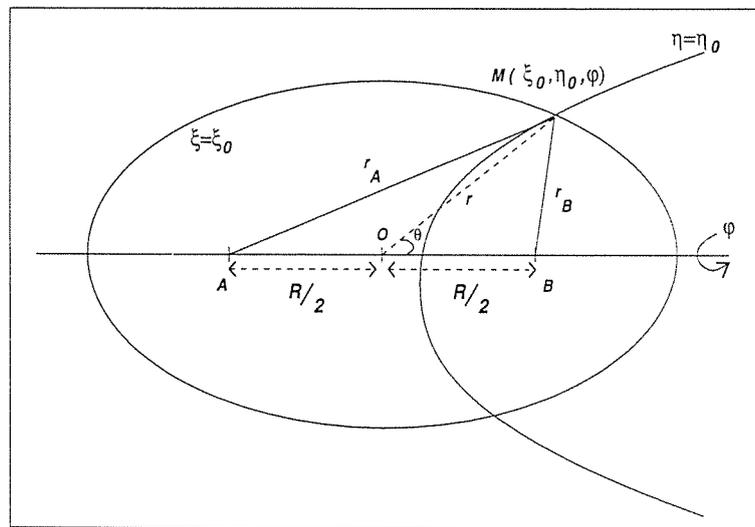


Figure 1.4: Coordonnées sphéroïdales

Schrödinger (1.24) est séparable dans le système de coordonnées sphéroïdales.

1.2.2 cas limite $R \rightarrow 0$

Quand $R \rightarrow 0$, $r_A \simeq r_B \simeq r$ et

$$\begin{cases} \xi \simeq \frac{2r}{R} \\ \eta \simeq \cos \theta \\ \varphi \text{ est inchangée} \end{cases} \quad (1.26)$$

On voit que pour $R \rightarrow 0$, on a une correspondance entre les coordonnées sphéroïdales et les coordonnées sphériques. Suite à cette correspondance, on appellera ξ "coordonnée radiale" et η "coordonnée angulaire".

1.2.3 Équation aux valeurs propres

Dans (1.24) posons $\Psi(\vec{r}) = \Psi(\xi, \eta, \varphi)$. D'après (1.25) on a :

$$\begin{cases} r_A = \frac{R}{2}(\xi + \eta) \\ r_B = \frac{R}{2}(\xi - \eta) \\ \Delta = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{cases} \quad (1.27)$$

La dernière expression est obtenue, en remplaçant dans celle du Laplacien en coordonnées cartésiennes, (x, y, z) par leur expression en fonction de (ξ, η, φ) (voir annexe A).

L'équation (1.24) s'écrit alors en coordonnées sphéroïdales :

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \right. \\ & \left. - p^2(\xi^2 - \eta^2) + R(z_A + z_B)\xi + R(z_B - z_A)\eta \right] \Psi(\xi, \eta, \varphi) = 0 \end{aligned} \quad (1.28)$$

où :

$$p^2 = -\frac{1}{2}ER^2 \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned} p^2 &\geq 0 \text{ lorsque } E \leq 0 \quad p \text{ est alors réel} \\ p^2 &< 0 \text{ lorsque } E > 0 \quad p \text{ est alors imaginaire pur} \end{aligned}$$

Comme on ne s'intéresse qu'aux états liés de l'ion moléculaire alors p est réel et p^2 est > 0 .

1.2.4 Séparabilité des variables ξ, η et φ ; Factorisation de la fonction d'onde électronique

Vu que dans (1.28) il n'y a pas de termes croisés, on peut alors factoriser la fonction d'onde électronique $\Psi(\xi, \eta, \varphi)$ en un produit de fonctions respectivement des variables ξ, η et φ comme suit :

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi) = \Xi(\xi)M(\eta)Z(\varphi) \quad (1.30)$$

L'équation aux valeurs propres en coordonnées sphéroïdales se ramène au système d'équations différentielles suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + m^2 \right) Z(\varphi) = 0 \\ \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} - A + R(z_B - z_A)\eta + p^2 \eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right] M(\eta) = 0 \\ \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + A + R(z_A + z_B)\xi - p^2 \xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right] \Xi(\xi) = 0 \end{array} \right. \quad (1.31)$$

où A est une constante de séparation qui dépend de la distance internucléaire R et de l'énergie E à travers p^2 .

Résolution de l'équation en φ

La solution de l'équation en φ est:

$Z(\varphi) = Ne^{im\varphi}$ où N est un facteur de normalisation et m ne peut être qu'entier de façon à avoir une solution physiquement acceptable. La normalisation de $Z(\varphi)$ s'écrit:

$$\int_0^{2\pi} Z_m(\varphi) Z_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'}. \quad (1.32)$$

Elle donne:

$Z_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ avec m entier relatif. En prenant m positif alors:

$$Z_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi} \quad (1.33)$$

avec $m=0,1,2,3,\dots$ et $0 \leq \varphi \leq 2\pi$

1.2.5 Symétrie sphérique ($R \rightarrow 0$)

Appelons les équations en ξ et en η respectivement "équation radiale" et "équation angulaire". Appelons alors $\Xi(\xi)$ "fonction radiale" et $M(\eta)$ "fonction angulaire".

Équation angulaire

l'équation angulaire s'écrit quand $R \rightarrow 0$:

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + [-A - m^2] \right\} M(\cos \theta) = 0. \quad (1.34)$$

cette équation n'est autre que celle vérifiée par les polynômes de Legendre associés $P_l^m(\cos \theta)$ à condition que $A = -\ell(\ell + 1)$ où ℓ est le moment orbital électronique. Pour $R = 0$ on a $l = \ell$. Ainsi, nous retrouvons les harmoniques sphériques solutions de l'équation angulaire:

$$M_{l,m}(\eta) Z_m(\varphi) = P_l^m(\cos \theta) e^{\pm im\varphi} = Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.35)$$

Équation radiale

L'équation radiale s'écrit pour $R \rightarrow 0$:

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right\} + 2\left(E - \frac{z}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Xi(\xi) = 0 \quad (1.36)$$

où

$$z = z_A + z_B \quad (1.37)$$

cette équation n'est autre que l'équation radiale d'un ion hydrogénoïde de charge z et de moment angulaire l .

Ainsi, pour $R \rightarrow 0$, l'ion moléculaire à un électron tend vers un ion hydrogénoïde. Sur le tableau (1.2), nous donnons les ions hydrogénoïdes correspondants aux ions moléculaires H_2^+ et HeH^{++} .

Cette correspondance n'a de sens que si on peut varier librement la distance internucléaire R indépendamment de toute contrainte physique, notamment la répulsion coulombienne entre les deux noyaux. Elle doit se comprendre au sens de la substitution d'un noyau de charge $z = z_A + z_B$ aux deux noyaux en A et en B et non comme la fusion de ces derniers.

Ion moléculaire	Ion hydrogénoïde
H_2^+	He^+
HeH^{++}	Li^{++}

Tableau 1.2: Correspondance ion moléculaire ion hydrogénoïde pour $R \rightarrow 0$

1.3 Résolution des équations différentielles

Algorithme de Bates

Les travaux antérieurs [8, 9, 10, 5] dont nous comparons les résultats avec les notres, utilisent l'algorithme suivant :

• Pour $z_A \neq z_B$:

i) On fixe m et R .

ii) Sur une grille de p^2 :

a) La résolution de l'équation angulaire donne des constantes de séparation $[A_\eta(p)]_k$.

b) La résolution de l'équation radiale donne des constantes de séparation $[A_\xi(p)]_{k'}$.

iii) Les valeurs de p pour lesquelles $[A_\eta(p)]_k = [A_\xi(p)]_{k'}$ pour k et k' donnés correspondent à des énergies permises du système sachant que $E = -\frac{2p^2}{R^2}$.

• Pour $z_A = z_B$:

Le terme dépendant de R disparaît dans l'équation angulaire. Donc, les constantes de séparation $[A_\eta(p)]_k$ ne dépendent plus explicitement de R . L'algorithme adopté est le suivant :

i) On fixe m et R .

ii) Sur une grille de p^2 :

a) La résolution de l'équation angulaire donne des constantes de séparation notées $A_{ml}(p)$ repérées par l .

b) Pour un l donné, on injecte directement dans l'équation radiale la valeur de la constante de séparation $A_{ml}(p)$ et on la résoud. La résolution donne $\sigma_{mln}(p)$ (voir section suivante) où $n = l + 1, l + 2, \dots$ correspondante à une énergie E .

c) La résolution de l'équation radiale donne $\sigma_{mln}(p)$ (voir section suivante) où $n = l + 1, l + 2, \dots$ correspondante à une énergie E .

Algorithme utilisé dans ce travail

Dans ce travail, nous utilisons l'algorithme suivant qui reste valable $\forall z_A$ et z_B .

i) Nous fixons d'abord R, m et l .

ii) Sur une grille d'énergies :

a) Nous résolvons l'équation angulaire. La résolution donne $M(\eta)$ et la constante de séparation A repérée par l (voir chapitre suivant).

b) Nous injectons la valeur de A dans l'équation radiale et nous la résolvons. Si la fonction radiale $\Xi(\xi)$ obtenue ne vérifie pas des conditions aux limites que nous imposons (voir chapitre suivant), alors l'énergie considérée E n'est pas une énergie propre et nous passons à la valeur suivante de l'énergie sinon E est une énergie propre et nous arrêtons l'algorithme.

Nous allons maintenant détailler notre méthode et celle utilisée dans les autres travaux pour la résolution des équations angulaire et radiale.

1.3.1 Résolution de l'équation angulaire

Commençons par exposer les méthodes utilisées dans d'autres travaux sur H_2^+ et HeH^{++} pour la détermination de la fonction angulaire $M(\eta)$.

Méthode de Bates

• Pour H_2^+ [8]

L'équation différentielle vérifiée par $M(\eta)$ étant :

$$\left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} - A + p^2 \eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right] M(\eta) = 0 \quad (1.38)$$

En développant $M(\eta)$ sur la base des polynômes de Legendre :

$$M(\eta) = \sum_{s=0}^{\infty} f_s(l, m, p) P_{m+s}^m(\eta) \quad (1.39)$$

où s a la même parité que $(l + m)$.

Les coefficients f_s vérifient la relation de récurrence :

$$\alpha_s f_{s+2} + \beta_s f_s + \gamma_s f_{s-2} = 0 \quad (1.40)$$

où

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_s = \frac{(s + 2m + 1)(s + 2m + 2)}{(2s + 2m + 3)(2s + 2m + 5)} \\ \beta_s = \frac{2(s + m)(s + m + 1) - 2m^2 - 1}{(2s + 2m + 3)(2s + 2m - 1)} - \frac{(s + m)(s + m + 1) + A}{p^2} \\ \gamma_s = \frac{s(s + 1)}{(2s + 2m - 1)(2s + 2m - 3)} \end{array} \right.$$

• Pour HeH^{++} [11]

l'équation vérifiée par $M(\eta)$ étant :

$$\left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} - A + R(z_B - z_A)\eta + p^2 \eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right] M(\eta) = 0 \quad (1.41)$$

$M(\eta)$ développée sur la base des polynômes de Legendre s'écrit :

$$M(\eta) = e^{-p\eta} \sum_{t=m}^{\infty} f'_t P_t^m(\eta) \quad (1.42)$$

les coefficients f'_t vérifient la relation de récurrence :

$$a_t f'_{t+1} + b_t f'_t - c_t f'_{t-1} = 0 \quad (1.43)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a_t = \frac{(t + m + 1)(2pt + 2p + R)}{(2t + 3)} \\ b_t = t(t + 1) + A - p^2 \\ c_t = \frac{(t - m)(2pt - R)}{(2t - 1)} \end{array} \right.$$

avec $f_s = 0 \forall s < 0$ et $\frac{f_s}{f_{s-2}} \rightarrow 0$ quand $s \rightarrow \infty$.

Méthode utilisée dans ce travail

La méthode que nous utilisons est la même que celle utilisée par Yoo et Greene qui se sont intéressés uniquement à H_2^+ [12].

Dans ce travail nous généralisons cette méthode à HeH^{++} .

L'équation (1.41) peut être écrite sous la forme algébrique :

$$LM(\eta) = AM(\eta) \quad (1.44)$$

où L est un opérateur hermitique qu'on peut décomposer comme suit :

$$L = L_0 + L_1 \quad (1.45)$$

avec

$$\begin{cases} L_0 = \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \\ L_1 = p^2 \eta^2 + R(z_B - z_A) \eta \end{cases} \quad (1.46)$$

L_0 est l'opérateur différentiel correspondant aux polynômes de Legendre associés $P_{\tilde{l}}^m(\eta)$ vérifiant [13]:

$$L_0 P_{\tilde{l}}^m(\eta) = -\tilde{l}(\tilde{l} + 1) P_{\tilde{l}}^m(\eta) \quad (1.47)$$

où $\tilde{l} = m, m + 1, \dots$

L'équation (1.41) réside essentiellement dans l'action de l'opérateur L_0 , on peut alors développer $M(\eta)$ sur la base des polynômes de Legendre associés.

La base formée par les polynômes de Legendre n'étant pas normée, alors il est plus commode de définir de nouveaux polynômes qui forment une base orthonormée. Définissons alors les polynômes :

$$P_{\tilde{l}m}(\eta) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2\tilde{l} + 1)(\tilde{l} - m)!}{2(\tilde{l} + m)!}} P_{\tilde{l}}^m(\eta) \quad (1.48)$$

Ils forment une base orthonormée notons-la $\{|\tilde{l}, m\rangle\}$. on a :

$$\int_{-1}^1 P_{\tilde{l}m}(\eta) P_{\tilde{l}'m'}(\eta) d\eta = \delta_{\tilde{l}\tilde{l}'} \delta_{mm'}. \quad (1.49)$$

Dans la nouvelle base, écrivons $M(\eta)$ sous la forme :

$$M(l, m, p, \eta) = \sum_{\tilde{l}=m}^{\infty} z_{\tilde{l}m} P_{\tilde{l}m}(\eta) \quad (1.50)$$

Remarque: Il ne faut pas confondre \tilde{l} avec le nombre quantique azimutal l . \tilde{l} intervient ici comme un indice de sommation.

En remplaçant $M(\eta)$ par son expression (1.50) dans l'équation (1.41) et sachant que les polynômes de Legendre associés vérifient la relation de récurrence [14]:

$$(\tilde{l} + m)P_{\tilde{l}-1}^m(\eta) = (2\tilde{l} + 1) [\eta P_{\tilde{l}}^m(\eta)] - (\tilde{l} - m + 1)P_{\tilde{l}+1}^m(\eta) \quad (1.51)$$

Les éléments de matrice non nuls de l'opérateur L défini dans (1.45) dans la base $\{|\tilde{l}, m\rangle\}$ sont:

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \tilde{l}, m | L | \tilde{l} - 2, m \rangle = \frac{p^2}{2\tilde{l} - 1} \sqrt{\frac{(\tilde{l} + m - 1)(\tilde{l} - m - 1)(\tilde{l} + m)(\tilde{l} - m)}{(2\tilde{l} + 1)(2\tilde{l} - 3)}} \\ \langle \tilde{l}, m | L | \tilde{l} - 1, m \rangle = R(z_B - z_A) \sqrt{\frac{(\tilde{l} + m)(\tilde{l} - m)}{(2\tilde{l} + 1)(2\tilde{l} - 1)}} \\ \langle \tilde{l}, m | L | \tilde{l}, m \rangle = -\tilde{l}(\tilde{l} + 1) + p^2 \frac{(\tilde{l} - m + 1)(\tilde{l} + m + 1)}{(2\tilde{l} + 1)(2\tilde{l} + 3)} + p^2 \frac{(\tilde{l} + m)(\tilde{l} - m)}{(2\tilde{l} + 1)(2\tilde{l} - 1)} \quad (1.52) \\ \langle \tilde{l}, m | L | \tilde{l} + 1, m \rangle = R(z_B - z_A) \sqrt{\frac{(\tilde{l} - m + 1)(\tilde{l} + m + 1)}{(2\tilde{l} + 1)(2\tilde{l} + 3)}} \\ \langle \tilde{l}, m | L | \tilde{l} + 2, m \rangle = \frac{p^2}{2\tilde{l} + 3} \sqrt{\frac{(\tilde{l} + m + 2)(\tilde{l} - m + 2)(\tilde{l} + m + 1)(\tilde{l} - m + 1)}{(2\tilde{l} + 1)(2\tilde{l} + 5)}} \end{array} \right.$$

Notons A_α et $z_{\tilde{l}m}^\alpha$ les valeurs et les vecteurs propres associés à L .

La normalisation de $M(\eta)$ s'écrit :

$$\int_{-1}^{+1} |M(\eta)|^2 d\eta = \sum_{\tilde{l}=m}^{\infty} |z_{\tilde{l}m}^{\alpha}|^2 = 1 \quad (1.53)$$

Pour $R \rightarrow 0$, les seuls éléments de matrice non nuls dans (1.52) sont les éléments diagonaux: $\langle \tilde{l}, m | L | \tilde{l}, m \rangle = -\tilde{l}(\tilde{l} + 1)$.

Comme pour $R \rightarrow 0$, l'opérateur L est ramené à L_0 , la base $\{|\tilde{l}m\rangle\}$ se confond avec celle formée par les polynômes de Legendre associés et par la suite $\tilde{l} = l = \ell$.

Ainsi, $\lim_{R \rightarrow 0} A_\alpha = A_\ell = -\ell(\ell + 1)$. Les constantes de séparation A_α sont alors repérées par ℓ .

1.3.2 Résolution de l'équation radiale

Méthode de Bates

Pour $z_A = z_B$ le terme linéaire en ξ dans l'équation radiale ne disparaît pas. On n'a donc pas de simplification comme dans le cas de l'équation angulaire.

La méthode utilisée par [15, 8, 10] est valable aussi bien pour H_2^+ que pour HeH^{++} . Elle consiste à écrire $\Xi(\xi)$ sous la forme d'un développement de Jaffé en puissances de $\zeta = \frac{\xi - 1}{\xi + 1}$ (pour $1 \leq \xi \leq \infty$, $0 \leq \zeta \leq 1$) comme suit:

$$\Xi(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \sum_{t=0}^{\infty} g_t \zeta^t \quad (1.54)$$

avec

$$\sigma = \frac{(z_A + z_B)R}{2p} - m - 1.$$

les coefficients g_t vérifient la relation de récurrence:

$$\alpha_t g_{t+1} - \beta_t g_t + \gamma_t g_{t-1} = 0 \quad (1.55)$$

où $g_{-1} = 0$; $g_0 = 1$

et

$$\begin{cases} \alpha_t &= (t+1)(t+m+1) \\ \beta_t &= 2t^2 + (4p-2\sigma)t - A + p^2 - 2p\sigma - (m+1)(m+\sigma) \\ \gamma_t &= (t-1-\sigma)(t-1-\sigma-m) \end{cases} \quad (1.56)$$

Méthode utilisée dans ce travail

La méthode que nous utilisons dans ce travail est une méthode d'intégration numérique de l'équation différentielle radiale (1.31).

Elle constitue une partie importante de ce travail et sera détaillée dans le chapitre 2.

Partie III
RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 2

Orbitales physiques de l'ion H_2^+

2.1 Équation angulaire

2.1.1 Diagonalisation de l'opérateur L

En pratique, l'expression (1.50) ne peut pas avoir une infinité de termes. Trinquons alors le développement à \tilde{l}_{conv} . Alors,

$$M(l, m, p, \eta) = \sum_{\tilde{l}=m}^{\tilde{l}_{conv}} z_{\tilde{l}m} P_{\tilde{l}m}(\eta) \quad (2.1)$$

A \tilde{l}_{conv} on associe une dimension maximale de la base et donc de la matrice associée à l'opérateur L dont les éléments sont donnés dans (1.52). Appelons \mathcal{L} cette matrice, elle est réelle et symétrique. Pour H_2^+ , on a

$$\langle \tilde{l}, m | L | \tilde{l} - 1, m \rangle = \langle \tilde{l}, m | L | \tilde{l} + 1, m \rangle = 0.$$

A priori, nous ne connaissons pas la valeur de \tilde{l}_{conv} satisfaisant la convergence numérique du développement pour un m fixé. Pour cela, nous effectuons un test numérique en faisant varier \tilde{l}_{conv} pour R, m et E fixés.

Pour chaque valeur de \tilde{l}_{conv} , nous écrivons la matrice \mathcal{L} et nous la diagonalisons. Nous obtenons alors une suite de valeurs propres $(A_\alpha)_{\tilde{l}_{conv}}$ et de vecteurs propres associés $(z_{\tilde{l}m}^\alpha)_{\tilde{l}_{conv}}$ avec $\alpha = 1, 2, \dots, \tilde{l}_{conv} - m + 1$.

La valeur de \tilde{l}_{conv} à retenir est celle qui vérifie :

$$| (A_\alpha)_{\tilde{l}_{conv}} - (A_\alpha)_{\tilde{l}_{conv}-1} | < \varepsilon \quad (2.2)$$

$\forall \alpha = 1, \dots, \tilde{l}_{conv} - m + 1$ où $\varepsilon = 10^{-7}$ est fixée a priori.

L'écriture (2.2) signifie que \tilde{l}_{conv} est la valeur minimale de \tilde{l} à partir de laquelle les constantes de séparation $(A_\alpha)_{\tilde{l}_{conv}}$ ne varient plus d'une manière significative.

Exemple: Pour $R=7.0$ u.a, $m=0$ et $E=-0.639130$ u.a, la valeur de \tilde{l}_{conv} est 7 voir figure(2.1)

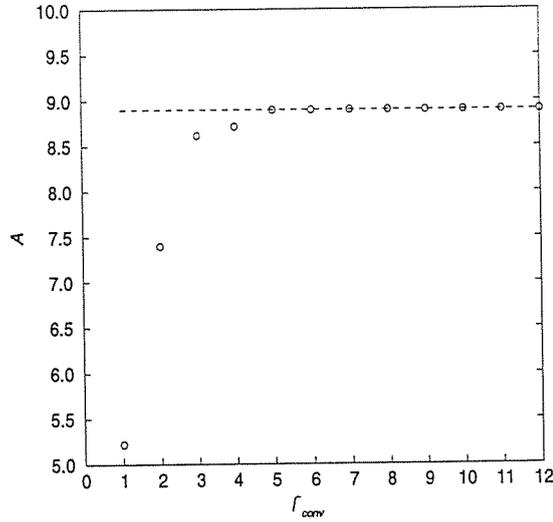


Figure 2.1: Variation de A avec \tilde{l}_{conv} pour $m = 0$, $R=7.0$ u.a et $E=-0.639130$ u.a

Notons N la dimension de la base $\{|\tilde{l}, m\rangle\}$.

Pour différentes valeurs de m , R et l et en faisant varier \tilde{l}_{conv} , les constantes de séparation ne varient plus d'une manière significative à partir de $N = 20$. Notons \tilde{l}_{max} la valeur maximale prise par \tilde{l}_{conv} pour différentes valeurs de m, l, R et E , on a $\tilde{l}_{max} = 19 + m$.

Dans toute la suite posons :

$$M(l, m, p, \eta) = \sum_{\tilde{l}=m}^{\tilde{l}_{max}} z_{\tilde{l}m} P_{\tilde{l}m}(\eta) \quad (2.3)$$

2.1.2 Classification des constantes de séparation

Pour $R=0$, les constantes de séparation $A_\alpha = A_l = -l(l+1)$ sont régies par l'ordre suivant indépendamment de m :

$$A_s > A_p > A_d > A_f \dots$$

En effet, on a:

$$\begin{cases} A_s = 0 \\ A_p = -2 \\ A_d = -6 \\ A_f = -12 \\ \vdots \end{cases}$$

Pour $R \neq 0$ et m donné, les constantes de séparation A_α sont obtenues par diagonalisation de la matrice \mathcal{L} .

Sur la figure (2.2), nous avons représenté la variation des A_α en fonction de l'énergie. Les courbes obtenues partent de $A_\alpha = A_l = -\ell(\ell + 1)$ pour $E=0$ et ne se croisent pas pour toutes les valeurs de l'énergie $E \leq 0$. La constante de séparation A_α dont la courbe $A_\alpha(E)$ part de $-\ell(\ell + 1)$ à $E=0$ est associée à l et m et est notée A_{lm} .

Les constantes de séparation A_α sont régies par le même ordre que pour $R=0$

$$A_{m,m} > A_{m+1,m} > A_{m+2,m} \dots$$

Ainsi, pour E donnée, si nous rangeons les valeurs propres A_α issues de la diagonalisation numérique selon l'ordre décroissant:

$$A_1 > A_2 > A_3 \dots$$

alors, on identifie

$$A_{lm} = A_\alpha$$

où $\alpha = l - m + 1$. Le vecteur propre correspondant à A_α est affecté du même indice.

* Exemple: Pour $m=0$, $R=2.0$ u.a et $E=-.360865$ u.a

La dimension de la base $\{|\vec{l}, m\rangle\}$ $N=5$ est suffisante. La matrice \mathcal{L} est:

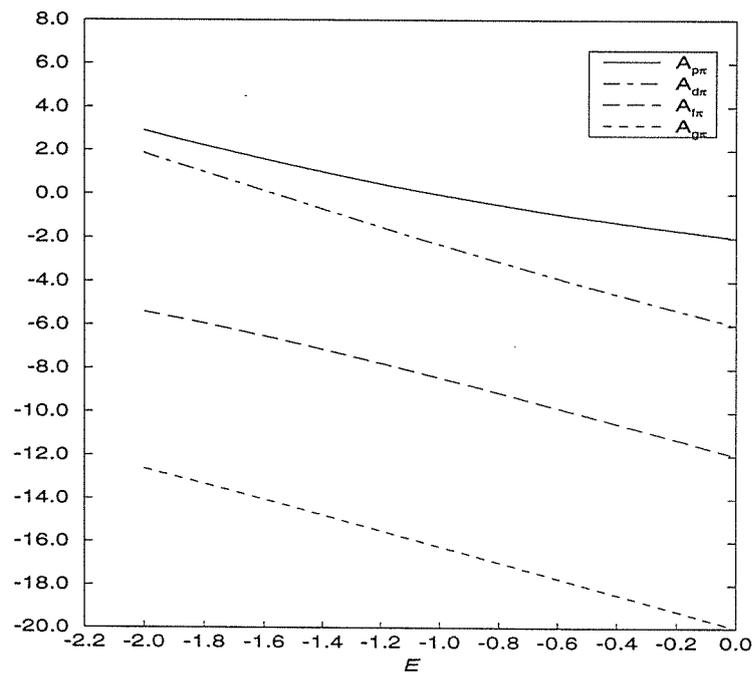
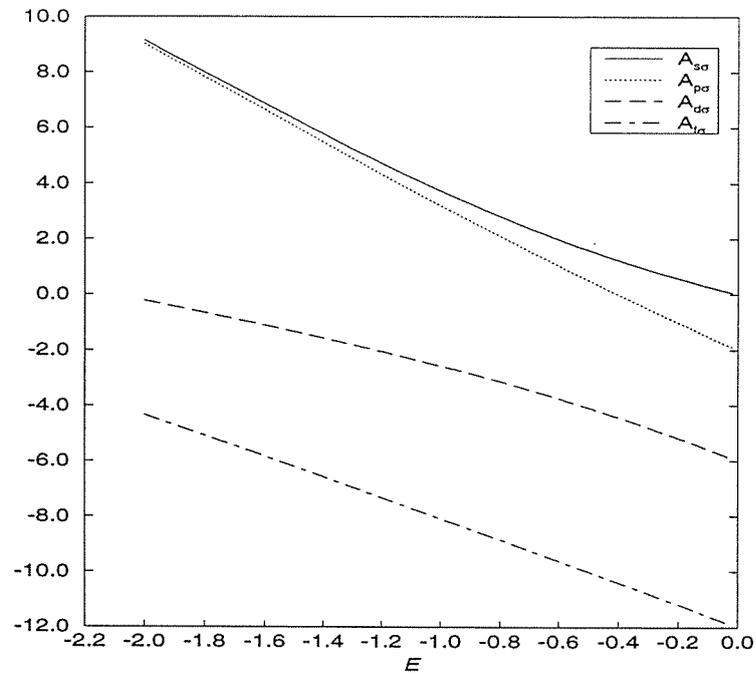
$$\begin{array}{l} \langle 0,0| \\ \langle 1,0| \\ \langle 2,0| \\ \langle 3,0| \\ \langle 4,0| \end{array} \begin{pmatrix} |0,0\rangle & |1,0\rangle & |2,0\rangle & |3,0\rangle & |4,0\rangle \\ 0.2405767 & 0.0000000 & 0.2151783 & 0.0000000 & 0.0000000 \\ 0.0000000 & -1.5669620 & 0.0000000 & 0.1889933 & 0.0000000 \\ 0.2151783 & 0.0000000 & -5.6219510 & 0.0000000 & 0.1844386 \\ 0.0000000 & 0.1889933 & 0.0000000 & -11.6311158 & 0.0000000 \\ 0.0000000 & 0.0000000 & 0.1844386 & 0.0000000 & -19.6344484 \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de \mathcal{L} sont:

$$\begin{array}{ccccc} A_1 & A_2 & A_3 & A_4 & A_5 \\ 0.2484663 & -1.5634142 & -5.6274129 & -11.6346636 & -19.6368761 \end{array}$$

Les vecteurs propres associés sont:

$$\begin{array}{l} \langle 0,0| \\ \langle 1,0| \\ \langle 2,0| \\ \langle 3,0| \\ \langle 4,0| \end{array} \begin{array}{ccccc} |z^1\rangle & |z^2\rangle & |z^3\rangle & |z^4\rangle & |z^5\rangle \\ 0.9993284 & 0.0000000 & -0.0366421 & 0.0000000 & 0.0001425 \\ 0.0000000 & 0.9998238 & 0.0000000 & -0.0187689 & 0.0000000 \\ 0.0366408 & 0.0000000 & 0.9992418 & 0.0000000 & -0.0131612 \\ 0.0000000 & 0.0187689 & 0.0000000 & 0.9998238 & 0.0000000 \\ 0.0003399 & 0.0000000 & 0.0131576 & 0.0000000 & 0.9999134 \end{array}$$

Figure 2.2: Classification des constantes de séparation pour $R=4.0$ u.a

Pour $l=0$ ($l - m + 1 = 1$), la constante de séparation et le vecteur propre associés sont A_1 et $|z^1\rangle$.

Nous voyons que pour $R=2.0$ u.a pour chaque l et donc pour chaque α , la composante $z_{i,m}^\alpha$ suivant $|\tilde{l} = \alpha, m\rangle$ est la plus grande.

2.1.3 Discussion des résultats

Sur le tableau (2.1), nous donnons les constantes de séparation que nous avons calculées et celles de Madsen et Peek [10] notées respectivement A et A_{MP} pour l'orbitale $1s\sigma$ et pour R variant de 2.0 à 10.0 u.a par pas de 2.0 u.a. Sur ce tableau, nous donnons aussi la différence $\Delta_A = A - A_{MP}$.

R(u.a)	E(u.a)	A	A_{MP}	Δ_A
2.0	-1.102634214	0.811729584	0.811729584	$< 10^{-9}$
4.0	-0.796084884	2.799588761	2.799588762	-10^{-9}
6.0	-0.678635714	6.453603729	6.453603723	$6 \cdot 10^{-9}$
8.0	-0.627570389	12.226174625	12.226174625	$< 10^{-9}$
10.0	-0.600578728	20.133293149	20.133293131	$1.8 \cdot 10^{-8}$

Tableau 2.1: Comparaison entre les constantes de séparation calculées et celles données par Madsen et Peek

Les constantes de séparation calculées à partir de la diagonalisation de \mathcal{L} diffèrent de celles de Madsen et Peek au plus au niveau du huitième chiffre significatif.

Analogie avec la théorie des perturbations stationnaires

Si on tronque le développement à \tilde{l}_{max} , les $(\tilde{l}_{max} - m + 1)$ valeurs propres de l'opérateur L_0 sont :

$$\begin{cases} A_m &= -m(m+1) \\ A_{m+1} &= -(m+1)(m+2) \\ A_{m+2} &= -(m+2)(m+3) \\ &\vdots \\ A_{\tilde{l}_{max}} &= -\tilde{l}_{max}(\tilde{l}_{max}+1) \end{cases}$$

- Pour $\tilde{l}_{max} = m$:

La matrice \mathcal{L} se réduit à un seul élément :

$$\langle m, m | L | m, m \rangle = -m(m+1) + \frac{p^2}{2m+3} \quad (2.4)$$

et le terme $\frac{p^2}{2m+3} = \langle m, m | L_1 | m, m \rangle$ joue le rôle d'une correction à l'ordre 1 à la valeur propre $-m(m+1)$ de L_0 non dégénérée.

- Pour $\tilde{l}_{max} \geq m+1$:

La base $\{|\tilde{l}, m\rangle\}$ est réduite à $\tilde{l}_{max}-m+1$ éléments. La diagonalisation la matrice \mathcal{L} trouve son analogue dans le cas quasi-dégénéré où on diagonalise la restriction au sous-espace de quasi-dégénérescence de l'opérateur L afin de déterminer les valeurs propres corrigées de L_0 .

Pour certaines valeurs de p^2 , on est réellement dans le cas quasi-dégénéré. Par exemple pour $m=0$, notons $|0,0\rangle$ et $|2,0\rangle$ les kets correspondants aux polynômes de Legendre associés $P_0^0(\eta)$ et $P_2^0(\eta)$ de valeurs propres respectives $A_0=0$ et $A_2=-6$.

- Pour H_2^+ : $-2.0 \leq E < 0$ u.a et $0.2 \leq R \leq 10.0$ u.a. Par conséquent, $0 < p^2 \leq 100$ u.a.

Par ailleurs, $|A_0 - A_2| = 6$ et $|\langle 0 | L_1 | 2 \rangle| = \frac{p^2}{3} \sqrt{\frac{4}{5}} \simeq 0.3p^2$. Alors, $|A_0 - A_2|$ peut être du même ordre de grandeur ou plus petit que $|\langle 0 | L_1 | 2 \rangle|$.

2.1.4 Variation de la constante de séparation en fonction de R, E et p^2

En fonction de E

Nous avons représenté sur la figure (2.3) la variation de A en fonction de E pour l et m fixés.

Pour $E \rightarrow 0$ (seuil d'ionisation) A tend vers $A_l = -l(l+1)$, $\forall R$. En effet, pour $E \rightarrow 0$ l'électron se trouve sur un état très excité, état de Rydberg, ce qui correspond à la situation où $r \gg R$, nous retrouvons alors une symétrie sphérique: L'électron ne distingue plus les deux noyaux mais, un seul noyau de charge totale $z=2$ (pour H_2^+ , $z = z_A + z_B = 2$).

Pour les énergies plus faibles, l'électron ne se trouve plus dans un état très excité, donc il distingue l'anisotropie du coeur formé par les deux noyaux.

En fonction de R

Les constantes de séparation A_α tendent vers $A_l = -l(l+1)$ quand $R \rightarrow 0$ voir figure (2.4).

Là aussi, nous retrouvons la symétrie sphérique lorsque $R \rightarrow 0$. Pour $R > 0$, A_α s'écarte de A_l ce qui est en conformité avec la brisure de la symétrie sphérique.

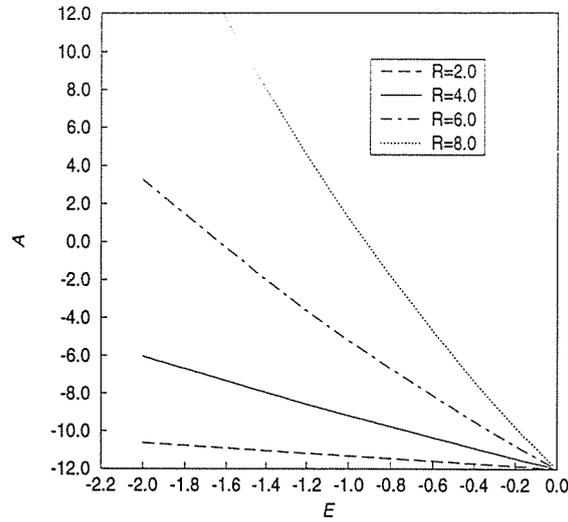


Figure 2.3: Variation de A en fonction de l'énergie pour $m = 2$ et $l = 3$

En fonction de p^2

$p^2 = -\frac{1}{2}ER^2$ est un paramètre important vu que pour H_2^+ , l'équation angulaire ne dépend pas de R et de E séparément mais de p^2 , pour m fixée

Pour $p^2 \rightarrow 0$ (ce qui correspond à R ou $E \rightarrow 0$), les constantes de séparation sont repérées par l . Ainsi, pour chaque p^2 et pour m fixée, on peut déterminer les constantes de séparation associées à chaque l suivant l'ordre :

Pour $m=0$ $A_{s\sigma} > A_{p\sigma} > A_{d\sigma} > A_{f\sigma} > \dots$

Pour $m=1$ $A_{p\pi} > A_{d\pi} > A_{f\pi} > A_{g\pi} > \dots$

Ce résultat est cohérent avec les résultats de la section 2.1.4 .

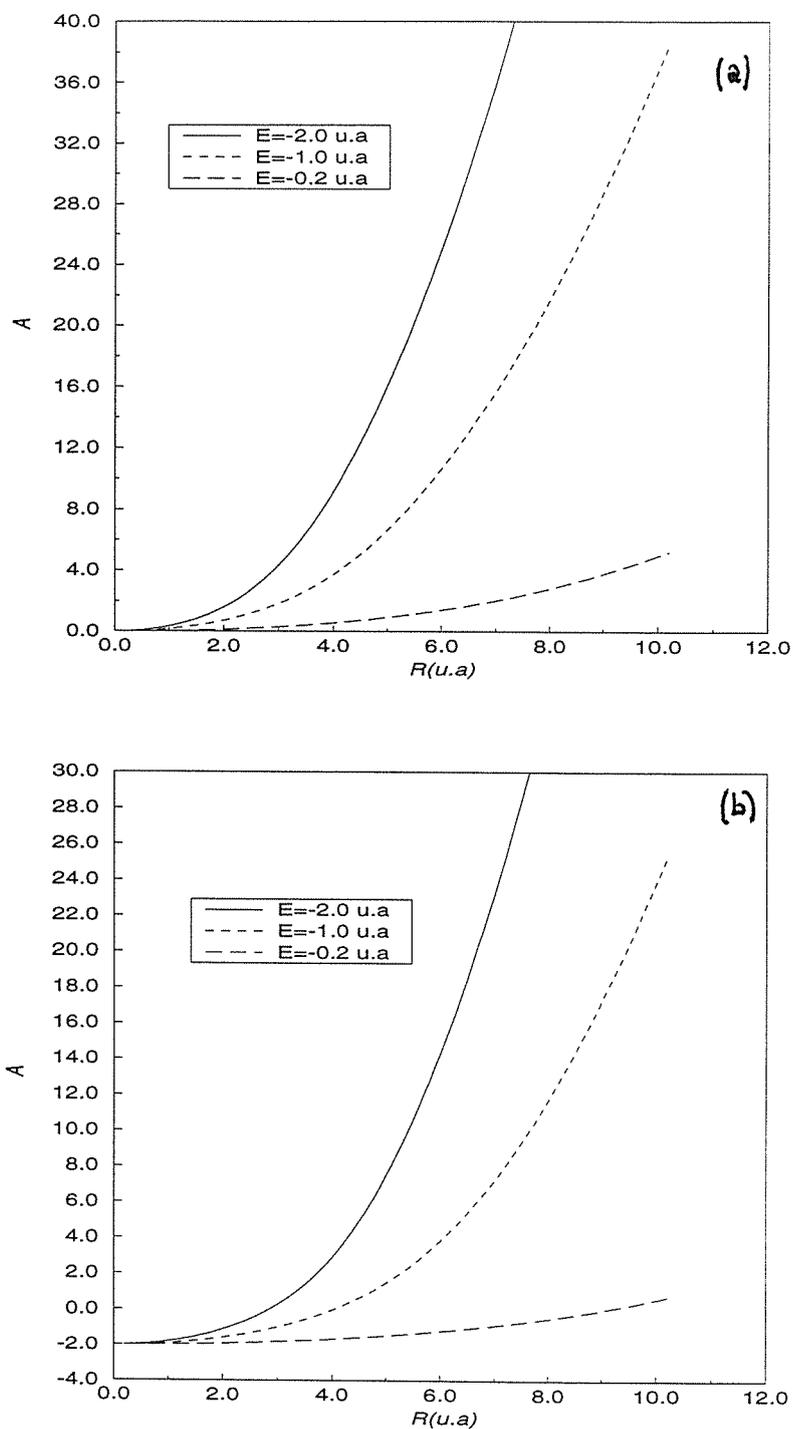
Sur les figures (2.5) et (2.6), nous avons représenté la variation de A en fonction de p^2 pour différents couples (m, l) .

2.1.5 Décomposition de la fonction angulaire $M(\eta)$ sur les polynômes de Legendre associés

Nous rappelons que :

$$M(l, m, \eta, p) = \sum_{\tilde{l}=m}^{\tilde{l}_{max}} z_{\tilde{l}m} P_{\tilde{l}m}(\eta) \quad (2.5)$$

où les polynômes $P_{\tilde{l}m}(\eta)$ sont définis dans (1.48) et $\tilde{l}_{max}=m+19$.

Figure 2.4: Variation de A en fonction de R (a) $s\sigma$, (b) $p\pi$

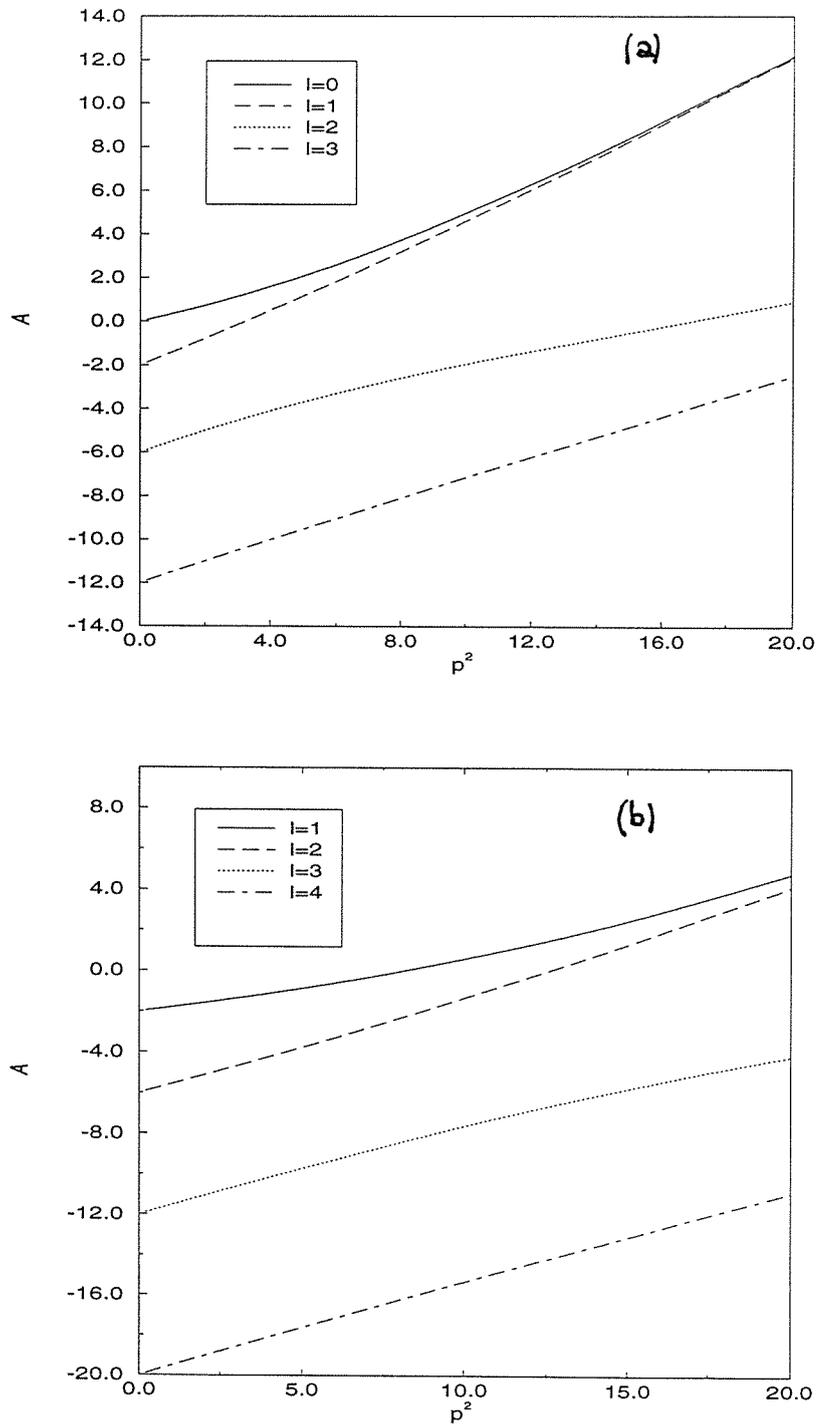
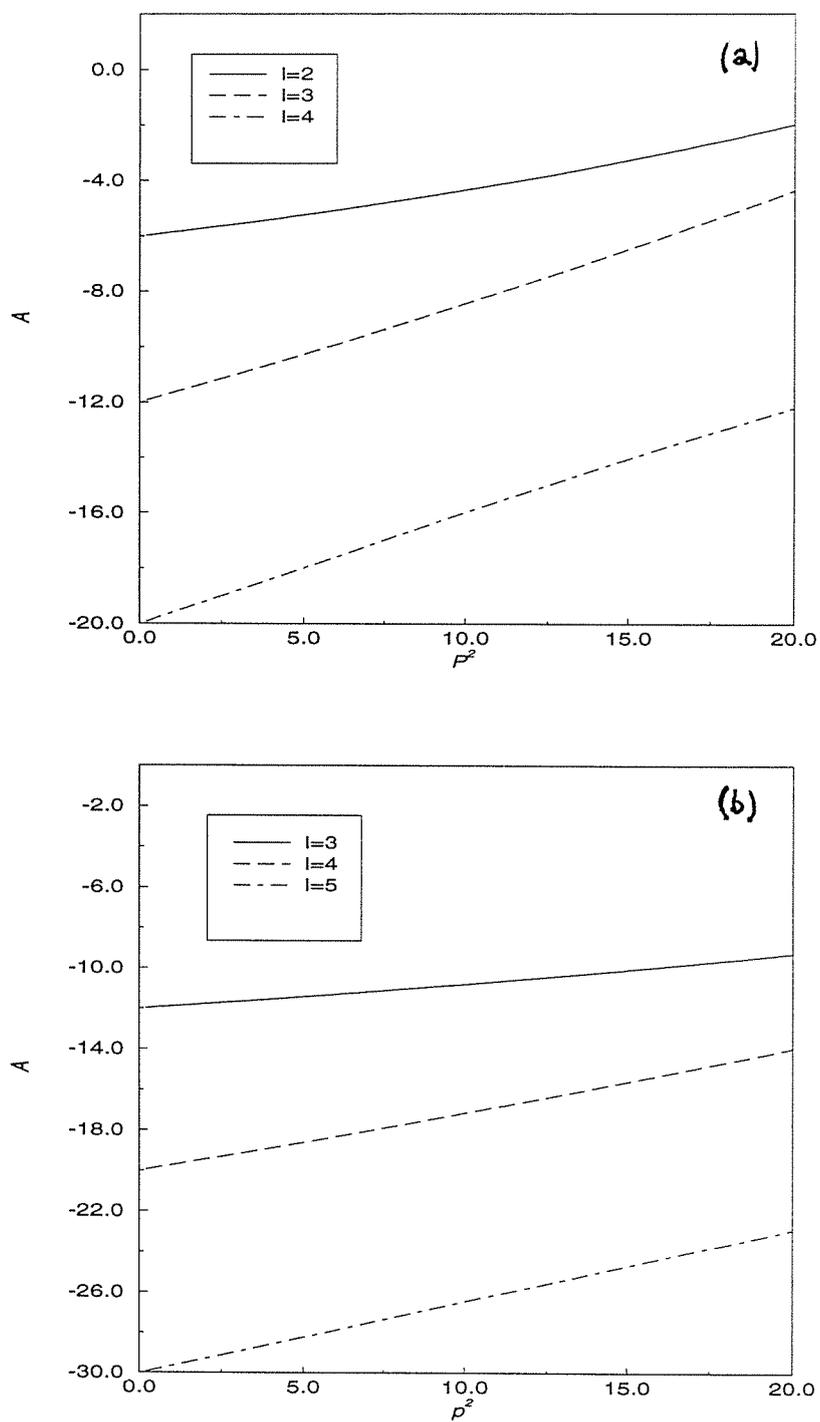


Figure 2.5: Variation de A en fonction de p^2 courbes (a) $m = 0$, (b) $m = 1$

Figure 2.6: Variation de A en fonction de p^2 courbes (a) $m = 2$, (b) $m = 3$

Pour R, m, E et l fixés, les $z_{\tilde{l}m}$ ne sont autres que les composantes du vecteur propre d'indice $(l - m + 1)$ de \mathcal{L} sur les kets de la base $\{|\tilde{l}, m\rangle\}$.

Sur les figures (2.7) et (2.8), nous avons représenté la fonction $M(\eta)$ et les principaux termes $z_{\tilde{l}m}P_{\tilde{l}m}(\eta)$ intervenants dans (2.5).

Pour R faible

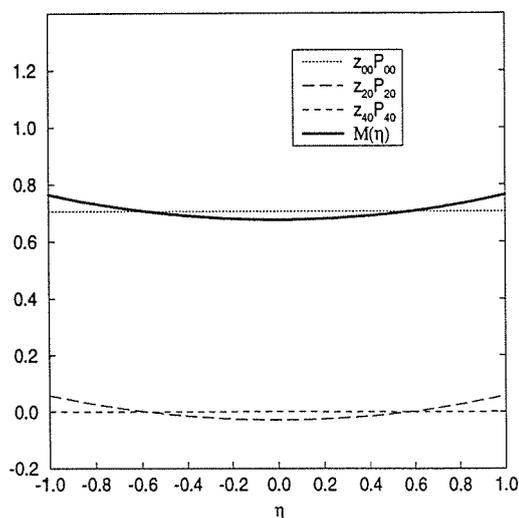


Figure 2.7: $M(\eta)$ pour $m=0$, $R=2.0$ u.a et $E=-0.360865$ u.a

Pour R faible, la fonction angulaire $M(\eta)$ est dominée par $z_{00}P_{00}(\eta)$ qui est proportionnel au polynôme de Legendre associés $P_0^0(\eta) = 1$ voir figure (2.7).

En effet, on a vu que dans la section 1.2.5 $M(\eta)$ tend vers un polynôme de Legendre pour $R \rightarrow 0$.

Pour $R=2.0$ u.a, $E=-0.360865$ u.a, $m=0$ et $l=0$ on a:

$$M(\eta) = 0.9993284 P_{00}(\eta) + 0.0366408 P_{20}(\eta) + 0.0003399 P_{40}(\eta) + 0.0000015 P_{60}(\eta) + \dots$$

Pour H_2^+ , les seuls éléments de matrice non nuls de la matrice \mathcal{L} sont ceux qui couplent les états $|\tilde{l}, m\rangle$ avec $|\tilde{l} + 2, m\rangle$ et $|\tilde{l} - 2, m\rangle$. Donc, \tilde{l} et m ont même parité. Nous voyons sur l'exemple ci-dessus que m étant paire, les seules composantes non nulles $z_{\tilde{l}m}$ sont celles pour lesquelles \tilde{l} est pair. Nous n'avons pas représenté le terme en $P_{60}(\eta)$ sur la figure (2.7) pour ne pas encombrer la figure et parce que ce terme est pratiquement nul.

Pour R grand

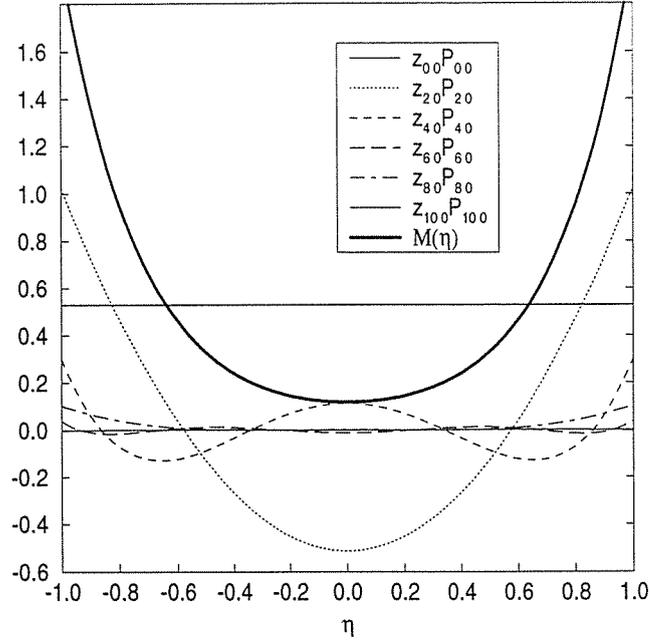


Figure 2.8: $M(\eta)$ pour $m=0$, $R=10.0$ u.a et $E=-0.360865$ u.a

Pour $R=10.0$ u.a , $E=-0.360865$ u.a , $m=0$ et $l=0$ on a :

$$\begin{aligned}
 M(\eta) = & 0.7482124 P_{00}(\eta) + 0.6479378 P_{20}(\eta) + 0.1418868 P_{40}(\eta) \\
 & + 0.0149016 P_{60}(\eta) + 0.0009195 P_{80}(\eta) + 0.00000373 P_{100}(\eta) \\
 & + 0.0000011 P_{120}(\eta) + \dots
 \end{aligned}$$

Pour R grand, on s'éloigne du cas sphérique et donc le terme $z_{00}P_{00}(\eta)$ n'est plus dominant. On a une distorsion de $M(\eta)$ par rapport au cas sphérique. Ce qui change dans cet exemple par rapport au cas précédant est la valeur de R uniquement, on a toujours m et \bar{l} de même parité.

2.1.6 Nombre de noeuds de la fonction angulaire

Sur la figure (2.9), nous avons représenté la fonction angulaire $M(\eta)$ pour $m = l = 0$ et R variant de 0 à 10 u.a . Quand R augmente, la fonction angulaire se tord tout en gardant le même nombre de noeuds que pour $R=0$. Nous rappelons que pour $R=0$, $M(\eta)$ se réduit au polynôme de Legendre $P_l^m(\eta)$ qui admet $l - m$ noeuds.

Sur les figures (2.10) et (2.11), nous avons représenté quelques fonctions angulaires $M(\eta)$ ($m = 1$ et $1 \leq l \leq 4$) respectivement pour $R=2.0$ u.a et $R=8.0$ u.a. Pour les mêmes valeurs de l , nous avons représenté, sur la figure (2.12), les po-

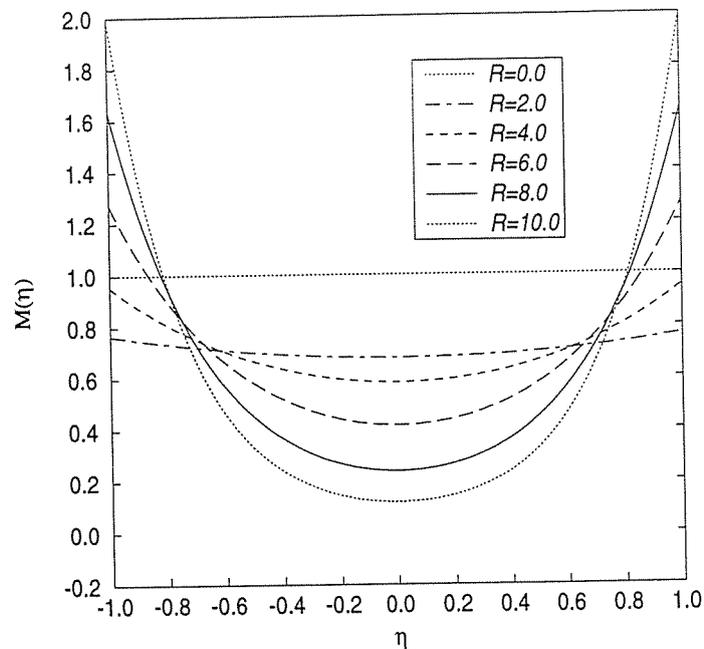


Figure 2.9: Évolution de la fonction angulaire $M(\eta)$ avec R pour $m = l=0$

lynômes $P_{lm}(\eta)$ correspondants. Nous rappelons que les polynômes $P_{lm}(\eta)$ sont reliés aux polynômes de Legendre associés $P_l^m(\eta)$ par la relation (1.48). Dans l'annexe B, nous donnons l'expression de ces polynômes en fonction de η .

Nous voyons sur ces figures que quelle que soit la valeur de la distance inter-nucléaire R , pour m et l donnés, $M(\eta)$ admet le même nombre de noeuds que le polynôme $P_{lm}(\eta)$.

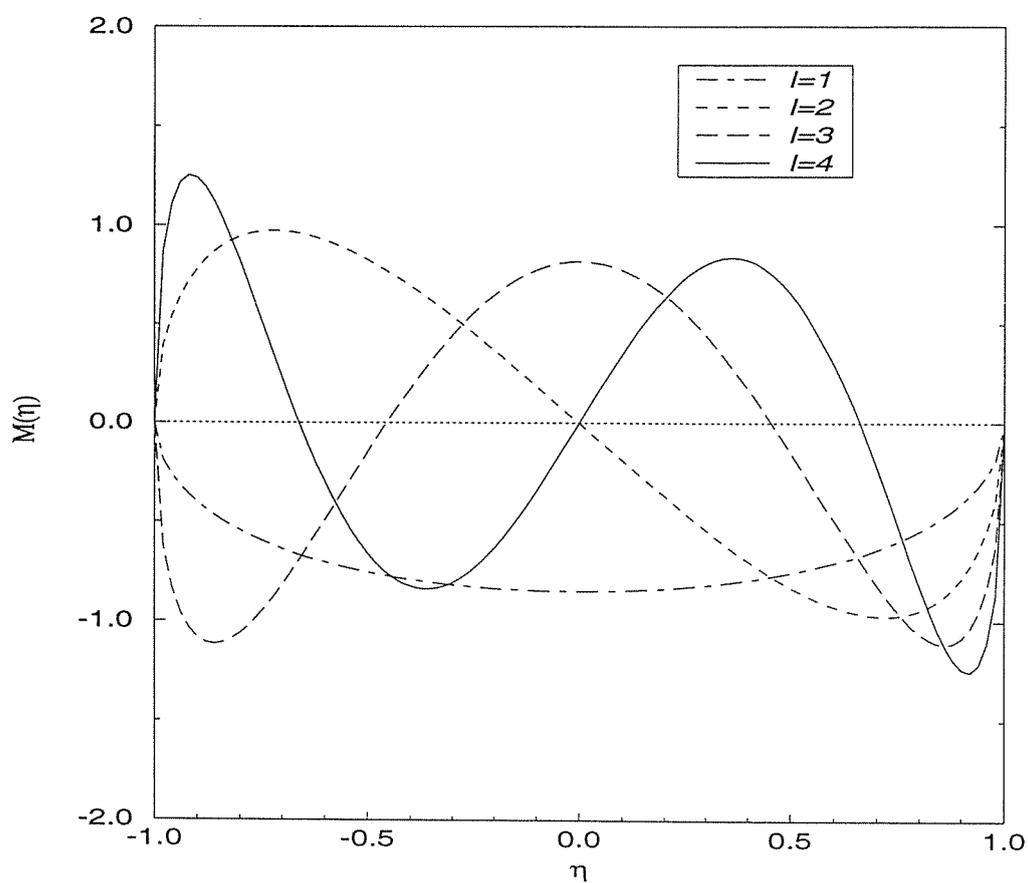


Figure 2.10: Fonctions angulaires $M(\eta)$ pour $m = 1$, $1 \leq l \leq 4$, $E = -0.5$ u.a et $R = 2.0$ u.a

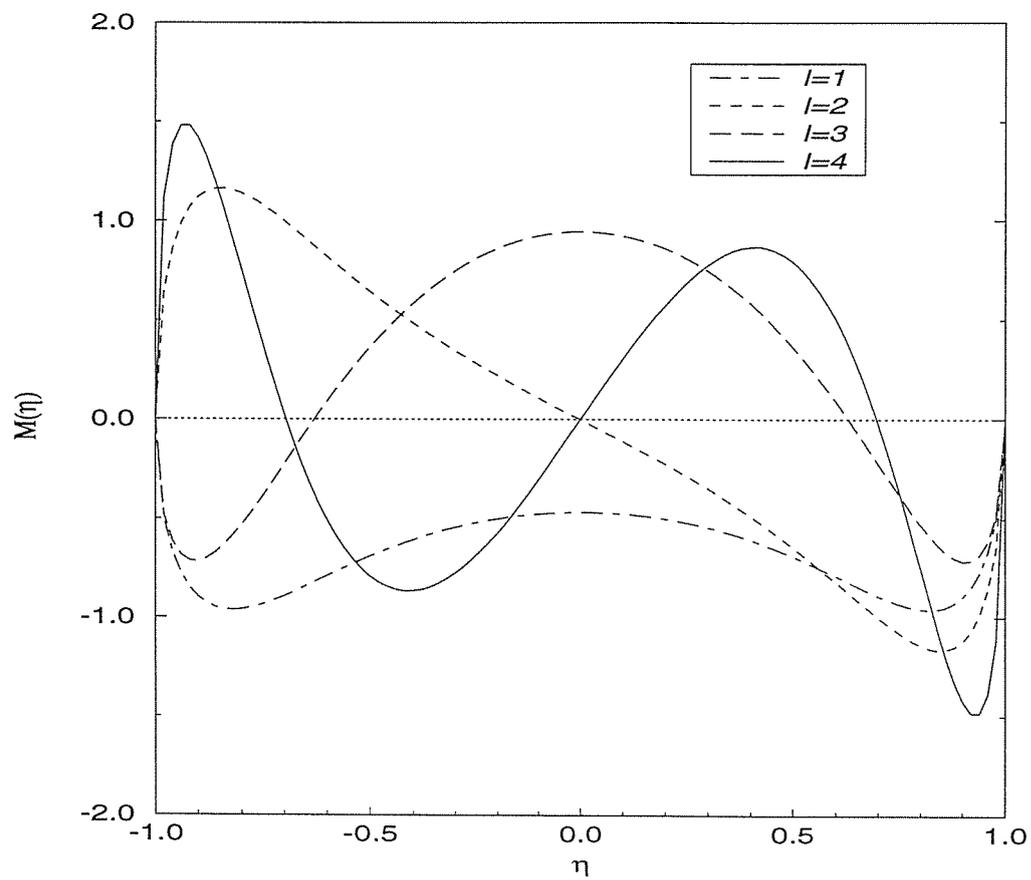


Figure 2.11: Fonctions angulaires $M(\eta)$ pour $m = 1$, $1 \leq l \leq 4$, $E = -0.5$ u.a et $R = 8.0$ u.a

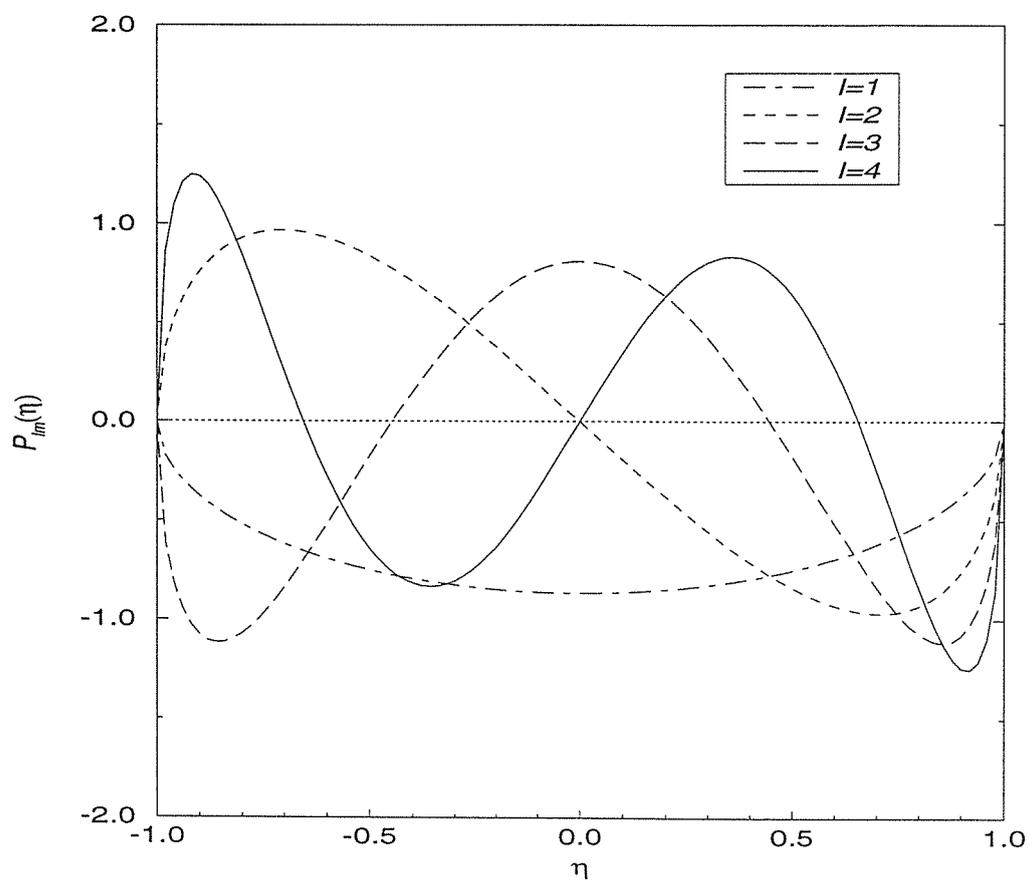


Figure 2.12: Polynômes $P_{lm}(\eta)$ pour $m=1$ et $1 \leq l \leq 4$

2.2. ÉQUATION RADIALE

2.2 Équation radiale

2.2.1 Potentiel effectif

Reprenons l'équation radiale dans(1.31):

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + A - p^2 + R(z_A + z_B)\xi - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right] \Xi(\xi) = 0 \quad (2.6)$$

posons

$$\Xi(\xi) = \frac{\chi(\xi)}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \quad (2.7)$$

La détermination de $\Xi(\xi)$ écrite sous cette forme, est analogue à la détermination de $\mathcal{R}(r) = \frac{U(r)}{r}$ en coordonnées sphériques.

L'équation vérifiée par $\chi(\xi)$ est :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{A + zR\xi - p^2\xi^2}{\xi^2 - 1} + \frac{1 - m^2}{(\xi^2 - 1)^2} \right] \chi(\xi) = 0 \quad (2.8)$$

avec $z = z_A + z_B$

Elle peut être écrite sous la forme:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - p^2 - V_{eff}(\xi) \right] \chi(\xi) = 0 \quad (2.9)$$

avec

$$V_{eff}(\xi) = -\frac{zR}{\xi - 1} + \frac{p^2 + zR - A}{\xi^2 - 1} + \frac{m^2 - 1}{(\xi^2 - 1)^2} \quad (2.10)$$

L'équation (2.9) écrite ainsi, est analogue à l'équation radiale d'un atome hydrogénoïde en (u.a):

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2E - 2V_{eff}(r) \right] U(r) = 0 \quad (2.11)$$

avec

$$V_{eff}(r) = -\frac{z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (2.12)$$

$V_{eff}(r)$ est appelé potentiel effectif

$$\text{où } \left\{ \begin{array}{l} -\frac{z}{r} \\ \text{et} \\ \frac{l(l+1)}{2r^2} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{est le terme coulombien} \\ \\ \text{est le terme centrifuge} \end{array}$$

Pour $\xi \rightarrow \infty$ ce qui est équivalent à $R \rightarrow 0$ les termes intervenant dans (2.10) se comportent comme:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{zR}{\xi - 1} \longrightarrow \frac{zR}{\xi} \\ \frac{p^2 + zR - A}{\xi^2 - 1} \longrightarrow \frac{p^2 + zR - A}{\xi^2} \end{array} \right.$$

Ainsi, nous appellerons dans (2.10):

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{eff}(\xi) \quad \text{le potentiel effectif} \\ \frac{-zR}{\xi - 1} \quad \text{le terme coulombien} \\ \frac{p^2 + zR - A}{\xi^2 - 1} \quad \text{le terme centrifuge} \end{array} \right.$$

Dans (2.10), le terme $\frac{m^2 - 1}{(\xi^2 - 1)^2} \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} \frac{m^2 - 1}{\xi^4}$ joue le même rôle que le potentiel de polarisation $-\frac{\alpha}{r^4}$ du dipôle induit qui apparaît dans le cas d'un atome non hydrogénoïde. Nous appellerons ce terme, le terme de polarisation.

Remarque: Pour $m = 1$ le terme de polarisation disparaît.

Sur les figures (2.13) et (2.14) nous avons représenté les différents termes intervenant dans l'expression du potentiel effectif pour différentes orbitales et différentes valeurs de R .

Nous constatons que pour toutes les orbitales, le potentiel effectif présente un puits de potentiel très attractif pour ξ proche de l'origine 1.

Pour les orbitales $3d\sigma$ figure(2.13 (b)) et $4f\sigma$ figure(2.14 (a)), il apparaît une barrière de potentiel et un minimum dus au terme centrifuge.

Ces figures montrent que pour ξ grand, c'est le terme coulombien qui l'emporte, ce qui est prévisible à partir du comportement asymptotique de tous les termes pour $\xi \rightarrow \infty$.

2.2.2 Comportement à l'origine, comportement asymptotique

Comportement à l'origine

Si nous reprenions l'expression proposée par Jaffé (1.54), pour $\xi \rightarrow 1$, elle s'écrit:

$$\Xi(\xi) = \frac{1}{2} 2^{\frac{zR}{2p}} e^{-p} (\xi - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^{-\frac{m}{2}} \sum_{t=0}^{\infty} g_t \zeta^t \quad (2.13)$$

2.2. ÉQUATION RADIALE

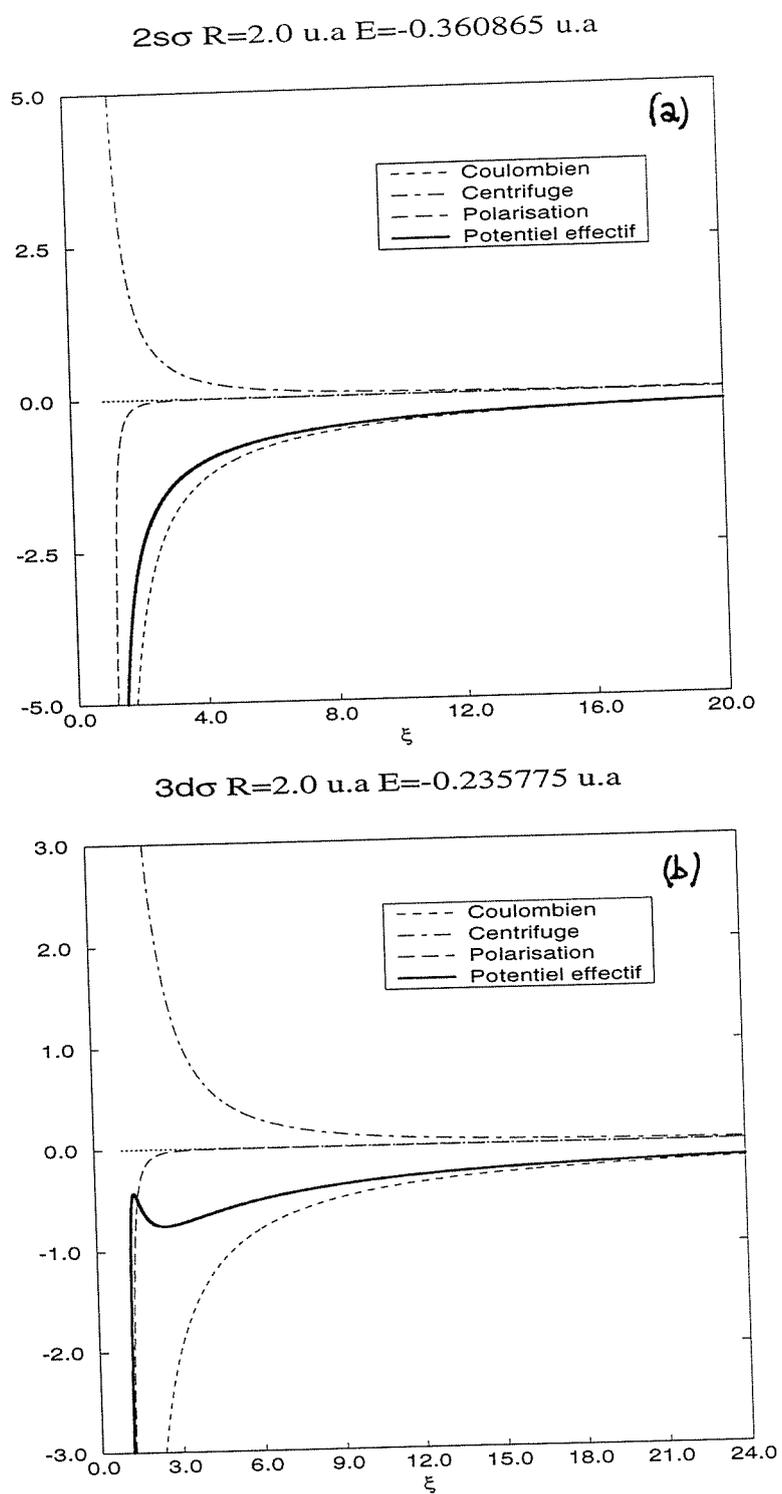


Figure 2.13: Termes intervenant dans $V_{eff}(\xi)$ pour $R=2.0$ u.a (a) $2s\sigma$, (b) $3d\sigma$

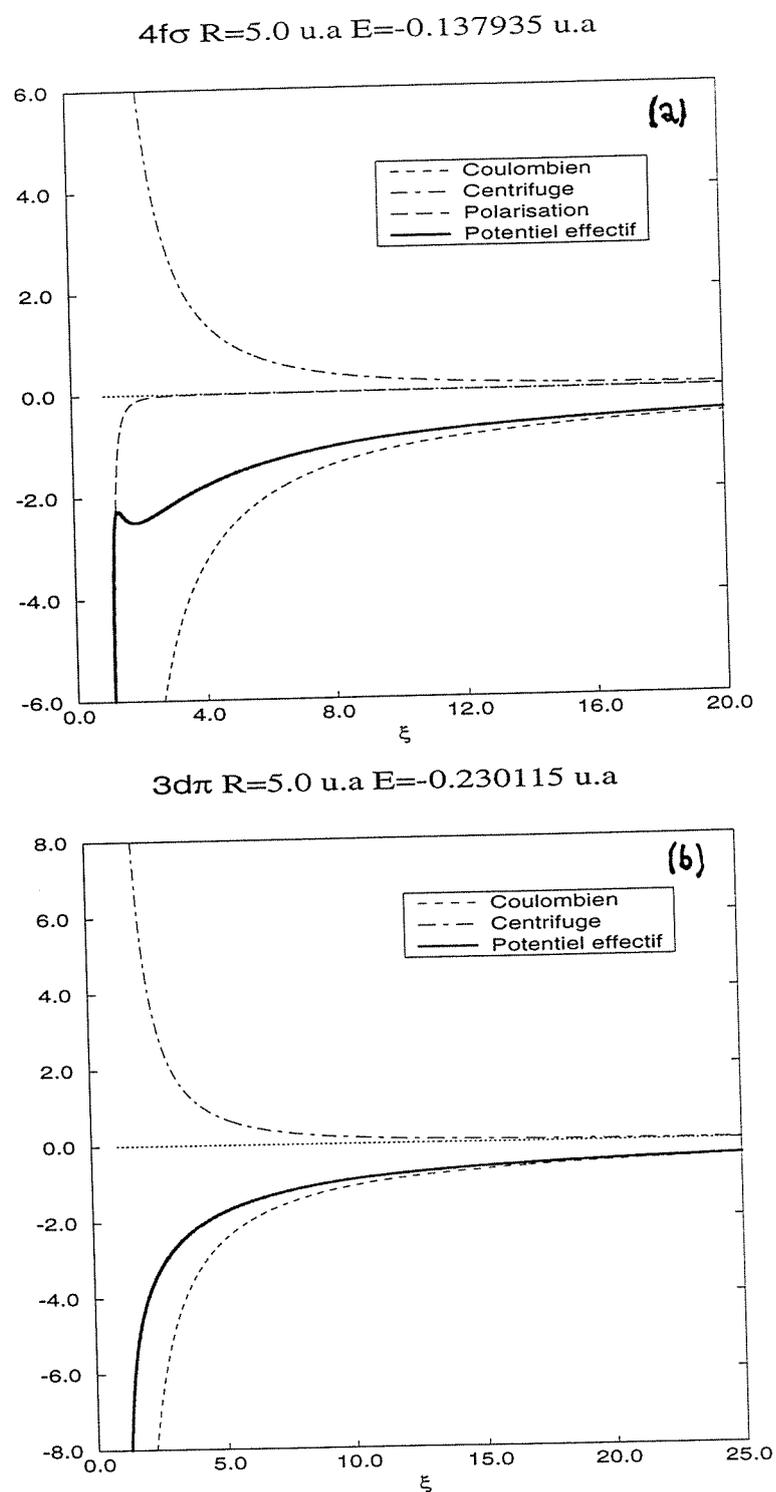


Figure 2.14: Termes intervenant dans $V_{eff}(\xi)$ pour $R=5.0$ u.a (a) $4f\sigma$, (b) $3d\pi$

avec $\zeta \rightarrow 0$ lorsque $\xi \rightarrow 1$. Faisons le changement de variables $u = \xi - 1$, ($u \rightarrow 0$ quand $\xi \rightarrow 1$). La fonction radiale peut s'écrire alors comme un développement en puissances de u :

$$\Xi(\xi) = (\xi - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^{-\frac{m}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k (\xi - 1)^k = \left(\frac{u}{u+2}\right)^{\frac{m}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k u^k \quad (2.14)$$

En remplaçant $\Xi(\xi)$ par sa nouvelle expression dans (2.6) on a:

$$\Xi(\xi) = \frac{1}{2} 2^{\frac{zR}{2p}} e^{-p} (\xi - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^{-\frac{m}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha'_k (\xi - 1)^k \quad (2.15)$$

Les α'_k vérifient la relation de récurrence:

$$a_k \alpha'_{k-2} + b_k \alpha'_{k-1} + c_k \alpha'_k + d_k \alpha'_{k+1} = 0 \quad (2.16)$$

avec

$$\begin{cases} a_k = -p^2 \\ b_k = (zR - 2p^2) \\ c_k = k(k+1) + A + zR - p^2 \\ d_k = 2(k+1)(m+k+1) \end{cases}$$

et $\alpha'_0 = 1$, $\alpha'_{-2} = \alpha'_{-1} = 0$.

Convergence des deux développements

posons

$$\Xi_u(\xi, k_{max}) = \frac{1}{2} 2^{\frac{zR}{2p}} e^{-p} (\xi - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^{-\frac{m}{2}} \sum_{k=0}^{k_{max}} \alpha'_k u^k \quad (2.17)$$

et

$$\Xi_\zeta(\xi, t_{max}) = \frac{1}{2} 2^{\frac{zR}{2p}} e^{-p} (\xi - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^{-\frac{m}{2}} \sum_{t=0}^{t_{max}} g_t \zeta^t \quad (2.18)$$

t_{max} et k_{max} dépendent de m, l, R et E . Les deux expressions précédentes sont équivalentes lorsque t_{max} et k_{max} sont infinis.

Les valeurs de t_{max} et k_{max} que nous avons données sur le tableau (2.2), pour $1 \leq \xi \leq 1.1$, sont telles que:

$$\begin{aligned} |\Xi_\zeta(\xi, t_{max}) - \Xi_\zeta(\xi, t_{max} + 1)| &< \varepsilon \\ |\Xi_u(\xi, k_{max}) - \Xi_u(\xi, k_{max} + 1)| &< \varepsilon \end{aligned}$$

où $\varepsilon = 10^{-6}$.

t_{max} et k_{max} sont alors les ordres à partir desquels $\Xi_\zeta(\xi, t_{max})$ et $\Xi_u(\xi, k_{max})$ ne varient plus d'une manière significative.

Le développement de Jaffé est meilleur vu qu'il nécessite moins de termes.

R(u.a)	E (u.a)	t_{max}	k_{max}
2.0	-0.360865	2	4
	-0.137315	3	5
6.0	-0.247555	2	4
	-0.121750	3	6

Tableau 2.2: t_{max} et k_{max} pour $1 \leq \xi \leq 1.1$

Comportement asymptotique

Reprenons l'équation (2.8). Examinons le comportement des termes intervenant dans cette équation pour $\xi \rightarrow \infty$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{A}{\xi^2 - 1} \longrightarrow \frac{A}{\xi^2} \\ \frac{zR\xi}{\xi^2 - 1} \longrightarrow \frac{zR}{\xi} \\ \frac{-p^2\xi^2}{\xi^2 - 1} \longrightarrow -p^2 \\ \frac{1 - m^2}{(\xi^2 - 1)^2} \longrightarrow \frac{1 - m^2}{\xi^4} \end{array} \right.$$

Le dernier terme a une contribution négligeable par rapport à celle des trois autres termes pour $\xi \rightarrow \infty$, nous n'en tiendrons pas compte par la suite.

L'équation (2.8) s'écrit alors: [16]

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{A}{\xi^2} + \frac{zR}{\xi} - p^2 \right] \chi(\xi) = 0 \quad (2.19)$$

Posons $p\xi = y$ alors $\xi = \frac{y}{p}$.

En remplaçant ξ par son expression dans (2.19) nous obtenons:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{A}{y^2} + \frac{2\gamma}{y} - 1 \right] \chi(y) = 0. \quad (2.20)$$

avec $\gamma = \frac{zR}{2p}$

Cette équation a pour solution une fonction de Whittaker [16, 17] dont le comportement asymptotique est:

$$\chi_{y \rightarrow \infty}(y) = e^{-y}(2y)^\gamma (1 + O(\frac{1}{y})) \quad (2.21)$$

soit:

$$\chi_{\xi \rightarrow \infty}(\xi) = e^{-p\xi} (2p\xi)^{\frac{zR}{2p}} \quad (2.22)$$

Comme $\frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{\xi}$ alors, la fonction radiale a pour expression:

$$\Xi(\xi) = \frac{1}{\xi} e^{-p\xi} (2p\xi)^{\frac{zR}{2p}} \quad (2.23)$$

- Expression de Jaffé pour $\xi \rightarrow \infty$
L'expression de Jaffé s'écrit :

$$\Xi_{\zeta}(\xi) \simeq \frac{1}{\xi} \xi^{\frac{zR}{2p}} e^{-p\xi} \underbrace{\left[\sum_{t=0}^{t_{max}} g_t \right]}_{G: \text{const}} \quad (2.24)$$

car $\zeta \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} 1$

Dans (2.23) et (2.24), le comportement asymptotique est donné par l'exponentielle vu que c'est le terme prédominant. Pour $\xi \rightarrow \infty$ les deux expressions sont équivalentes à un facteur multiplicatif près.

On voit que l'expression de Jaffé est satisfaisante pour les cas limites $\xi \rightarrow 1$ et $\xi \rightarrow \infty$ ce qu'on ne peut pas affirmer pour les valeurs intermédiaires de ξ .

2.2.3 Fonction radiale

Expression de Jaffé

Le nombre de termes suffisants t_{max} pour lequel la fonction radiale ne varie plus d'une manière significative dépend de l'orbitale considérée, donc de m, l, R et E .

Soit ε la précision sur la fonction radiale telle que:

$$|\Xi_{t_{max}}(\xi) - \Xi_{(t_{max}+1)}(\xi)| < \varepsilon \quad (2.25)$$

t_{max} dépendra alors de ε .

Examinons la variation du nombre de termes t_{max} avec m, l, R, E et ε . Pour $1 \leq \xi \leq 50$, nous donnons sur le tableau (2.3) t_{max} pour $m = l = 0$, pour différentes valeurs de R et de E et pour ε prenant alternativement les valeurs 10^{-6} et 10^{-8} .

Pour chaque ξ on a un t_{max} suffisant. Le t_{max} qu'on a écrit dans le tableau (2.3) est le plus grand de tous les t_{max} associés à tous les ξ .

Exemples:

♠ pour $m=0, l=0, R=2.0$ u.a, $E=-1.102625$ u.a et $\xi = 2.0$

$t_{max}=2$ est suffisant aussi bien pour $\varepsilon = 10^{-6}$ que pour $\varepsilon = 10^{-5} \dots$ (tableau 2.4).

♠ pour $m=0, l=0, R=6.0$ u.a, $E=-0.247555$ u.a et $\varepsilon = 10^{-6}$. Pour ξ variant de 1.0 à 2.0, sur le tableau (2.5) nous avons noté o la situation où t_{max} est suffisant et n dans le cas contraire.

R(u.a)	E (u.a)	ε	t_{max}
2.0	-0.360865	10^{-6}	4
		10^{-8}	27
	-0.137315	10^{-6}	26
		10^{-8}	793
6.0	-0.247555	10^{-6}	3
		10^{-8}	74
	-0.122750	10^{-6}	38
		10^{-8}	345

Tableau 2.3: t_{max} pour $m = l = 0$ et pour $\varepsilon = 10^{-6}$, $\varepsilon = 10^{-8}$

ε	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}
t_{max}	1	2	10

Tableau 2.4: Variation de t_{max} avec la précision ε pour $m = l = 0$, $R=2.0$ u.a., $E=-1.102625$ u.a et $\xi = 2.0$

ξ	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
tmax											
0	o	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n
1	o	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n
2	o	o	o	o	o	o	n	n	n	n	n
3	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

Tableau 2.5: Recherche de t_{max} suffisant pour $1 \leq \xi \leq 2$, $m = l=0$, $R=6.0$ u.a., $E=-0.247555$ u.a et $\varepsilon = 10^{-6}$

ξ	1.0	1.2	2.0	3.0	7.0	8.0	10.0	15.0	17.0
t_{max}	0	4	9	16	103	149	5	3	1

Tableau 2.6: Variation de t_{max} avec ξ pour $m = l = 0$, $R=10.0$ u.a et $E=-0.0732066$ u.a

variation de t_{max} avec ξ

Sur le tableau (2.6), nous portons les valeurs prises par t_{max} pour différentes valeurs de ξ et pour $m = l = 0$, $R=10.0$ u.a et $E=-0.0732066$ u.a

Nous avons pris l'exemple d'une énergie assez haute dont la fonction radiale $\Xi(\xi)$ oscille beaucoup c'est ce qui explique les valeurs élevées de t_{max} .

Cette situation ne se présente pas lorsque nous considérons une énergie dont la fonction radiale présente peu d'oscillations.

Nous pouvons en déduire que le développement de Jaffé est satisfaisant uniquement près de l'origine et pour les valeurs de ξ très élevées.

Pour déterminer $\Xi(\xi)$ nous utiliserons, dans ce travail, le développement de Jaffé pour démarrer les propagateurs numériques en ξ proche de 1 (voir section suivante).

2.2.4 Utilisation des propagateurs numériques

En vue d'utiliser le formalisme de la matrice \mathcal{R} , il faut confiner les orbitales électroniques dans un volume fini appelé "volume de réaction" en imposant des conditions aux limites sur les fonctions radiales et sur leur dérivées sur la surface de ce volume. Le volume de réaction est un ellipsoïde d'équation $\xi = \xi_0$.

On doit alors résoudre l'équation radiale en imposant des conditions aux limites en $\xi = 1$ (à l'origine) et en $\xi = \xi_0$.

L'idée est de faire une intégration sortante en partant de $\xi = 1$ et une intégration entrante en partant de $\xi = \xi_0$, en utilisant des propagateurs numériques, ensuite de les raccorder.

Les propagateurs numériques que nous utilisons sont deux variantes de celui de Numerov [18]. Le premier est le propagateur de Numerov-Cooley [19], le second est celui de Numerov-Robicheaux [20]. Nous appellerons ces deux variantes respectivement méthodes NCV et NRV.

Dans toute la suite, aussi bien pour l'intégration sortante qu'entrante, nous utiliserons les deux méthodes d'intégration dont nous comparerons les résultats.

Nous nous intéresserons d'abord à l'intégration sortante décrite par les deux propagateurs.

Intégration sortante

Pour démarrer un propagateur numérique, il faut connaître la valeur de la fonction radiale au point de départ. On a vu que pour $\xi \rightarrow 1$, l'expression de Jaffé est satisfaisante. Ainsi, on prendra comme valeurs de départ celles données par le développement de Jaffé.

Commençons d'abord par décrire les deux méthodes numériques utilisées pour l'intégration sortante.

♣ Méthode NRV:

Robicheaux a introduit une variante du propagateur de Numerov dans l'étude des collisions $e^- - H_2^+$ pour déterminer les fonctions d'ondes du continuum de H_2^+ .

Pour les états du continuum, l'équation différentielle équivalente à (2.8) s'écrit:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + k^2(\xi) \right] G(\xi) = 0 \quad (2.26)$$

avec

$$k^2(\xi) = \frac{\left[A - p^2 \xi^2 + 2R\xi + \frac{1 - m^2}{\xi^2 - 1} \right]}{\xi^2 - 1} \quad (2.27)$$

L'équation (2.26) donne une solution qui a une singularité d'ordre 2 en $\xi = 1$ et une singularité essentielle en $\xi \rightarrow \infty$ pour E ou $p^2 \neq 0$.

Pour contourner le problème de singularité en $\xi = 1$ pour les fonctions d'onde du continuum, Robicheaux utilise une grille quadratique en ξ de façon à avoir un grand nombre de points proches de 1.

La grille quadratique est obtenue en posant $\xi = 1 + s^2$ où les points s sont équidistants et constituent une grille linéaire. Soient s_i ces points alors, $s_i = i\Delta$ où Δ est le pas.

Comme $\xi \geq 1$ alors $s \geq 0$. On a $\partial \xi = 2s \partial s$. En remplaçant ξ et $\partial \xi$ par leur expressions en fonction de s et ∂s dans (2.8) on obtient l'équation en s :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial s^2} - \frac{1}{s} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{4}{(s^2 + 2)} \left\{ A + zR - p^2 + s^2(zR - 2p^2) - p^2 s^4 + \frac{1 - m^2}{s^2(s^2 + 2)} \right\} \right] \chi(s) = 0. \quad (2.28)$$

Cette équation est de la forme:

$$\chi''(s) - \frac{1}{s} \chi'(s) = A(s)\chi(s) + B(s) \quad (2.29)$$

avec

$$\begin{cases} A(s) = \frac{-4}{(s^2 + 2)} \left\{ A + zR - p^2 + s^2(zR - 2p^2) - p^2 s^4 + \frac{1 - m^2}{s^2(s^2 + 2)} \right\} \\ B(s) = 0 \end{cases} \quad (2.30)$$

Remarque: Robicheaux définit $p^2 = \frac{1}{2}ER^2 \geq 0$ pour $E \geq 0$ et donc p est réel.

Robicheaux propose un algorithme du type Numerov qui propage toute solution de l'équation différentielle (2.29) sous la forme :

$$\begin{aligned} \chi(s + \Delta) = & \left\{ \chi(s) \left[2 + \Delta^2 A(s) \left(\frac{5}{6} - \frac{\Delta^2}{4s^2} \right) \right] - \chi(s - \Delta) \left(1 + \frac{\Delta}{2s} \right) \left[1 - \frac{\Delta^2}{12} A(s - \Delta) \right] \right. \\ & \left. + \Delta^2 Q(s) \right\} / \left\{ \left(1 - \frac{\Delta}{2s} \right) \left[1 - \frac{\Delta^2}{12} A(s + \Delta) \right] \right\} + O(\Delta^5) \end{aligned} \quad (2.31)$$

avec

$$Q(s) = \frac{1}{12} \left(1 - \frac{\Delta}{2s} \right) B(s + \Delta) + \frac{1}{12} \left(1 + \frac{\Delta}{2s} \right) B(s - \Delta) + \left(\frac{5}{6} - \frac{\Delta^2}{4s^2} \right) B(s) \quad (2.32)$$

Mais comme $B(s) = 0 \forall s \geq 0$ alors, $Q(s) = 0$ et la relation de récurrence se réduit à:

$$\begin{aligned} \chi(s + \Delta) = & \left\{ \chi(s) \left[2 + \Delta^2 A(s) \left(\frac{5}{6} - \frac{\Delta^2}{4s^2} \right) \right] - \chi(s - \Delta) \left(1 + \frac{\Delta}{2s} \right) \left[1 - \frac{\Delta^2}{12} A(s - \Delta) \right] \right\} \\ & / \left\{ \left(1 - \frac{\Delta}{2s} \right) \left[1 - \frac{\Delta^2}{12} A(s + \Delta) \right] \right\} + O(\Delta^5) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Le propagateur de Robicheaux nécessite la connaissance de la fonction radiale en deux point de départ ou plus. Les deux points de départ sont $\xi_{r_0} = 1$ et $\xi_{r_1} = 1 + \Delta^2$.

Soient ξ_n et ξ_{n+1} deux points consécutifs de la grille quadratique, alors

$$\begin{cases} \xi_n & = 1 + (n\Delta)^2 \\ \xi_{n+1} & = 1 + [(n+1)\Delta]^2 \\ \xi_{n+1} - \xi_n & = \Delta^2(1 + 2n) \end{cases}$$

donc plus le numéro du point est élevé plus l'écart entre deux points consécutifs est grand. La grille quadratique est alors formée de points très rapprochés près de l'origine qui deviennent de plus en plus espacés quand ξ croit.

♣ Méthode NCV:

Klapisch a introduit une méthode basée sur le potentiel paramétrique pour déterminer les fonctions d'onde électroniques des atomes. Les paramètres sont déterminés numériquement grâce à la méthode de Numerov-Cooley.

Décrivons cette méthode dans le cas de l'ion H_2^+ .

L'équation (2.8) est de la forme

$$\chi''(\xi) = f(\xi)\chi(\xi) + g(\xi) \quad (2.34)$$

avec

$$\begin{cases} f(\xi) = \frac{p^2\xi^2 - A - zR\xi}{\xi^2 - 1} + \frac{m^2 - 1}{(\xi^2 - 1)^2} \\ g(\xi) = 0 \end{cases}$$

Les points ξ sont équidistants $\xi_n = 1 + nh$ avec h le pas. Les points ξ constituent une grille linéaire.

Une solution de l'équation différentielle (2.34) peut être déterminée point par point en utilisant la relation de récurrence:

$$\chi(\xi + h) = \frac{[2 + \frac{10h^2}{12}f(\xi)]\chi(\xi) - [1 - \frac{h^2}{12}f(\xi - h)]\chi(\xi - h)}{1 - \frac{h^2}{12}f(\xi + h)} \quad (2.35)$$

et en connaissant la valeur de la fonction $\chi(\xi)$ en deux points de départ $\xi_{n_0} = 1$ et $\xi_{n_1} = 1 + h$.

Remarque: Nous avons utilisé pour les points de départ les notations ξ_{n_0} pour la méthode NCV et ξ_{r_0} pour la méthode NRV pour ne pas les confondre avec ξ_0 point de départ pour l'intégration entrante.

• **Choix du point de départ:**

Nous démarrons les propagateurs numériques en $\xi = \xi_{\text{départ}}$. Les valeurs de $\chi(\xi)$ pour $1 \leq \xi \leq \xi_{\text{départ}}$ sont obtenues en utilisant le développement de Jaffé.

Sur les figures (2.15), (2.16), (2.17) et (2.18), nous avons représenté les intégrations sortantes pour $\xi_{\text{départ}} = 1, 2$ et 3 pour différentes orbitales obtenues par le propagateur NRV.

Sur ces figures, nous constatons qu'il est inutile de démarrer le propagateur NRV au delà de $\xi = 2$ puisque $\xi_{\text{départ}} = 3$ donne le même résultat.

Sur les figures (2.19) et (2.20), nous avons représenté les intégrations sortantes obtenues respectivement par les propagateurs NRV pour $\xi_{\text{départ}} = 2$ et NCV pour $\xi_{\text{départ}} = 1, 2$ et 3 pour différentes orbitales.

Nous constatons que pour le propagateur NCV, il est aussi inutile de le démarrer l'intégration au delà de $\xi = 2$. Cependant, aussi bien pour le propagateur NRV que pour NCV, l'intégration sortante subit une divergence qui se rapproche des valeurs de ξ élevées lorsque $\xi_{\text{départ}}$ augmente.

Les propagateurs numériques utilisés sont efficaces à une précision déterminée. C'est à dire si on a une petite erreur lors du calcul numérique du premier point par le propagateur, cette erreur se retrouverait dans le point suivant et aura une valeur plus grande et ainsi de suite. Les divergences qui apparaissent dans les intégrations sortantes associées aux deux propagateurs sont dues au fait que ces derniers sont extrêmement sensibles à toute petite erreur dès le point de départ.

Pour les orbitales π et δ (respectivement $m=1$ et 2), deux points de départ suffisent alors que pour les orbitales σ il faut démarrer les propagateurs en $\xi = 2$.

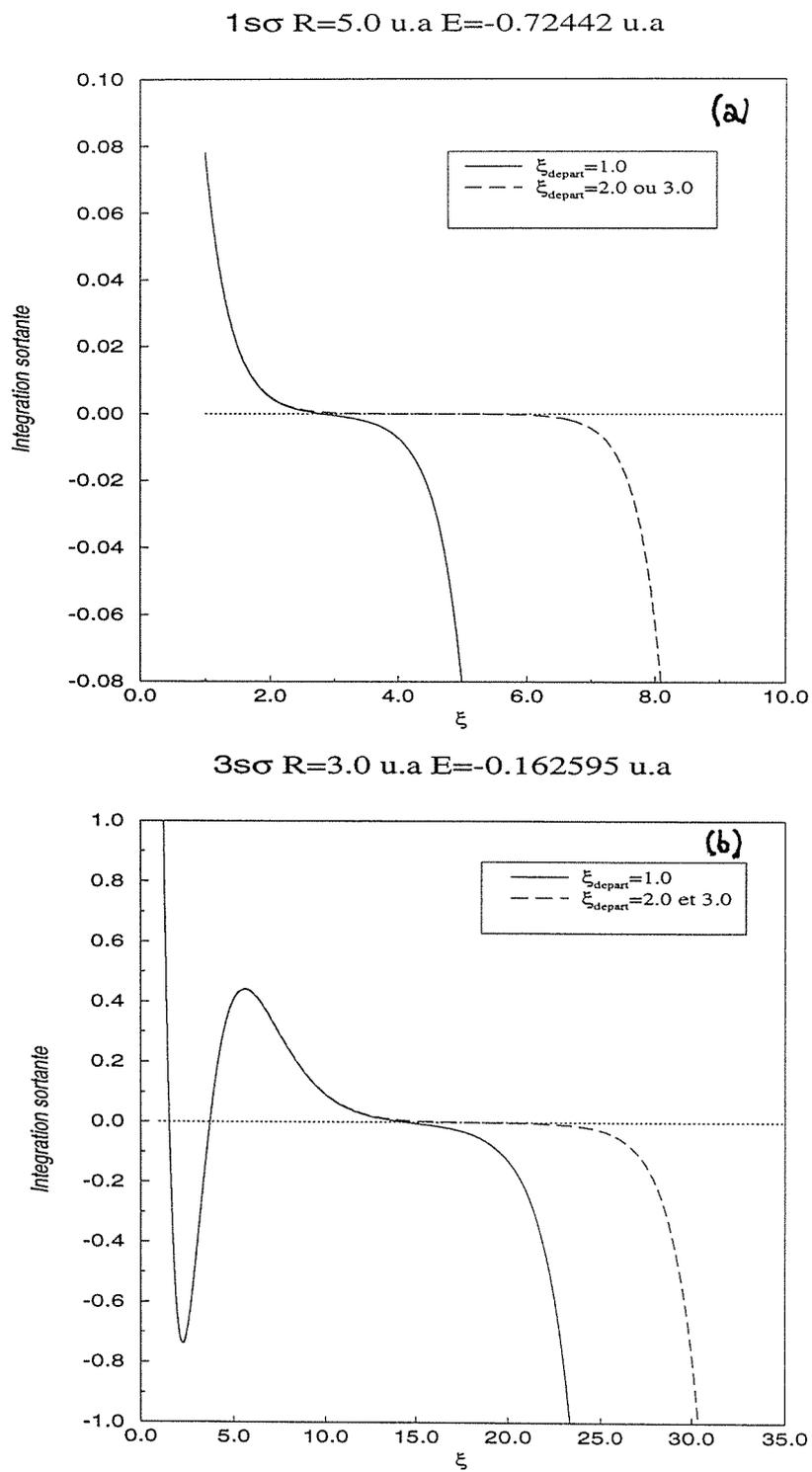
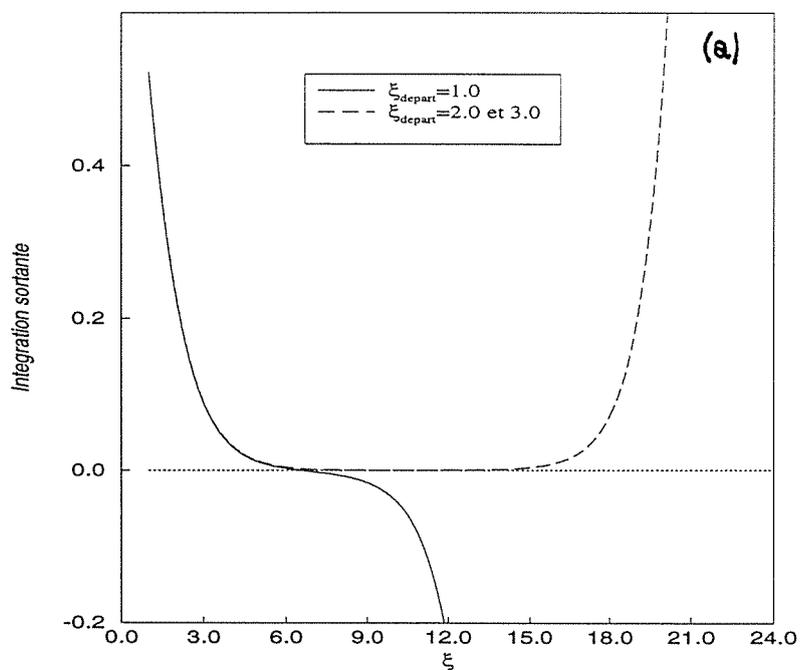


Figure 2.15: Choix des points de départ pour le propagateur NRV (a) $1s\sigma$ $R=5.0$ u.a $E=-0.72442$ u.a , (b) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a $E=-0.162595$ u.a

$2p\sigma$ $R=2.0$ u.a $E=-0.667535$ u.a



$4f\sigma$ $R=2.0$ u.a $E=-0.126645$ u.a

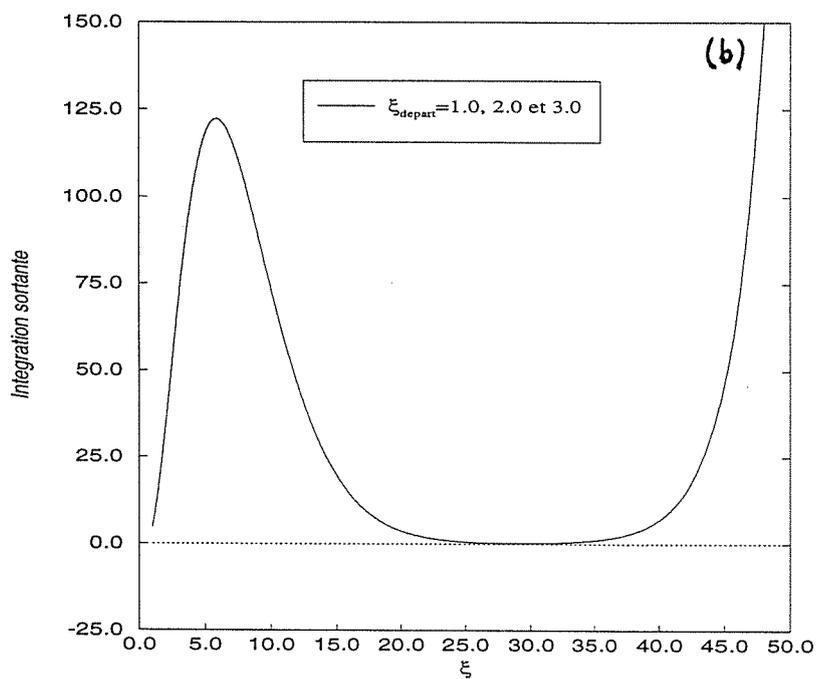


Figure 2.16: Choix des points de départ pour le propagateur NRV (a) $2p\sigma$ $R=2.0$ u.a $E=-0.667535$ u.a , (b) $4f\sigma$ $R=2.0$ u.a $E=-0.126645$ u.a

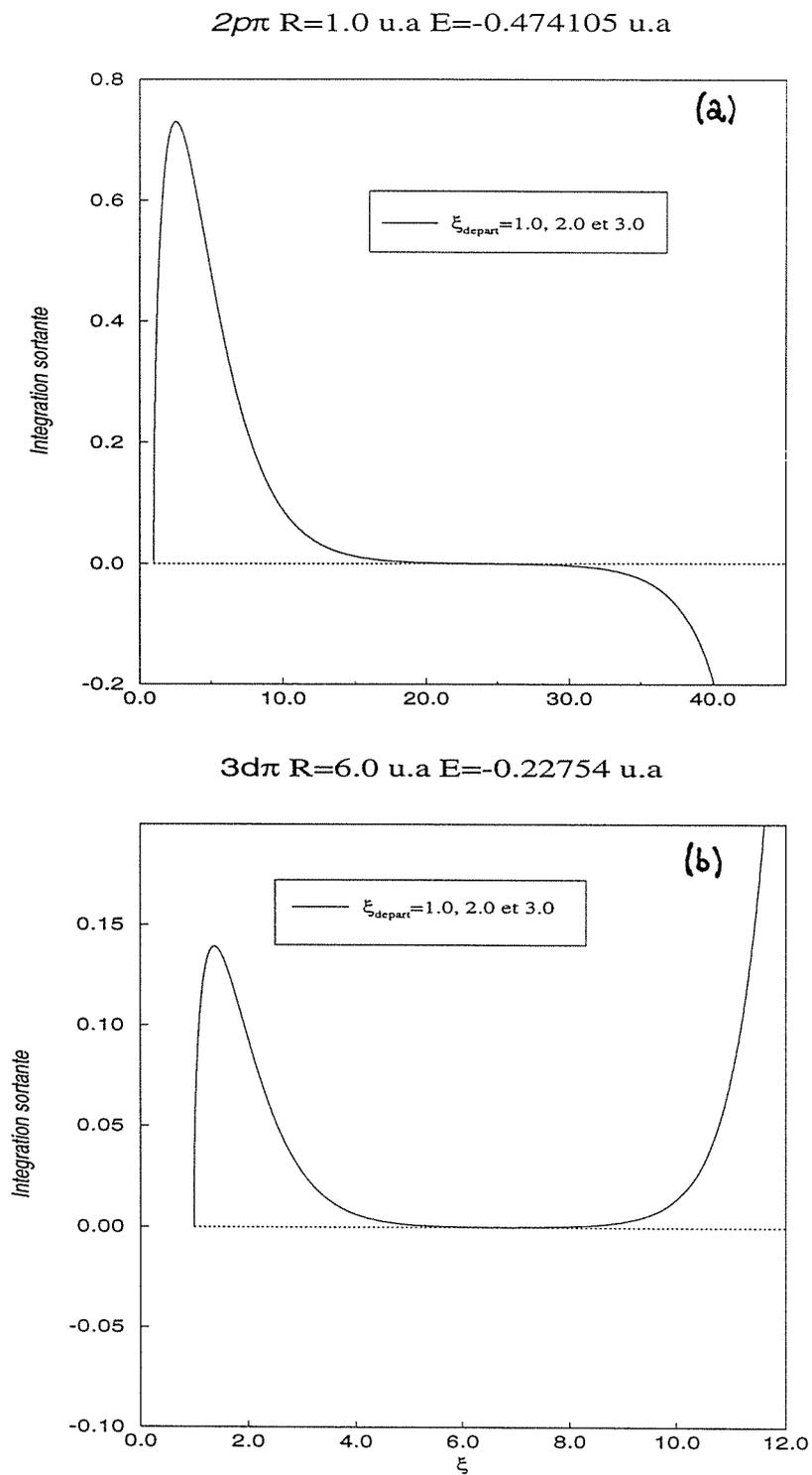


Figure 2.17: Choix des points de départ pour le propagateur NRV (a) $2p\pi$ $R=1.0$ u.a $E=-0.474105$ u.a , (b) $3d\pi$ $R=6.0$ u.a $E=-0.22754$ u.a

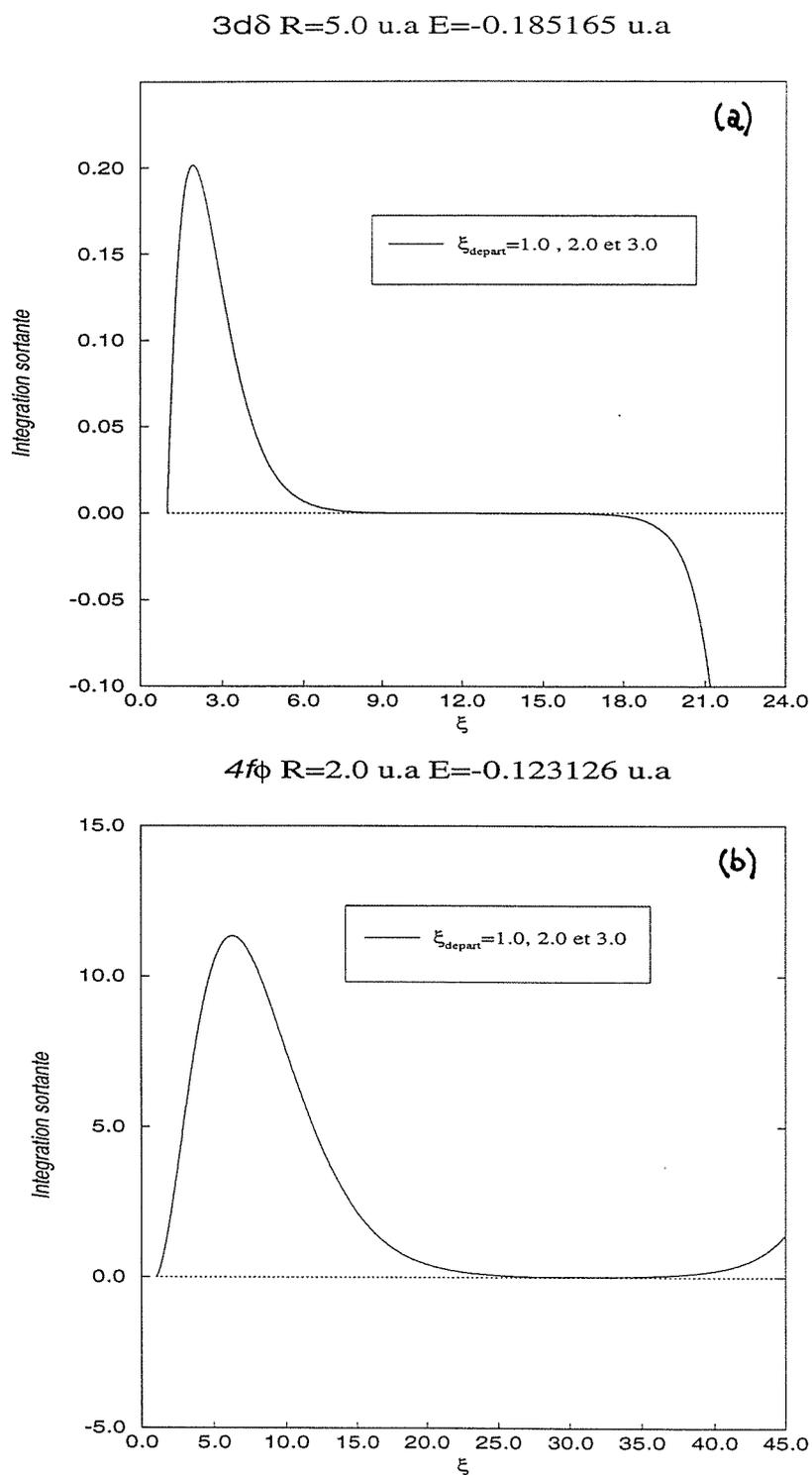


Figure 2.18: Choix des points de départ pour le propagateur NRV (a) $3d\delta$ $R=5.0$ u.a $E=-0.185165$ u.a , (b) $4f\phi$ $R=2.0$ u.a $E=-0.123126$ u.a

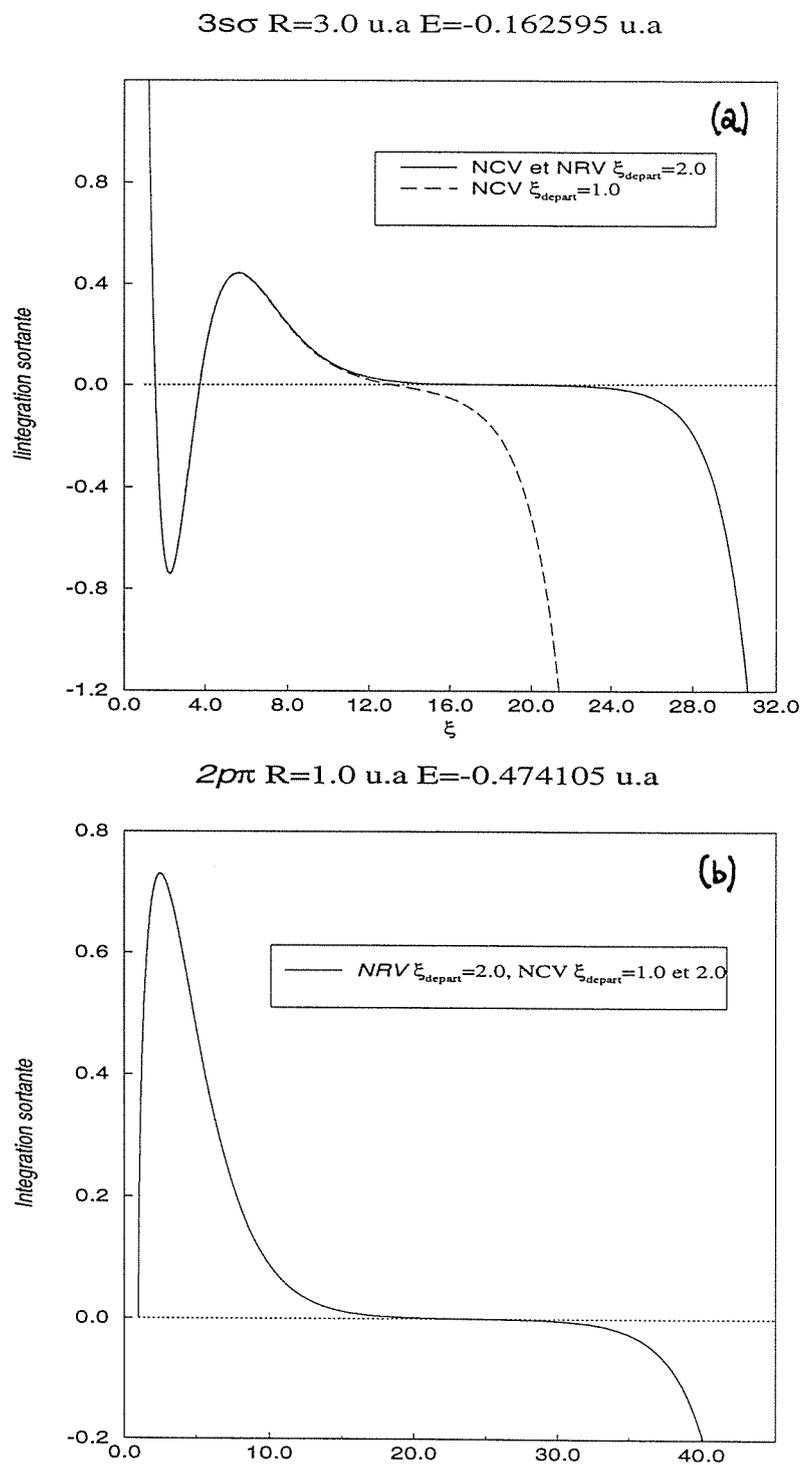


Figure 2.19: Comparaison entre les propagateurs NRV et NCV pour l'intégration sortante (a) $3s\sigma R=3.0 \text{ u.a } E=-0.162595 \text{ u.a}$, (b) $2p\pi R=1.0 \text{ u.a } E=-0.474105 \text{ u.a}$

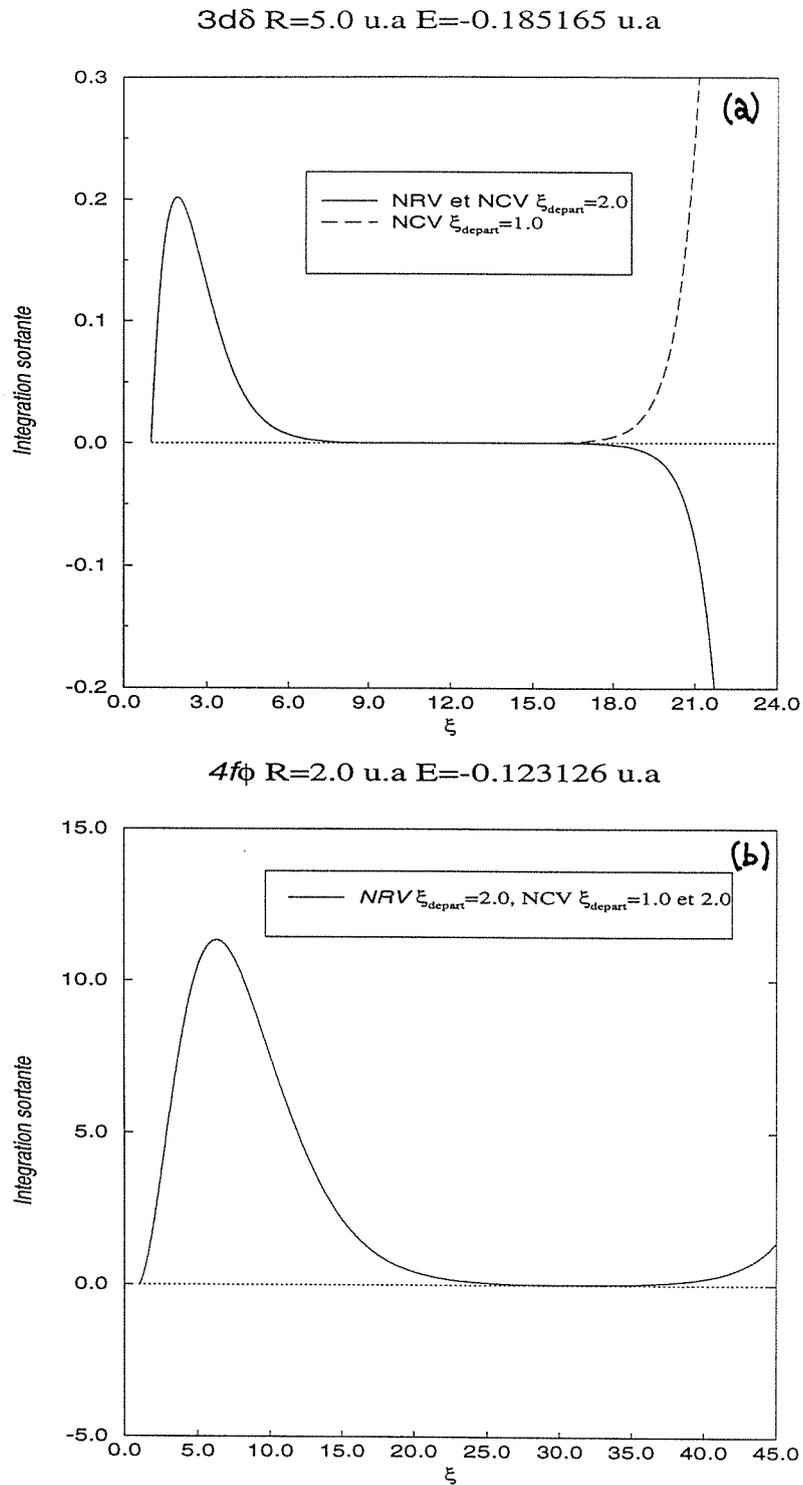


Figure 2.20: Comparaison entre les propagateurs NRV et NCV pour l'intégration sortante (a) $3d\delta$ $R=5.0$ u.a $E=-0.185165$ u.a , (b) $4f\phi$ $R=2.0$ u.a $E=-0.123126$ u.a

• **Interprétation:**

Les fonctions radiales n'ont pas le même comportement pour $\xi \rightarrow 1$ selon la valeur de m .

Nous rappelons que la fonction radiale donnée par le développement de Jaffé a pour expression:

$$\Xi(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} h(\zeta) \quad (2.36)$$

avec
$$h(\zeta) = \sum_{t=0}^{\infty} g_t \zeta^t.$$

Quand $\xi \rightarrow 1$ ($\zeta \rightarrow 0$), $h(\zeta) \rightarrow g_0 = 1$ alors,

$$\Xi(\xi) \cong (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \quad (2.37)$$

avec

$$\Xi(1) = \begin{cases} 2^\sigma e^{-p} > 0 & \text{pour } m = 0 \\ 0 & \text{pour } m \neq 0 \end{cases}$$

Ainsi, les orbitales σ partent de $\Xi(1) > 0$ alors que les orbitales π, δ, ϕ, \dots partent de $\Xi(1) = 0$.

Par ailleurs, d'après (2.36), nous avons:

$$\Xi'(\xi) = \frac{\partial}{\partial \xi} [(\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi}] h(\zeta) + (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} h(\zeta) \quad (2.38)$$

Comme $\zeta = \frac{\xi - 1}{\xi + 1}$ alors, $\frac{\partial}{\partial \xi} h(\zeta) = \frac{2}{(\xi + 1)^2} \frac{\partial}{\partial \zeta} h(\zeta)$

Quand $\xi \rightarrow 1$, $\frac{\partial}{\partial \zeta} h(\zeta) \rightarrow g_1$ avec $g_1 = \frac{-A + p^2 - 2p\sigma}{m + 1} - (m + \sigma)$

obtenu à partir de (??) et (1.56) pour $t=0$.

Soit, quand $\xi \rightarrow 1$, nous avons:

$$\begin{aligned} \Xi'(\xi) \cong & (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^{\sigma-2} e^{-p\xi} \{ [m + \sigma - p(\xi + 1)] (\xi + 1) + 2g_1 \} \\ & + m(\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}-1} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \end{aligned} \quad (2.39)$$

* Si $m = 0$

Le deuxième terme dans (2.39) s'annule et

$$\Xi'(1) = 2^{\sigma-1} e^{-p} [\sigma - 2p + g_1]$$

Le signe de $\Xi'(1)$ est donné par celui du terme $[\sigma - 2p + g_1]$. Sur le tableau (2.7), nous donnons les valeurs de ce terme pour les orbitales que nous avons représentées sur les figures (2.15), et (2.16).

* Si $m = 1$

Le premier terme de $\Xi'(\xi)$ dans (2.39) tend vers 0 quand $\xi \rightarrow 1$ soit

$$\Xi'(\xi) \cong \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - 1}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi}. \quad (2.40)$$

Orb	R	A	p	σ	g_1	$\sigma - 2p + g_1$	Signe de $\Xi'(1)$
$1s\sigma$	5.0	4.3777	3.0092	0.6616	+0.0342	-5.3226	-
$3s\sigma$	3.0	0.2520	0.8554	2.5071	-6.3165	-5.5202	-
$2p\sigma$	2.0	-1.1869	1.1554	0.7310	+0.1016	-1.4782	-
$4f\sigma$	2.0	-11.8707	0.5033	2.9738	+6.1568	+8.1240	+

Tableau 2.7: Signe de $\Xi'(1)$ pour quelques orbitales σ

$\Xi'(\xi) \rightarrow +\infty$ quand $\xi \rightarrow 1$.

Sur la figure (2.17), nous voyons que la fonction radiale part de $\Xi(1) = 0$ avec une tangente verticale.

* Si $m = 2$

Le premier terme de $\Xi'(\xi)$ dans (2.39) tend vers 0 quand $\xi \rightarrow 1$ et $\Xi'(1) = 2^{\sigma+1} e^{-p} > 0$.

Sur la figure (2.18 (a)), nous voyons que la fonction radiale part de $\Xi(1) = 0$ avec une pente positive.

* Si $m \geq 3$

Le deux termes de $\Xi'(\xi)$ dans (2.39) tendent vers 0 quand $\xi \rightarrow 1$ et donc $\Xi'(1) = 0$.

Sur la figure (2.18 (b)), nous voyons que la fonction radiale part de $\Xi(1) = 0$ avec une tangente horizontale.

Remarque: Nous avons écrit dans la légende des figures (2.15), (2.16), (2.17), (2.18), (2.19) et (2.20) $\xi_{depart} = 1.0$, mais en réalité c'est le deuxième point de la grille en ξ après $\xi = 1.0$. En effet, les propagateurs numériques NRV et NCV nécessitent la connaissance de la fonction radiale en deux points de départ. Pour NRV ces deux points sont $\xi_{r_1} = 1 + \Delta^2$ et $\xi_{r_2} = 1 + (2\Delta)^2$ où Δ est le pas. Pour le propagateur NCV, les deux points de départ sont $\xi_{r_1} = 1 + h$ et $\xi_{r_2} = 1 + 2h$ où h est le pas.

Intégration entrante

Nous avons vu plus haut dans cette section qu'afin d'appliquer la méthode la matrice \mathcal{R} , nous confinons les orbitales physiques électroniques dans un ellipsoïde d'équation $\xi = \xi_0$ avec ξ_0 fini.

Pour retrouver des orbitales physiques, nous devons choisir $\xi_0 \rightarrow \infty$. Or numériquement ceci n'est pas possible. Alors, nous choisissons ξ_0 suffisamment grand pour toutes les orbitales.

Nous verrons dans le chapitre 3, que pour ξ_0 grand, nous retrouvons effectivement des orbitales physiques.

Décrivons maintenant les deux méthodes numériques pour l'intégration entrante.

♣ Méthode NRV:

En remplaçant Δ par $-\Delta$ dans (2.33) nous obtenons:

$$\begin{aligned} \chi(s - \Delta) = & \left\{ \chi(s) \left[2 + \Delta^2 A(s) \left(\frac{5}{6} - \frac{\Delta^2}{4s^2} \right) \right] - \chi(s + \Delta) \left(1 - \frac{\Delta}{2s} \right) \left[1 - \frac{\Delta^2}{12} A(s + \Delta) \right] \right\} \\ & / \left\{ \left(1 + \frac{\Delta}{2s} \right) \left[1 - \frac{\Delta^2}{12} A(s - \Delta) \right] \right\} + O(\Delta^5) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Pour démarrer le propagateur, nous utiliserons l'expression asymptotique (2.22) associée à $\chi(\xi)$ aux points de départ définis par:

$$\begin{cases} \xi_N & = 1 + (N\Delta)^2 = \xi_0 \\ \xi_{N-1} & = 1 + [(N-1)\Delta]^2 \end{cases}$$

où N est le numéro correspondant à ξ_0 dans la grille quadratique.

♣ Méthode NCV:

Nous rappelons que pour ce propagateur, les points ξ forment une grille linéaire de pas h .

Pour $\chi(\xi)$ vérifiant (2.8). Posons $\xi_{n_0} = 1$, $\xi_{n_1} = 1 + h$ et

$$\begin{cases} d(\xi) = -(2 + 10 \frac{h^2}{12} f(\xi)) \\ a(\xi) = (1 - \frac{h^2}{12} f(\xi)). \end{cases} \quad (2.42)$$

Posons également

$$\begin{cases} l(\xi + h) = d(\xi + h) - \frac{a(\xi + h)a(\xi)}{l(\xi)} \\ c(\xi + h) = \frac{-c(\xi)a(\xi)}{l(\xi)} \end{cases} \quad (2.43)$$

avec

$$\begin{cases} c(\xi_{n_1}) = -a(\xi_{n_0})\chi(\xi_{n_0}) \\ l(\xi_{n_1}) = d(\xi_{n_1}). \end{cases} \quad (2.44)$$

Le comportement asymptotique de $\chi(\xi)$ est donné par (2.22).

Soit N le numéro correspondant à ξ_0 alors, $\xi_N = \xi_0$, la valeur de la fonction χ en ce point est:

$$\chi(\xi_N) = e^{-p\xi_N} (2p\xi_N)^{\frac{pR}{2p}}$$

En prenant

$$\xi_{N+1} = \xi_N + h = 1 + (N + 1)h$$

alors

$$\chi(\xi_{N+1}) = e^{-ph} \left(1 + \frac{h}{\xi_N}\right)^{\frac{zR}{2p}} \chi(\xi_N),$$

soit

$$\chi(\xi_N) = \frac{c(\xi_N)}{\left[l(\xi_N) + a(\xi_{N+1})e^{-ph} \left[1 + \frac{h}{\xi_N}\right]^{\frac{zR}{2p}} \right]}. \quad (2.45)$$

Ainsi, nous obtenons la valeur de la fonction radiale au point de départ. Pour déterminer la valeur de la fonction radiale en tout point, nous utilisons la relation de récurrence à deux points:

$$\chi(\xi - h) = \frac{c(\xi - h) - a(\xi)\chi(\xi)}{l(\xi - h)} \quad (2.46)$$

Les coefficients $c(\xi)$, $a(\xi)$, $d(\xi)$ et $l(\xi)$ doivent être calculés, en premier, en tout point de la grille linéaire en utilisant (2.42), (2.43) et (2.44). Ainsi, le propagateur NCV nécessite la connaissance de la fonction radiale en un seul point de départ.

Sur les figures (2.21) et (2.22) nous avons représenté sur un même graphe les intégrations entrantes données par les deux propagateurs pour différentes valeurs de m , l , R et E . Sur ces figures, nous n'observons pas de divergence comme celle rencontrée lors de l'intégration sortante.

2.2.5 Point de raccord

Continuité de la dérivée logarithmique

Une fois les intégrations entrante et sortante effectuées, il faut les raccorder. Notons ξ_c leur point de raccord. Notons respectivement $\Xi^{(s)}(\xi)$ et $\Xi^{(e)}(\xi)$ les fonctions sortante et entrante alors:

$$\Xi(\xi) = \begin{cases} \Xi^{(s)}(\xi) & \text{pour } 1 \leq \xi \leq \xi_c \\ \Xi^{(e)}(\xi) & \text{pour } \xi_c \leq \xi \leq \xi_0 \end{cases}$$

Pour que la fonction radiale soit associée à une énergie propre, il faut et il suffit qu'elle soit continue ainsi que sa dérivée en tout point.

Rappel: || soit $f(x)$ une fonction et $f'(x)$ sa dérivée. Si f et f' sont continues en x_0 avec $f(x_0) \neq 0$ alors la dérivée logarithmique $\frac{f'(x)}{f(x)}$ l'est aussi.

Ainsi, pour qu'une fonction radiale soit associée à une énergie propre, il faut et il suffit que sa dérivée logarithmique soit continue au point de raccord.

Posons:

$$\begin{cases} \Xi^{(s)}(\xi_c) = a \\ \Xi^{(e)}(\xi_c) = b \end{cases}$$

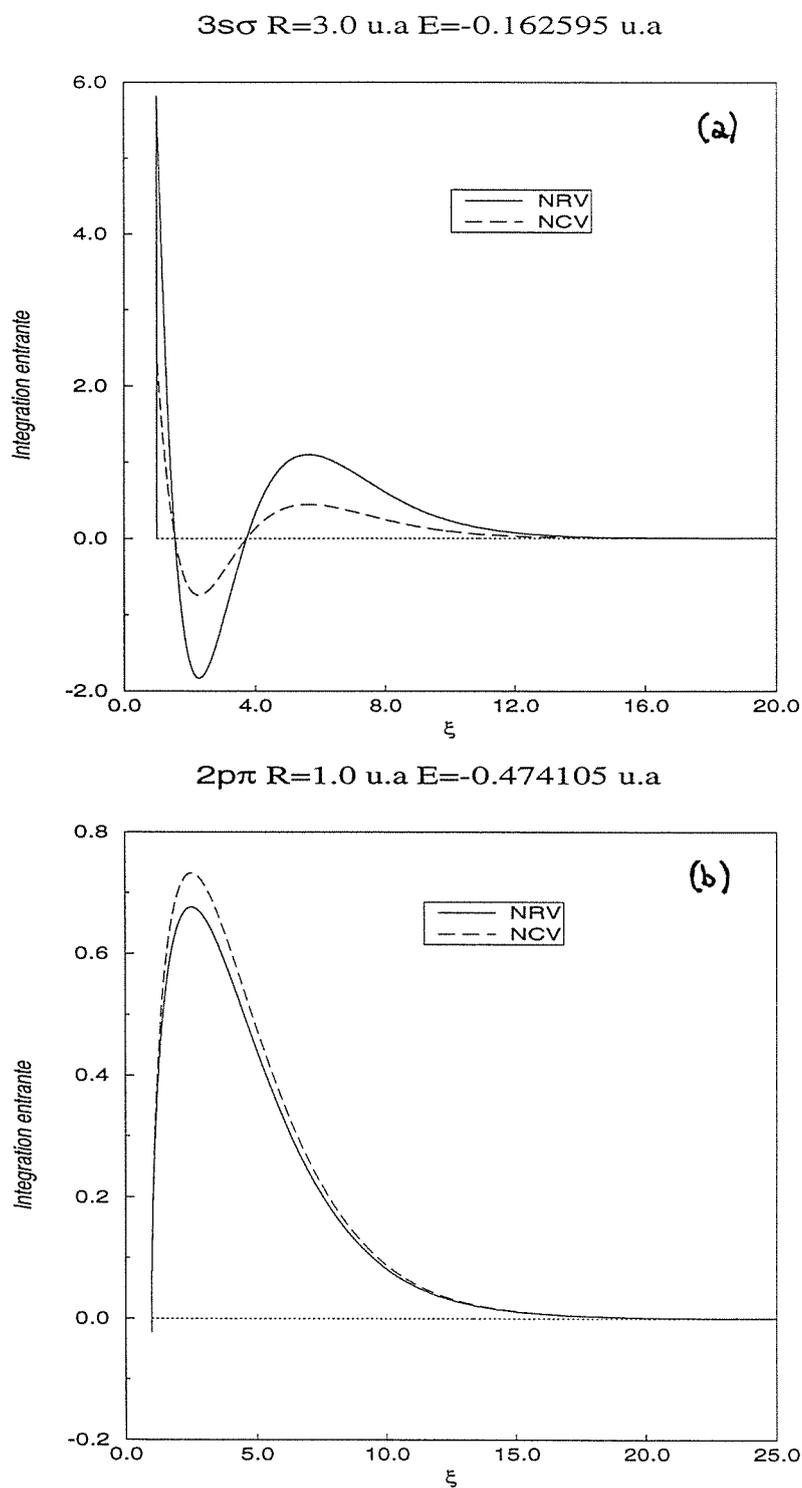


Figure 2.21: Comparaison entre les deux propagateurs entrants (a) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a $E=-0.162595$ u.a , (b) $2p\pi$ $R=1.0$ u.a $E=-0.474105$ u.a

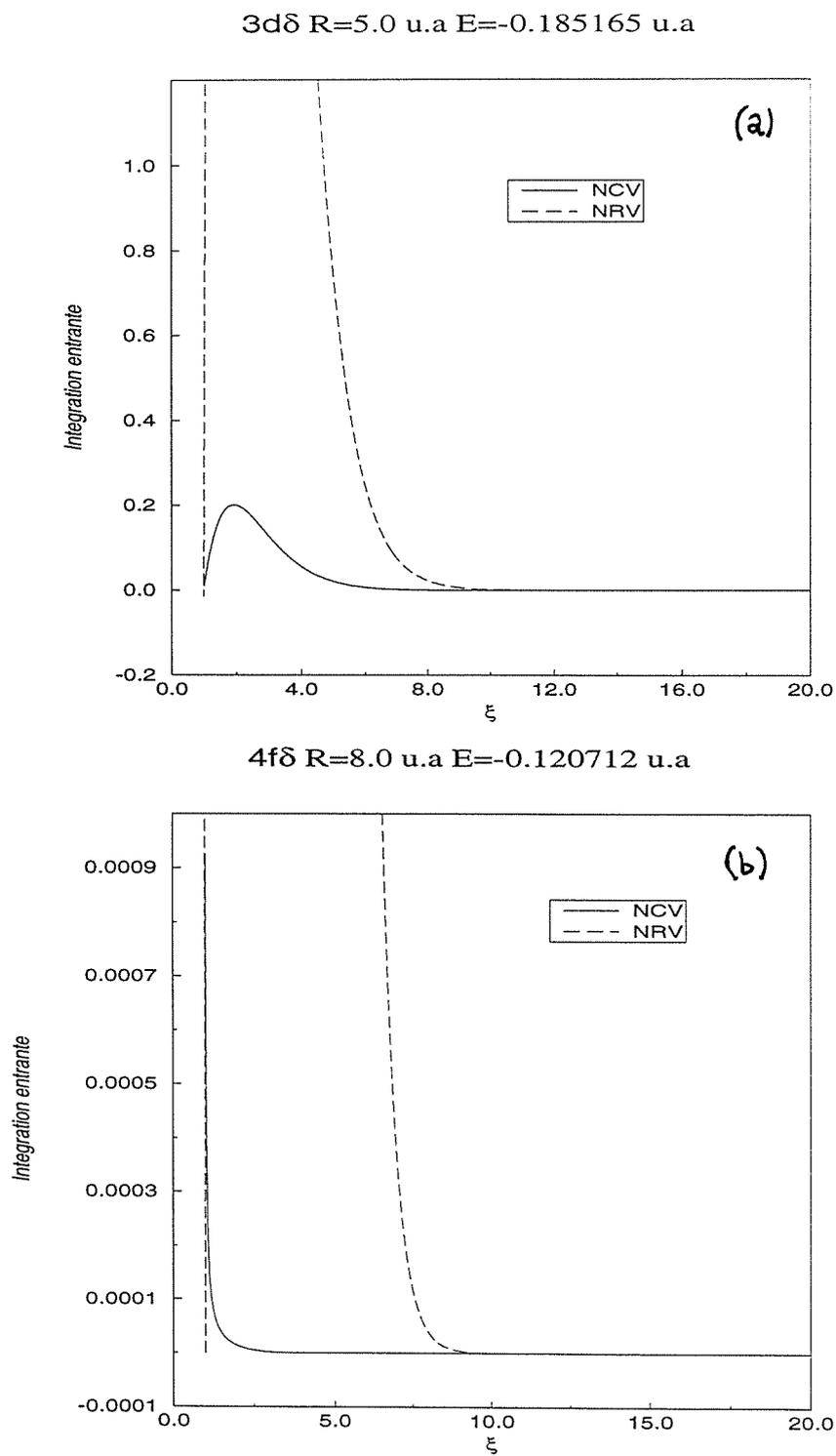


Figure 2.22: Comparaison entre les deux propagateurs entrants (a) $3s\delta$ $R=5.0$ u.a $E=-0.185165$ u.a , (b) $4f\delta$ $R=8.0$ u.a $E=-0.120712$ u.a

Pour raccorder $\Xi^{(s)}(\xi)$ et $\Xi^{(e)}(\xi)$ en ξ_c , il suffit de multiplier $\Xi^{(s)}(\xi_c)$ par $\frac{b}{a}$ (ou bien multiplier $\Xi^{(e)}(\xi_c)$ par $\frac{a}{b}$) de façon à ce que les deux fonctions aient la même valeur en ξ_c . D'après le rappel ci-dessous, cette multiplication ne change pas les dérivées logarithmiques des fonctions $\Xi^{(s)}(\xi)$ et $\Xi^{(e)}(\xi)$.

Rappel: || soient f_1 et f_2 deux fonctions proportionnelles. Posons
 || $f_1(x) = \alpha f_2(x)$. Alors pour tout x on a :
 || $\frac{f_1'(x)}{f_1(x)} = \frac{f_2'(x)}{f_2(x)}$
 || Donc, si deux fonctions sont proportionnelles alors leur
 || dérivées logarithmiques sont égales.

Ainsi, une condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction radiale obtenue après raccord soit associée à une énergie propre, est que les dérivées logarithmiques entrante et sortante soient égales au point de raccord ce qui revient à une différence des dérivées logarithmiques nulles en ce point.

Comme les deux fonctions sortante et entrante sont égales en ξ_c , la continuité de la dérivée logarithmique est réalisée si et seulement si les dérivées des fonctions sortante et entrante soient égales en ξ_c .

Sur les figures (2.23) et (2.24), nous avons représenté les fonctions radiales associées à différentes énergies dont une énergie propre. Nous voyons clairement que pour les énergies non propres, la dérivée logarithmique n'est pas continue en ξ_c .

Existence d'un palier

Sur la figure (2.25), nous avons représenté $\Xi^s(\xi)$ et $\Xi^e(\xi)$ pour m, l, R et E fixés. Pour ces mêmes valeurs nous avons représenté sur la figure (2.26) la différence des dérivées logarithmiques sortante et entrante correspondantes.

- Pour $2p\sigma$, $\Xi^s(\xi)$ n'admet pas de noeuds et ne coupe pas l'axe $Y=0$ lorsqu'elle diverge (figure 2.25 (a)). La courbe représentant la différence des dérivées logarithmiques (figure(2.26 (a))) présente un palier pour lequel elle est pratiquement nulle pour ensuite augmenter. Cette dernière région coïncide avec celle où $\Xi^s(\xi)$ diverge.

- Pour $3s\sigma$, $\Xi^s(\xi)$ admet deux noeuds et en divergeant, elle coupe l'axe $Y=0$ (figure(2.25 (b))). La courbe représentant la différence des dérivées logarithmiques (figure(2.26 (b))) présente trois points singuliers dont deux correspondent aux noeuds de $\Xi^s(\xi)$ et le dernier correspond au point où $\Xi^s(\xi)$ coupe l'axe $Y=0$ pour diverger. La courbe présente un palier compris entre le dernier noeud et la singularité due à la divergence de $\Xi^s(\xi)$.

D'une façon générale, $\forall m, l, R$ et E , la courbe représentant la différence des dérivées logarithmiques présente un palier pour lequel elle est pratiquement nulle compris entre le dernier noeud et la singularité due à la divergence de $\Xi^s(\xi)$ s'ils existent.

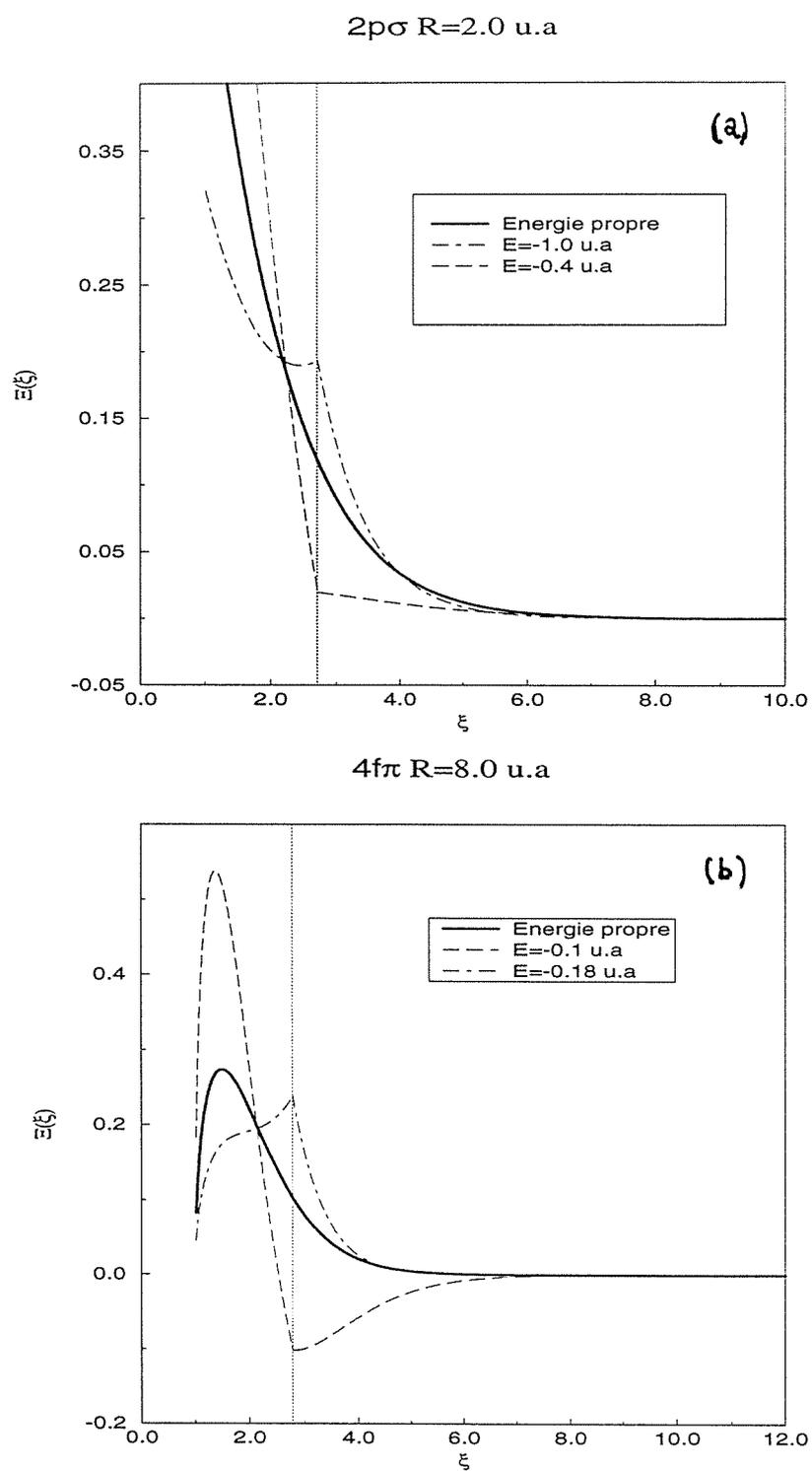


Figure 2.23: Continuité de la dérivée logarithmique pour l'énergie propre (a) $2p\sigma$ $R=2.0$ u.a , (b) $4f\pi$ $R=8.0$ u.a

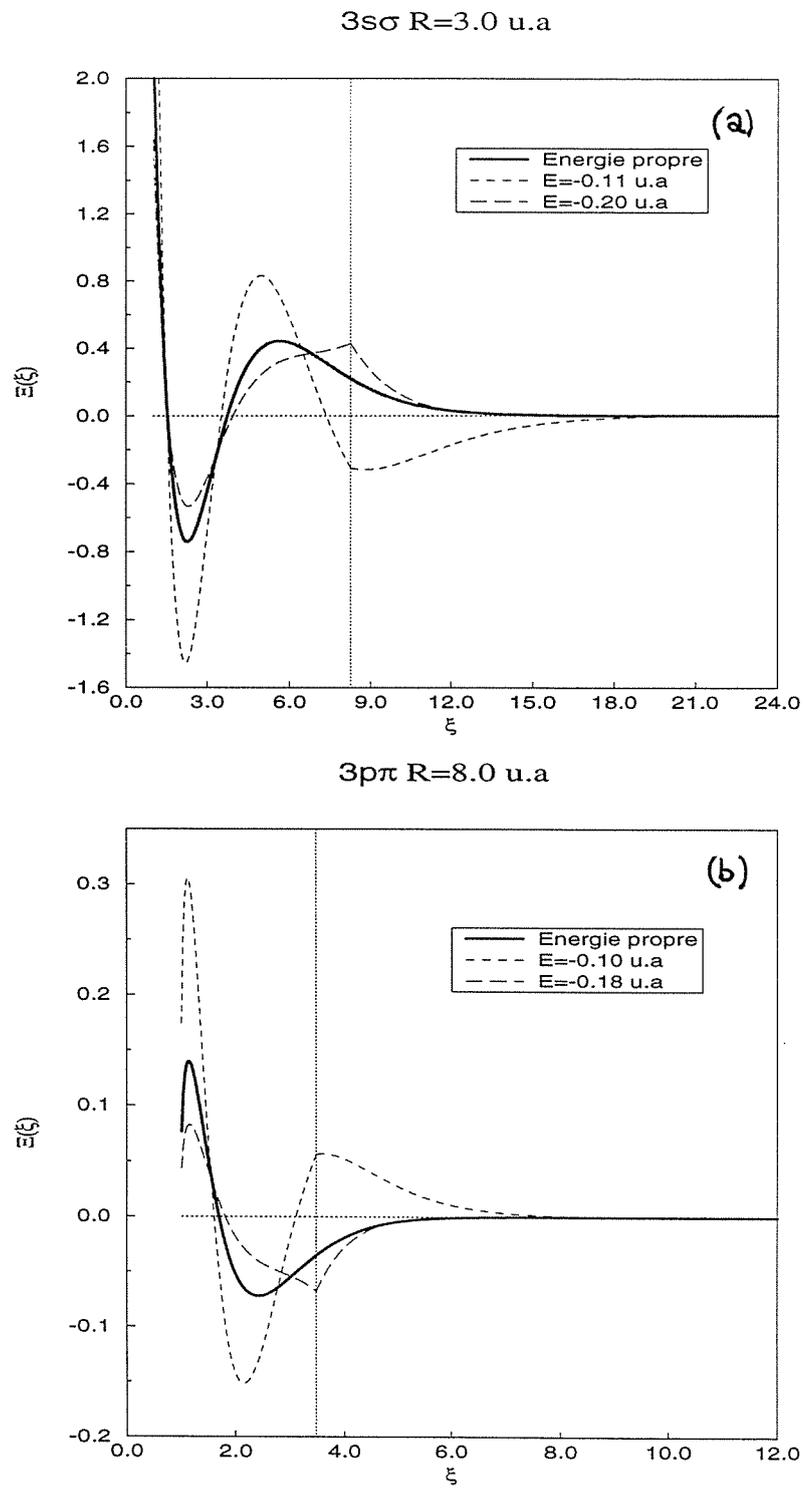
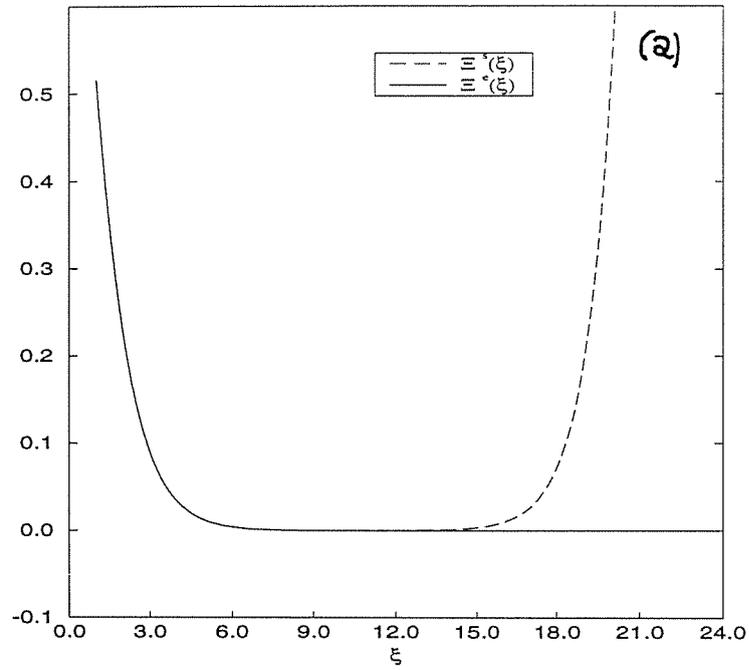


Figure 2.24: Continuité de la dérivée logarithmique pour l'énergie propre (a) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a , (b) $3p\pi$ $R=8.0$ u.a

$2p\sigma$ $R=2.0$ u.a $E=-0.667535$ u.a



$3s\sigma$ $R=3.0$ u.a $E=-0.162595$ u.a

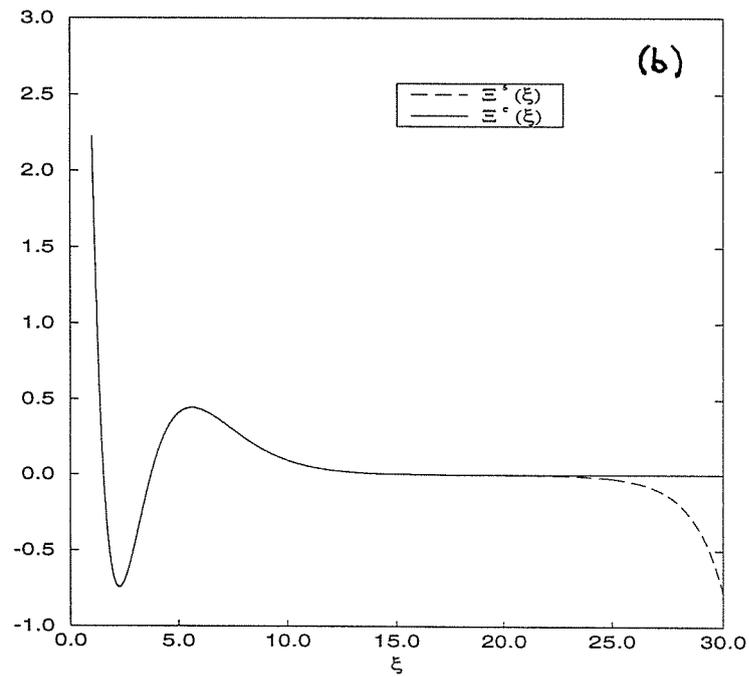


Figure 2.25: Intégrations entrante et sortante: (a) $2p\sigma$ $R=2.0$ u.a , (b) $3s\sigma$ $R=3.0$ u.a

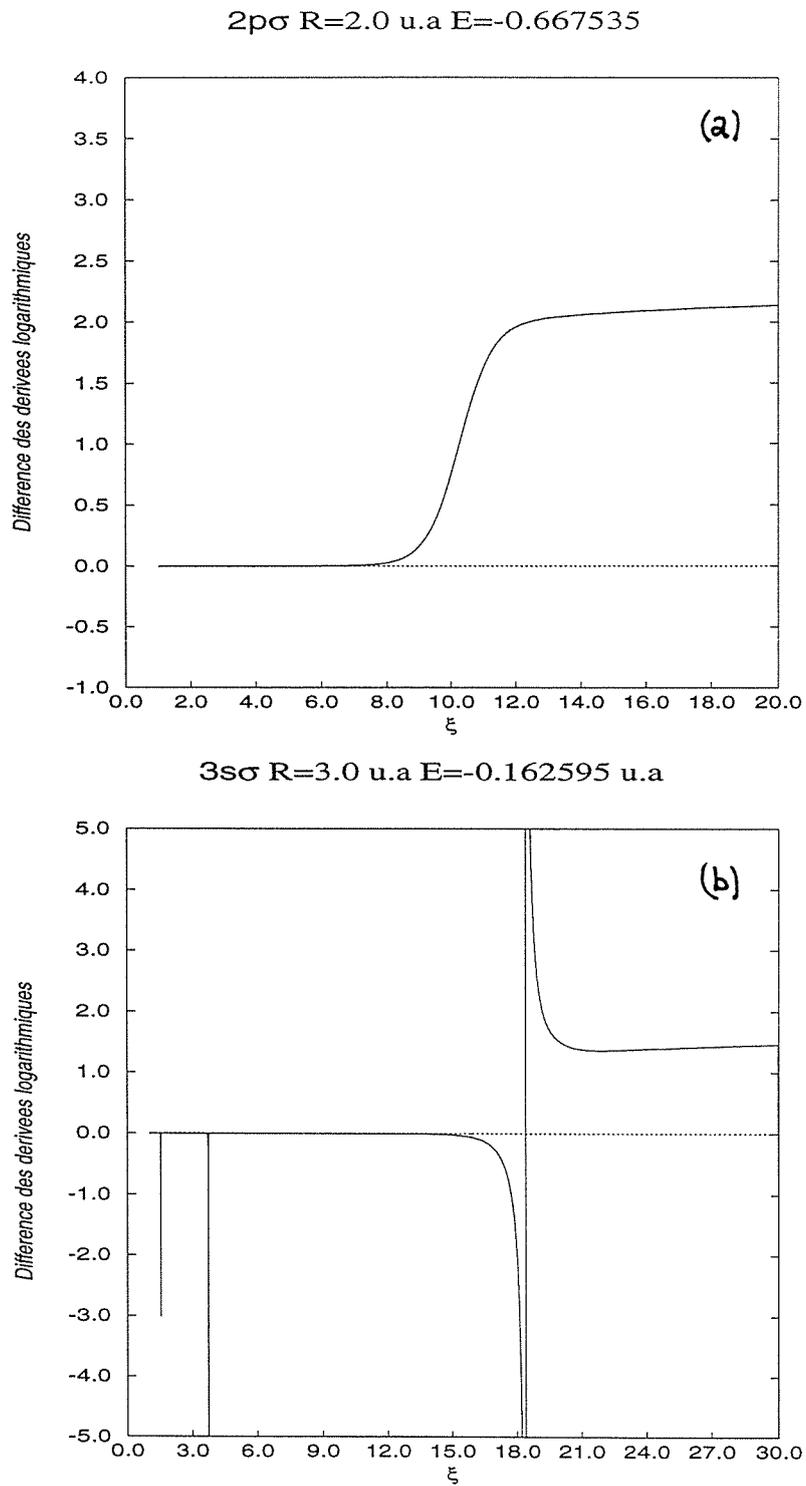


Figure 2.26: Différence des dérivées logarithmiques : (a) $2p\sigma R=2.0 \text{ u.a}$, (b) $3s\sigma R=3.0 \text{ u.a}$

Le palier correspond donc aux valeurs de ξ appartenant à l'intersection entre les deux domaines pour lesquels $\Xi^s(\xi)$ et $\Xi^e(\xi)$ ont un sens. Le point de raccord doit être un point de ce palier.

Choix du point de raccord

Nous choisissons comme point de raccord, le dernier point d'inflexion de $\chi(\xi)$ au delà duquel la fonction radiale $\Xi(\xi)$ n'a plus de comportement oscillatoire, donc plus de noeuds.

Rappelons que ξ_c est un point d'inflexion de $\chi(\xi)$ si et seulement si $\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \chi(\xi)$ s'annule en ξ_c et change de signe.

Ce qui est équivalent à dire que $V_{eff}(\xi) + p^2$ s'annule en ξ_c et change de signe d'après (2.9). Nous choisissons ξ_c le dernier zéro de $V_{eff}(\xi) + p^2$ pour qu'il puisse correspondre au dernier point d'inflexion de $\chi(\xi)$. Sur la figure (2.27) nous avons représenté $V_{eff}(\xi) + p^2$ pour les mêmes orbitales et les mêmes valeurs de R que pour les figures (2.13) et (2.14).

Le fait de rajouter p^2 à $V_{eff}(\xi)$ ne change en rien la présence d'un puits de potentiel très attractif pour ξ proche de 1, des barrières de potentiel et des minimums observés pour les orbitales $3d\sigma$ et $4f\sigma$.

Ce qui change, et uniquement pour l'orbitale $3d\sigma$ (figure 2.27 (b)), c'est que la barrière de potentiel est plus prononcée et le minimum plus profond que sur la figure(2.13 (b)).

- Pour $2s\sigma$ et $3d\pi$ figure(2.27 (a) et (d)), $V_{eff}(\xi) + p^2$ admet un seul zéro, donc $\chi(\xi)$ admet un seul point d'inflexion. Le point de raccord sera le seul zéro de $V_{eff}(\xi) + p^2$.

- Pour $4f\sigma$ (figure(2.27 (c)), même interprétation que pour $2s\sigma$ et $3d\pi$. De plus, $V_{eff}(\xi) + p^2$ passe par un minimum avant de s'annuler en un seul point qu'on prendra comme point de raccord pour cette orbitale.

- Pour $3d\sigma$ (2.27 (b)), $V_{eff}(\xi) + p^2$ admet trois zéros et passe par un minimum prononcé avant de s'annuler pour la troisième fois en $\xi \simeq 7$. Nous choisirons ξ_c égal à cette valeur.

Il nous reste maintenant la détermination, pour R fixé, de l'énergie propre d'une orbitale donnée repérée par (nlm) .

2.2.6 Détermination de l'énergie propre

Considérons un intervalle en énergie sur lequel nous déterminons numériquement les fonctions sortante et entrante ainsi que leur point de raccord ξ_c . L'énergie propre de l'orbitale considérée, sera celle qui donnera une différence des dérivées logarithmiques sortante et entrante en ξ_c , minimale à une précision donnée. Numériquement, on ne peut pas avoir une différence rigoureusement nulle, mais une différence plus petite qu'un certain ε fixé a priori.

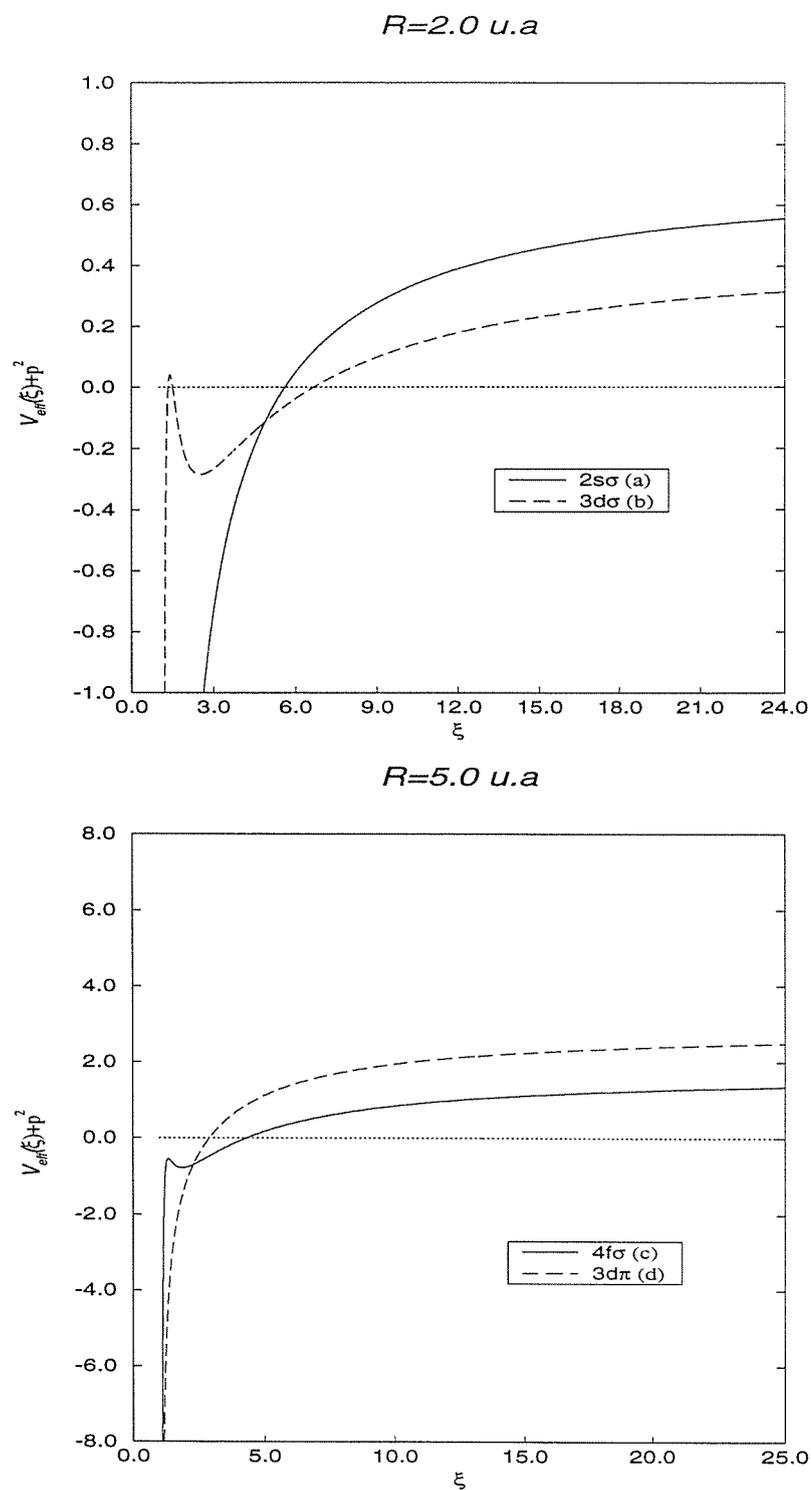


Figure 2.27: $V_{eff}(\xi) + p^2$ pour différentes orbitales $R=2.0 \text{ u.a}$ (a) $2s\sigma$, (b) $3d\sigma$ et $R=5.0 \text{ u.a}$ (c) $4f\sigma$, (d) $3d\pi$

Nombre de noeuds

L'intervalle sur l'énergie peut être aussi grand que l'on veut. Mais, il est plus intéressant de trouver l'intervalle le plus petit correspondant à un nombre de noeuds égal à celui de la fonction radiale cherchée. Pour cela, examinons l'évolution du nombre de noeuds en fonction de l'énergie pour m, l et R fixés (figure 2.28).

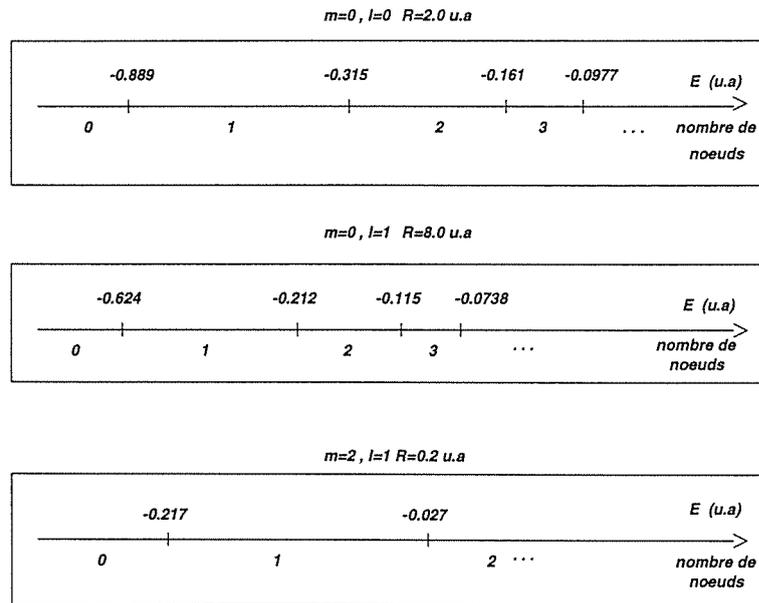


Figure 2.28: Évolution du nombre de noeuds de $\Xi(\xi)$ en fonction de l'énergie E

Les énergies marquées sur la figure (2.28), correspondent à une augmentation du nombre de noeuds de 1. Pour les déterminer, sur la figure (2.29), nous avons représenté $\Xi^s(\xi_c)$ en fonction de l'énergie. C'est une fonction oscillante. A chaque fois que $\Xi^s(\xi_c) = 0$, la fonction $\Xi^s(\xi)$ a un noeud supplémentaire. Entre deux zéros successifs de $\Xi^s(\xi)$, le nombre de noeuds ne change pas.

Ainsi, si nous cherchons à déterminer par exemple l'énergie propre de l'orbitale $4s\sigma$ pour $R=2.0 \text{ u.a.}$, nous savons qu'elle se trouve dans l'intervalle $[-0.161, -0.0977]$ (u.a) pour $m = l = 0$ (d'après la figure 2.28), puisque sa fonction radiale admet 3 noeuds.

Dérivée logarithmique

Notons $b^s(\xi_c)$ et $b^e(\xi_c)$ respectivement les dérivées logarithmiques sortante et entrante en ξ_c et $\Delta b = b^s(\xi_c) - b^e(\xi_c)$, leur différence pour chaque énergie.

Sur la figure (2.30), nous avons représenté $b^s(\xi_c)$, $b^e(\xi_c)$ et Δb pour les séries $s\sigma$ ($R=2.0 \text{ u.a.}$) et $p\sigma$ ($R=4.0 \text{ u.a.}$).

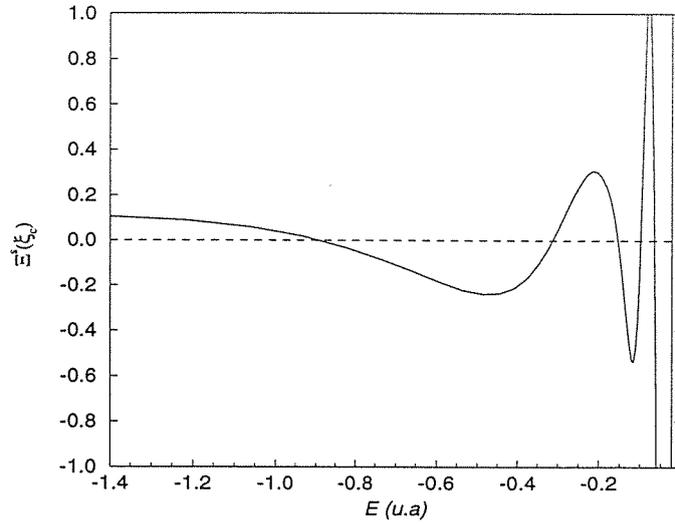


Figure 2.29: $\Xi^s(\xi_c)$ en fonction de l'énergie pour $s\sigma$ et $R=2.0$ u.a

La variation de Δb en fonction de l'énergie est essentiellement contenue dans celle de $b^s(\xi_c)$. En effet, pour chaque énergie, toutes les informations concernant les oscillations et le nombre de noeuds de $\Xi(\xi)$ sont contenues dans $\Xi^s(\xi)$. La courbe représentant $b^e(\xi_c)$ en fonction de l'énergie est monotone vu que, $\Xi^e(\xi)$ n'admet pas de noeuds pour $\xi \geq \xi_c$.

De plus, $b^s(\xi_c)$ (et donc Δb) est infinie pour certaines valeurs de E . Cette situation correspond au cas où $\Xi^s(\xi_c) = 0$ et donc aux énergies pour lesquelles nous avons une augmentation du nombre de noeuds de 1.

Pour un nombre de noeuds donné, avant de devenir infinie, Δb passe par un minimum. Ce dernier correspond à une énergie très proche d'une énergie propre. Sur la figure (2.30), pour les énergies plus élevées, nous ne distinguons plus clairement ce minimum. Pour traiter sur le même pied d'égalité tous les états $(nlm) \forall n$, nous introduisons le nombre quantique effectif ν tel que:

$$E = -\frac{z^2}{2\nu^2} = -\frac{2}{\nu^2} \quad (2.47)$$

car $z = 2$ pour H_2^+ avec

$$\nu = n - \delta_{nl} \quad (2.48)$$

où n est le nombre quantique principal et δ_{nl} est le défaut quantique.

Sur la figure (2.31), nous avons représenté $b^s(\xi_c)$, $b^e(\xi_c)$ et Δb en fonction de ν pour les mêmes séries et les mêmes valeurs de R que sur la figure (2.30). Sur ces figures, nous avons une structure périodique, de période 1.

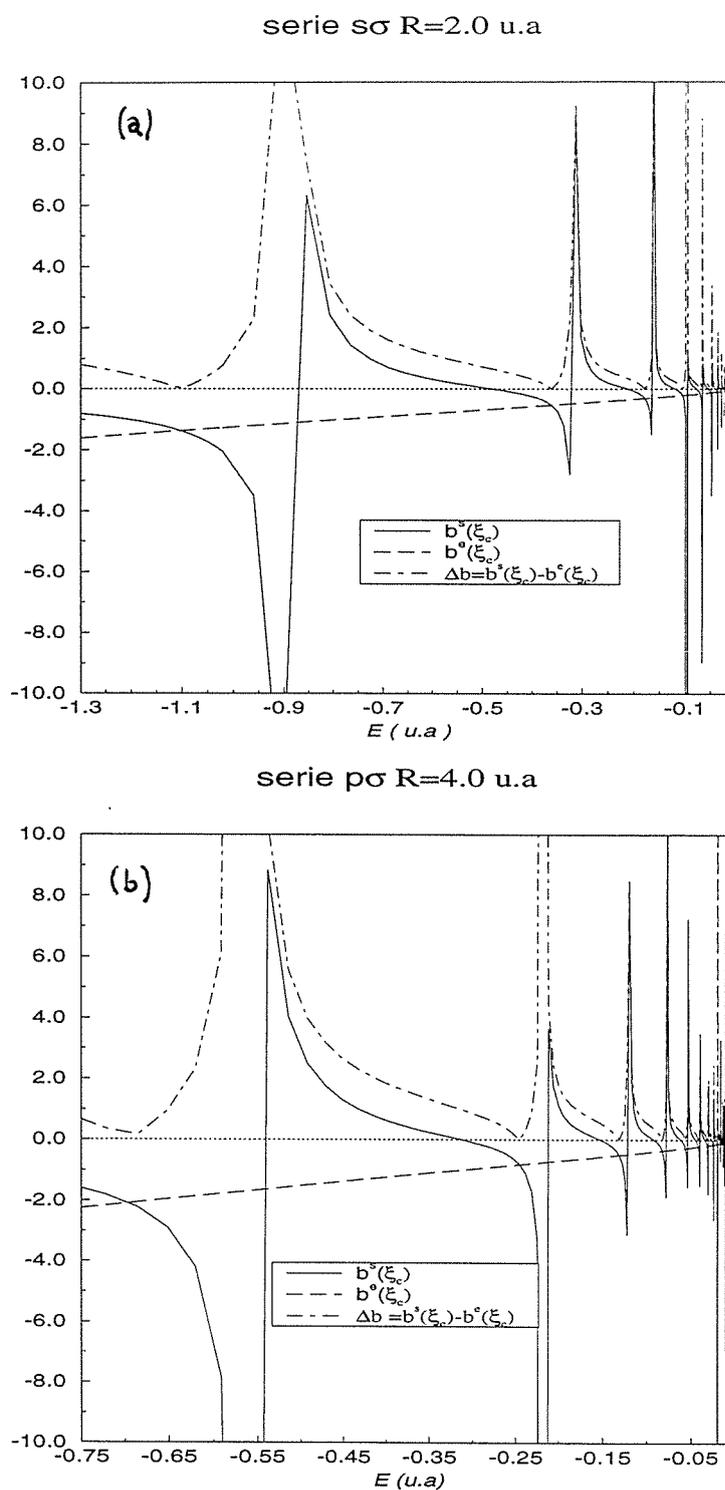


Figure 2.30: Différence des dérivées logarithmiques en ξ_c en fonction de l'énergie (a) $s\sigma$ $R=2.0$ u.a , (b) $p\sigma$ $R=4.0$ u.a

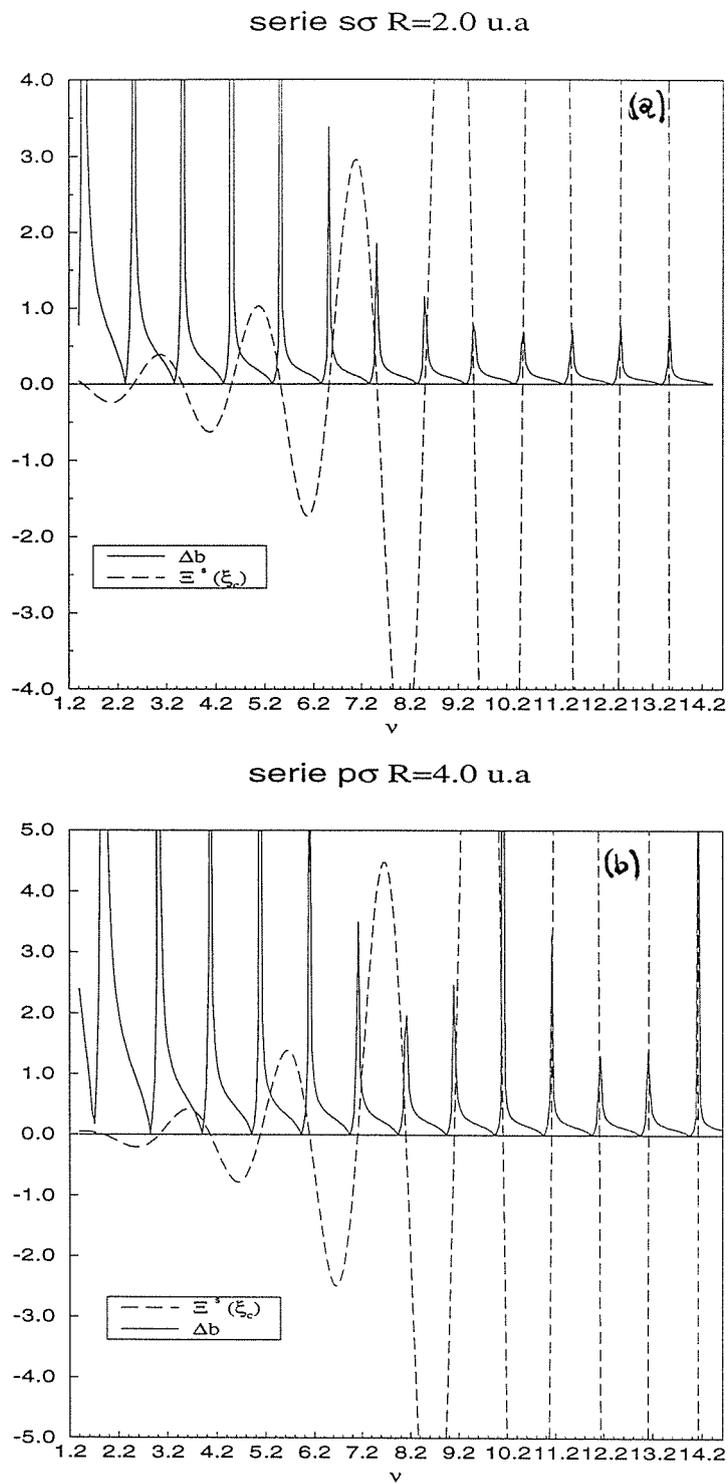


Figure 2.31: Différence des dérivées logarithmiques en ξ_c en fonction du nombre quantique effectif ν (a) $s\sigma$ $R=2.0$ u.a , (b) $p\sigma$ $R=4.0$ u.a

Pour chaque (nlm) , Δb présente un minimum. Ce dernier est situé tout de suite après un extrémum de $\Xi^s(\xi_c)$ pour $n \geq (l+1)$, pouvant être un minimum ou un maximum suivant que la fonction radiale tend asymptotiquement vers 0 respectivement par valeurs négatives ou par valeurs positives.

Algorithme

Pour R donné, pour déterminer l'énergie propre d'une orbitale (nlm) , nous utilisons l'algorithme suivant:

- Nous choisissons d'abord un intervalle en énergie assez grand. Ensuite, sur cet intervalle, nous déterminons ξ_c et nous calculons les ν correspondants ainsi que $\Xi^s(\xi_c)$ et $\Xi'^s(\xi_c)$. A chaque fois que $\Xi^s(\xi_c)$ s'annule, nous notons les énergies correspondantes (nous avons vu que ces énergies correspondent à une augmentation du nombre de noeuds de 1). Nous notons aussi, les énergies pour lesquelles $\Xi'^s(\xi_c)$ s'annule.

- Pour $n = l + 1 + k$ avec $k = 1, 2, 3, \dots$ est le nombre de noeuds de $\Xi(\xi)$.

Nous considérons l'intervalle $[\nu_i, \nu_f]$ ayant pour bornes ν_i , la valeur de ν pour laquelle $\Xi'^s(\xi) = 0$ pour la $(k+1)$ ème fois, et ν_f la valeur de ν pour laquelle $\Xi^s(\xi) = 0$ pour la $(k+1)$ ème fois.

Sur cet intervalle, nous cherchons le minimum de Δb . Si ce dernier est inférieur à ε que nous fixons à 10^{-7} , alors, l'énergie correspondante est l'énergie propre cherchée. Sinon, nous posons ν_{min} la valeur de ν correspondant au minimum de Δb . Nous considérons alors l'intervalle $[\nu'_i, \nu'_f] = [\nu_{min} - h, \nu_{min} + h]$ où h est le pas sur la grille des ν . Nous subdivisons ce nouvel intervalle en 10 intervalles égaux. Nous obtenons ainsi une nouvelle grille sur ν .

Sur cette grille, nous cherchons de nouveau le minimum de Δb . Si ce dernier vérifie le test décrit précédemment alors l'énergie correspondante est celle que nous cherchons. Dans le cas contraire, nous recommençons la procédure décrite plus haut. Ainsi, nous déterminons de proche en proche l'énergie propre cherchée.

- Pour $n = l + 1$ (fonction radiale sans noeuds).

Nous considérons l'intervalle $[\nu_i, \nu_f]$ avec:

- * $\nu_i = 1$, correspondant à $E = -2$ u.a .

- * ν_f est la valeur de ν pour laquelle $\Xi^s(\xi_c) = 0$ pour la première fois.

Sur cet intervalle, nous utilisons le même algorithme que pour la détermination l'énergie propre dans le cas $n = l + 1 + k$.

Exemple: Nous cherchons à déterminer l'énergie propre de $4p\sigma$ pour $R=4.0$ u.a .

On a $n - (l+1) = 2 = k$. Nous considérons alors comme premier intervalle pour la recherche de l'énergie propre $[\nu_i, \nu_f]$ où ν_i et ν_f sont respectivement les valeurs de ν pour lesquelles $\Xi'^s(\xi) = 0$ et $\Xi^s(\xi) = 0$ pour la troisième fois ($k+1 = 3$). Sur la figure (2.31) nous pouvons déterminer cet intervalle: $[\nu_i, \nu_f] \simeq [3.6, 4.1]$.

Si par contre nous cherchons à déterminer l'énergie propre de $2p\sigma$ pour $R=4.0$ u.a (la fonction radiale n'a pas de noeuds). Nous prenons $\nu_i = 1$ et $\nu_f \simeq 1.9$, la

première valeur de ν pour laquelle $\Xi'(\xi_c) = 0$ (voir figure 2.31).

2.2.7 Comparaison des résultats obtenus par les propagateurs numériques

L'algorithme que nous venons de décrire, pour la détermination de l'énergie propre, est valable aussi bien pour le propagateur NCV que pour le propagateur NRV. A chaque énergie propre, nous associons l'énergie potentielle

$$U(R) = E + \frac{z_A z_B}{R} = E + \frac{1}{R} \quad (2.49)$$

car $z_A = z_B = 1$ pour H_2^+ .

Pour une orbitale (nlm) donnée et pour chaque R comparons les énergies potentielles données par ces propagateurs. Pour cela, appelons respectivement $U_{NRV}(R)$, $U_{NCV}(R)$ et $U_{MP}(R)$ les énergies potentielles données par les méthodes numériques NRV, NCV et la méthode de Madsen et Peek. Notons $\Delta_{MP-NRV} = U_{MP}(R) - U_{NRV}(R)$ et $\Delta_{MP-NCV} = U_{MP}(R) - U_{NCV}(R)$.

Nous avons porté sur le tableau (2.8), les énergies potentielles données par ces méthodes et leur différence ¹ avec celles données par Madsen et Peek pour l'orbitale $1s\sigma$ et pour R variant de 1.0 u.a à 9.0 u.a par pas de 1.0 u.a . Elles sont exprimées en u.a .

R	$U_{NRV}(R)$	$U_{NCV}(R)$	$U_{MP}(R)$	$\Delta_{MP-NRV}(R)$	$\Delta_{MP-NCV}(R)$
1.0	-0.4521187	-0.4517861	-0.4517863	0.0003324	$-2 \cdot 10^{-7}$
2.0	-0.6029180	-0.6026342	-0.6026342	0.0002838	$< 10^{-7} *$
3.0	-0.5778170	-0.5775629	-0.5775629	0.0002541	$< 10^{-7} *$
4.0	-0.5463537	-0.5460849	-0.5460849	0.0002688	$< 10^{-7} *$
5.0	-0.5246924	-0.5244203	-0.5244203	0.0002721	$< 10^{-7} *$
6.0	-0.5122363	-0.5119690	-0.5119690	0.0002673	$< 10^{-7} *$
7.0	-0.5058883	-0.5055940	-0.5055940	0.0002943	$< 10^{-7} *$
8.0	-0.5028582	-0.5025704	-0.5025704	0.0002878	$< 10^{-7} *$
9.0	-0.5014976	-0.5014976	-0.5014976	0.0003022	$< 10^{-7} *$

Tableau 2.8: Comparaison entre les énergies potentielles données par les deux méthodes numériques et celle de Madsen et Peek pour $1s\sigma$

Pour $1s\sigma \forall R$, la méthode NCV donne des énergies potentielles très proches de celles données par la méthode de Madsen et Peek contrairement à la méthode

¹l'astérisque * sur la dernière colonne des tableaux (2.8) et (2.9) signifie que c'est la valeur absolue de la différence qui est inférieure au nombre indiqué.

NRV. Cette dernière donne des énergies qui sont systématiquement plus basses que celles de Madsen et Peek.

Exemple: Pour $R=1.0$ u.a,

$$|\Delta_{MP-NRV}(1.0)| \simeq 3 \cdot 10^{-4} \text{ u.a}$$

$$|\Delta_{MP-NCV}(1.0)| \simeq 2 \cdot 10^{-7} \text{ u.a}$$

Nous avons porté sur le tableau (2.9), les énergies potentielles données par ces méthodes et leur différence avec celles données par Madsen et Peek pour l'orbitale $4p\sigma$ et pour R variant de 1.0 u.a à 9.0 u.a par pas de 1.0 u.a . Elles sont exprimées en u.a .

R	$U_{NRV}(R)$	$U_{NCV}(R)$	$U_{MP}(R)$	$\Delta_{MP-NRV}(R)$	$\Delta_{MP-NCV}(R)$
1.0	+0.8680784	+0.8680862	+0.8680849	0.0000065	$-1.3 \cdot 10^{-8}$
2.0	+0.3626773	+0.3626871	+0.3626871	0.0000098	$< 10^{-7} *$
3.0	+0.1979550	+0.1979667	+0.1979667	0.0000117	$< 10^{-7} *$
4.0	+0.1186894	+0.1187022	+0.1187022	0.0000128	$< 10^{-7} *$
5.0	+0.0730580	+0.0730714	+0.0730714	0.0000134	$< 10^{-7} *$
6.0	+0.0439005	+0.0439146	+0.0439146	0.0000141	$< 10^{-7} *$
7.0	+0.0239481	+0.0239625	+0.0239625	0.0000144	$< 10^{-7} *$
8.0	+0.0096134	+0.0096280	+0.0096280	0.0000146	$< 10^{-7} *$
9.0	-0.0010688	-0.0010538	-0.0010538	0.0000150	$< 10^{-7} *$
10.0	-0.0092600	-0.0092447	-0.0092447	0.0000153	$< 10^{-7} *$

Tableau 2.9: Comparaison entre les énergies potentielles données par les deux méthodes numériques et celle de Madsen et Peek pour $4p\sigma$

En utilisant les mêmes notations que pour l'orbitale $1s\sigma$, la méthode NCV fournit aussi des énergies potentielles plus proches de celles données par la méthode de Madsen et Peek.

Exemple: Pour $R=10.0$ u.a:

$$|\Delta_{MP-NRV}(10.0)| \simeq 1.53 \cdot 10^{-5} \text{ u.a}$$

$$|\Delta_{MP-NCV}(10.0)| < 10^{-7} \text{ u.a}$$

En comparant les cinquièmes colonnes des tableaux (2.8) et (2.9), et en nous basant sur d'autres calculs que nous avons effectué pour d'autres orbitales, nous pouvons déduire que la méthode NRV donne de meilleurs résultats pour les orbitales élevées. Ce résultat rejoint le travail de Robicheaux [20] puisqu'il utilise cette méthode numérique pour déterminer les énergies propres des états du continuum de H_2^+ .

Dans toute la suite, nous utiliserons la méthode NCV pour générer les fonctions d'onde électroniques.

2.2.8 Courbes de potentiel

Sur les tableaux (2.10), (2.11) et (2.12), nous donnons les énergies potentielles des trois premières orbitales des séries $s\sigma$ et $p\sigma$ et des orbitales $2p\pi$ et $3d\sigma$. Elles sont données par la méthode NCV et par la méthode de Madsen et Peek, dans l'ordre, pour chaque orbitale et pour chaque R .

Sur les figures (2.32) et (2.33 (a)), nous avons représenté les courbes de potentiel des trois premières orbitales des séries $s\sigma$ et $p\sigma$ et sur la figure (2.33 (b)) nous avons représenté les courbes de potentiel des orbitales $2p\pi$ et $3d\sigma$.

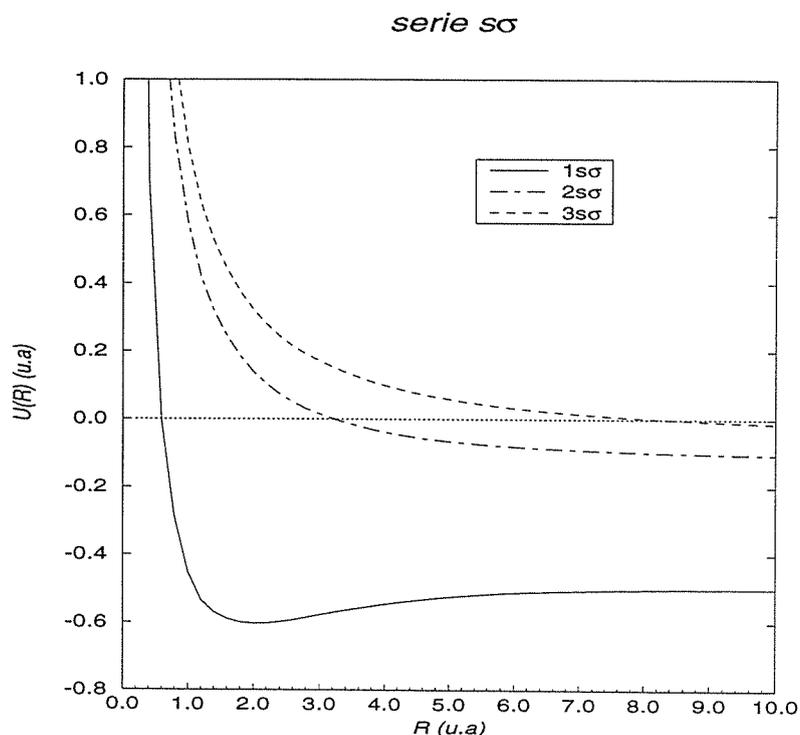


Figure 2.32: Courbes de potentiel des orbitales $1s\sigma$, $2s\sigma$ et $3s\sigma$ de l'ion H_2^+

La courbe de potentiel de $1s\sigma$ admet un minimum prononcé pour $R=2.0$ u.a. C'est l'état fondamental de l'ion moléculaire H_2^+ .

Les courbes de potentiel de $2s\sigma$, $3s\sigma$, $2p\sigma$, $3p\sigma$ et $4p\sigma$ sont purement répulsives. Les états correspondants sont dissociatifs.

Les courbes de potentiel de $2p\pi$ et de $3d\sigma$ admettent aussi des minimums respectivement en $R=8.0$ u.a et en $R=9.0$ u.a mais ils sont très faibles.

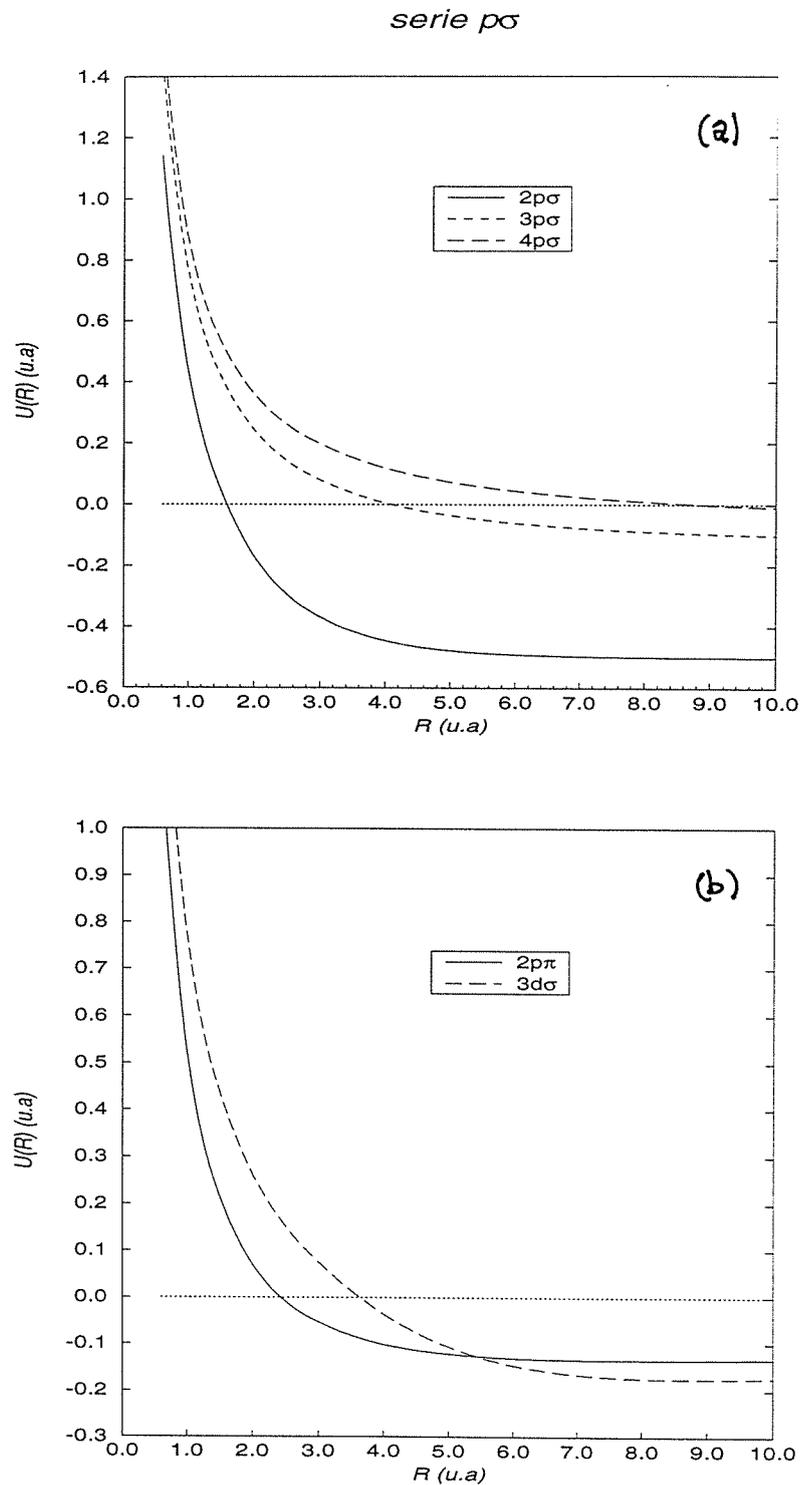


Figure 2.33: Courbes de potentiel des trois premières orbitales de la série $p\sigma$ et des orbitales $2p\pi$ et $3d\sigma$ de l'ion H_2^+

Orbitales	$1s\sigma$	$2s\sigma$	$3s\sigma$
R (u.a)			
0.2	+3.071381261	+4.512701586	+4.780470078
	—	—	—
0.4	+0.699245904	+2.025900677	+2.285553914
	—	—	—
0.6	-0.004818025	+1.210563011	+1.459162876
	—	—	—
1.0	-0.451786321	+0.577075416	+0.801562317
	-0.451786313	+0.577075411	+0.801562316
1.4	-0.569983549	+0.319483857	+0.525027742
	—	—	—
2.0	-0.602634214	+0.139135129	+0.322318956
	-0.602634214	+0.139135124	+0.322318955
3.0	-0.577562865	+0.014446281	+0.170737662
	-0.577562864	+0.014446279	+0.170737661
4.0	-0.546084908	-0.038514867	+0.099009761
	-0.546084884	-0.038514867	+0.099009760
5.0	-0.524420295	-0.065505814	+0.058314108
	-0.524420295	-0.065505815	+0.058314108
6.0	-0.511969046	-0.080887924	+0.032652960
	-0.511969048	-0.080887923	+0.032652965
7.0	-0.505594003	-0.090422258	+0.015295177
	-0.505594004	-0.090422257	+0.015295177
8.0	-0.502570390	-0.096777332	+0.002940225
	-0.502570389	-0.096777333	+0.002940225
9.0	-0.501195452	-0.101301356	-0.006207650
	-0.501195453	-0.101301356	-0.006207650
10.0	-0.500578728	-0.104710627	-0.013201534
	-0.500578729	-0.104710626	-0.013201534

Tableau 2.10: Énergies potentielles données par la méthode NCV et par celle de Madsen et Peek pour les orbitales $1s\sigma$, $2s\sigma$ et $3s\sigma$ et pour R variant de 0.2 à 10.0 u.a

Orbitales	$2p\sigma$	$3p\sigma$	$4p\sigma$
R (u.a)			
0.6	+1.142356259	+1.437576777	+1.538826940
	—	—	—
1.0	+0.435186374	+0.760684521	+0.868084897
	+0.435186375	+0.760684520	+0.868084896
1.4	+0.102205729	+0.465638166	+0.578975348
	—	—	—
2.0	-0.167534400	+0.244586836	+0.362687078
	-0.167534392	+0.244586835	+0.362687076
3.0	-0.368084999	+0.080155299	+0.197966724
	-0.368085000	+0.080155300	+0.197966729
4.0	-0.445550634	+0.004890451	+0.118702177
	-0.445550639	-0.004890450	+0.118702175
5.0	-0.477291613	-0.036073136	+0.073071422
	-0.477291613	-0.036073136	+0.073071422
6.0	-0.490643894	-0.060765881	+0.043914609
	-0.490643892	-0.060765881	+0.043914608
7.0	-0.496271718	-0.076693777	+0.023962515
	-0.496271712	-0.076693776	+0.023962515
8.0	-0.498606022	-0.087483645	+0.009628058
	-0.498606016	-0.087483644	+0.009628057
9.0	-0.499543839	-0.095075499	-0.001053798
	-0.499543829	-0.095075498	-0.001053798
10.0	-0.499901084	-0.100585752	-0.009244734
	-0.499901069	-0.100585753	-0.009244734

Tableau 2.11: Énergies potentielles données par la méthode NCV et par celle de Madsen et Peek pour les orbitales $2p\sigma$, $3p\sigma$ et $4p\sigma$ et pour R variant de 0.6 à 10.0 u.a

Orbitales	$2p\pi$	$3d\sigma$
R (u.a)		
0.6	+1.177367010	+1.443409501
	—	—
1.0	+0.525892044	+0.774815315
	+0.525892044	+0.774815312
1.4	+0.257959728	+0.485986835
	—	—
2.0	+0.071228182	+0.264222370
	-0.071228180	+0.264222371
3.0	-0.053110520	+0.075829028
	-0.053110519	+0.075829029
4.0	-0.100824645	+0.035723791
	-0.100824644	-0.035723790
5.0	-0.121384811	-0.106013077
	-0.121384812	-0.106013078
6.0	-0.130324896	-0.145828160
	-0.130324896	-0.145828160
7.0	-0.133774442	-0.165563419
	-0.133774441	-0.165563420
8.0	-0.134510632	-0.173511642
	-0.134510631	-0.173511642
9.0	-0.133914031	-0.175000691
	-0.133914032	-0.175000691
10.0	-0.132716290	-0.173117440
	-0.132716290	-0.173117440

Tableau 2.12: Énergies potentielles données par la méthode NCV et par celle de Madsen et Peek pour les orbitales $2p\pi$, $3d\sigma$ et pour R variant de 0.6 à 10.0 u.a

2.3 Application à l'ion moléculaire HeH^{++}

HeH^{++} est l'ion moléculaire hétéronucléaire. C'est un système à trois corps formé par un électron et de deux noyaux: un noyau centré en A de charge $z_A = 2$ et un noyau centré en B de charge $z_B = 1$. $z_B - z_A = -1$ et $z_A + z_B = 3$.

2.3.1 Équation angulaire

L'équation angulaire s'écrit alors pour HeH^{++} :

$$\left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} - A - R\eta + p^2 \eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right] M(\eta) = 0. \quad (2.50)$$

Nous pouvons l'écrire sous la forme algébrique

$$LM(\eta) = AM(\eta) \quad (2.51)$$

où

$$\begin{cases} L_0 &= \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \\ L_1 &= -R\eta + p^2 \eta^2 \end{cases}$$

Le terme linéaire en η , qui était nul dans le cas de H_2^+ , ne l'est plus.

Comme pour H_2^+ , nous pouvons développer $M(\eta)$ sur la base des polynômes $P_{lm}(\eta)$ définis dans (1.48):

$$M(l, m, p, \eta) = \sum_{\tilde{l}=m}^{\infty} z_{\tilde{l}m} P_{\tilde{l}m}(\eta) \quad (2.52)$$

En tronquant le développement à \tilde{l}_{conv} et en faisant varier \tilde{l}_{conv} , nous avons montré que la valeur maximale prise par \tilde{l}_{conv} est $\tilde{l}_{max} = 19 + m$.

Pour $\tilde{l} = m, m+1, \dots, \tilde{l}_{max}$, nous écrivons la matrice \mathcal{L} associée à l'opérateur L . Les éléments de matrice non nuls de \mathcal{L} sont donnés dans (1.52) pour $z_B - z_A = -1$. En diagonalisant la matrice \mathcal{L} , nous obtenons les constantes de séparation A_α et les vecteurs propres associés $z_{\tilde{l}m}^\alpha$. Pour tout R et tout m , nous avons la même classification des constantes de séparation, que pour H_2^+ . Pour R fixé et pour une orbitale (nlm) donnée, la constante de séparation A_α et le vecteur propre correspondant $z_{\tilde{l}m}^\alpha$ ont pour indice $\alpha = l - m + 1$.

2.3.2 Équation radiale

L'équation radiale, pour HeH^{++} , s'écrit:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + A + 3R\xi - p^2 \xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right] \Xi(\xi) = 0. \quad (2.53)$$

La solution proposée par Jaffé sous la forme d'un développement en puissances de $\zeta = \frac{\xi - 1}{\xi + 1}$ est de la forme:

$$\Xi(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \sum_{t=0}^{\infty} g_t \zeta^t \quad (2.54)$$

où $\sigma = \frac{3R}{2p} - m - 1$ ($z_A + z_B = 3$).

Comme pour H_2^+ , nous faisons une intégration sortante en partant de $\xi = 1$ et une intégration entrante en partant de $\xi = \xi_0$ en utilisant les propagateurs numériques NCV et NRV, leur point de raccord étant le dernier zéro de $V_{eff}(\xi) + p^2$.

Pour la détermination des énergie propres des orbitales électroniques $\forall R$ et $\forall n, l, m$, nous utilisons le même algorithme que celui utilisé pour H_2^+ décrit dans la section 2.2.6 .

Énergies potentielles

Nous allons comparer les énergies potentielles obtenues par les deux propagateurs numériques NCV et NRV avec celles données par Winter, Duncan et Lane (WDL) [21]. Pour cela nous appelons respectivement $U_{NRV}(R)$, $U_{NCV}(R)$ et $U_{WDL}(R)$ les énergies potentielles données par les méthodes numériques NRV, NCV et par la méthode WDL et nous notons $\Delta_{WDL-NRV} = U_{WDL}(R) - U_{NRV}(R)$ et $\Delta_{WDL-NCV} = U_{WDL}(R) - U_{NCV}(R)$.

Remarque: Les résultats donnés par Winter, Duncan et Lane sont les mêmes que ceux de Bates et Carson [22] pour $R \leq 5$ u.a . Bates et Carson se sont intéressés uniquement aux orbitales $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\pi$ et $3d\sigma$ pour $R \leq 5$ u.a . Le travail plus récent de Winter, Duncan et Lane est plus général vu qu'il concerne aussi bien ces orbitales que d'autres orbitales telles que $3s\sigma$, $4s\sigma$, $3p\sigma$, $3p\pi$, $3d\pi$, $3d\delta \dots$ pour $0 \leq R \leq 80$ (u.a). C'est pour cela que nous comparons nos résultats avec ceux de Winter, Duncan et Lane et non avec ceux de Bates et Carson.

Sur le tableau (2.13), nous donnons $U_{NRV}(R)$, $U_{NCV}(R)$, $U_{WDL}(R)$ et les différences ² $\Delta_{WDL-NRV}$ et $\Delta_{WDL-NCV}$ pour l'orbitale $1s\sigma$ et pour R variant de 1.0 à 9.0 (u.a). Elles sont exprimées en u.a .

Pour $1s\sigma$ la méthode NCV donne des résultats plus proches de ceux donnés par la méthode WDL que la méthode NRV.

Exemple: Pour $R=8.0$ u.a

$$\begin{aligned} |\Delta_{WDL-NRV}| &\simeq 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ u.a} \\ |\Delta_{WDL-NCV}| &< 10^{-6} \text{ u.a} \end{aligned}$$

Sur le tableau (2.14), nous donnons les énergies potentielles pour l'orbitale $4p\sigma$ pour R variant de 1.0 à 9.0 u.a obtenues par les deux méthodes NRV et

²l'astérisque * sur la dernière colonne du tableau (2.13) signifie que c'est la valeur absolue de la différence qui est inférieure au nombre indiqué.

R	$U_{NRV}(R)$	$U_{NCV}(R)$	$U_{WDL}(R)$	$\Delta_{WDL-NRV}$	$\Delta_{WDL-NCV}$
1.0	-1.041224	-1.033352	-1.033355	0.007869	$-3 \cdot 10^{-6}$
2.0	-1.520560	-1.512193	-1.512195	0.008365	$-2 \cdot 10^{-6}$
3.0	-1.678402	-1.668824	-1.668824	0.009578	$< 10^{-6} *$
4.0	-1.761371	-1.750605	-1.750605	0.010766	$< 10^{-6} *$
5.0	-1.813061	-1.800237	-1.800235	0.012826	$2 \cdot 10^{-6}$
6.0	-1.846816	-1.833445	-1.833447	0.013369	$-2 \cdot 10^{-6}$
7.0	-1.872405	-1.857203	—	—	—
8.0	-1.889922	-1.875035	-1.875035	0.014887	$< 10^{-6} *$
9.0	-1.906013	-1.888911	—	—	—

Tableau 2.13: Comparaison entre les énergies potentielles données par les méthodes NCV, NRV et WDL pour l'orbitale $1s\sigma$ de HeH^{++}

NCV ainsi que leur différence avec celles de WDL. Pour $4p\sigma$ aussi, la méthode NCV donne des résultats plus proches de ceux donnés par WDL que la méthode NRV. Cependant, les différences entre les énergies potentielles données par les deux méthodes et celle de WDL sont plus faibles que celles associées à l'orbitale $1s\sigma$ pour les mêmes valeurs de R .

R	$U_{NRV}(R)$	$U_{NCV}(R)$	$U_{WDL}(R)$	$\Delta_{WDL-NRV}$	$\Delta_{WDL-NCV}$
1.0	1.698922	1.699101	1.699910	0.000988	$8.09 \cdot 10^{-4}$
2.0	0.706227	0.706473	0.706475	0.000248	$2 \cdot 10^{-6}$
3.0	0.391430	0.391690	0.391696	0.000266	$6 \cdot 10^{-6}$
4.0	0.242255	0.242531	0.242530	0.000275	-10^{-6}
5.0	0.157167	0.157438	0.157440	0.000273	$2 \cdot 10^{-6}$
6.0	0.102932	0.103201	0.103203	0.000271	$2 \cdot 10^{-6}$
7.0	0.065615	0.065884	—	—	—
8.0	0.038454	0.038707	0.038705	0.000251	$-2 \cdot 10^{-6}$
9.0	0.017772	0.018040	—	—	—

Tableau 2.14: Comparaison entre les énergies potentielles données par les méthodes NCV NRV et WDL pour l'orbitale $4p\sigma$ de HeH^{++}

Exemple: Pour $R=8.0$ u.a

Pour $1s\sigma$, $|\Delta_{WDL-NRV}| \simeq 1.5 \cdot 10^{-2}$ u.a

Pour $4p\sigma$, $|\Delta_{WDL-NRV}| \simeq 2.5 \cdot 10^{-3}$ u.a

Nous en déduisons, comme pour H_2^+ , que la méthode NCV donne de meilleurs résultats que la méthode NRV pour toutes les orbitales que nous avons considérées

et pour $1.0 \leq R \leq 10.0$ u.a .

2.3.3 Courbes de potentiel

Sur les tableaux (2.15) et (2.16) nous avons porté les énergies potentielles obtenues par la méthode NCV respectivement pour les deux premières orbitales des séries $s\sigma$ et $p\sigma$.

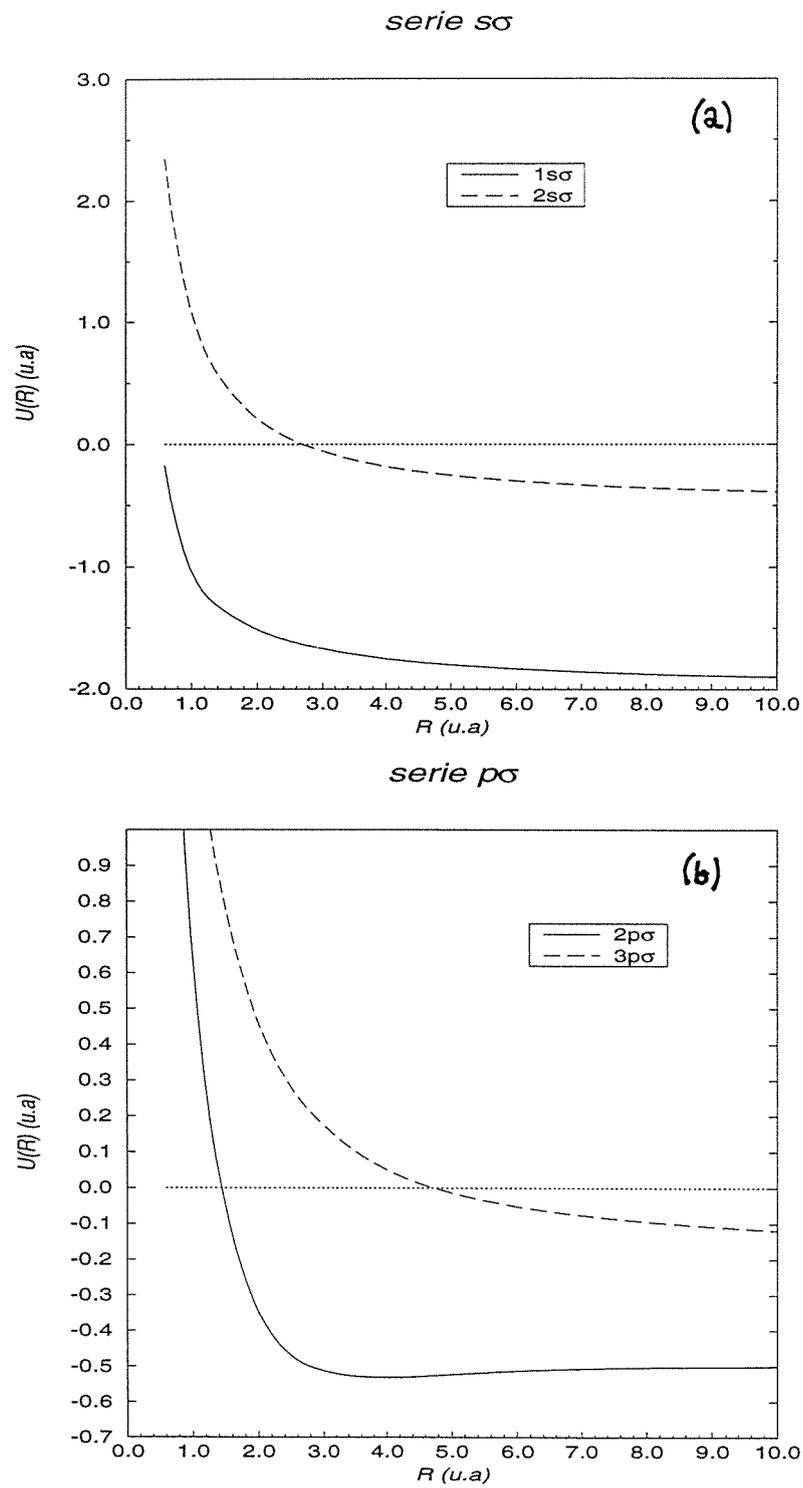
Sur la figure (2.34), nous avons représenté les courbes de potentiel (a) $1s\sigma$ et $2s\sigma$, (b) $2p\sigma$ et $3p\sigma$.

La courbe de potentiel de $2p\sigma$ présente un minimum prononcé pour $R=4.0$ u.a, correspondant à l'état fondamental de HeH^{++} .

Les courbes de potentiel de $1s\sigma$, $2s\sigma$ et $3p\sigma$ sont purement répulsives. Les états correspondants sont dissociatifs.

Orbitales	$1s\sigma$	$2s\sigma$
R (u.a)		
0.6	-0.173555757	+2.345407987
1.0	-1.033352265	+1.091881621
1.4	-1.318613939	+0.579154077
2.0	-1.512192909	+0.212909750
3.0	-1.668824268	-0.055035148
4.0	-1.750605383	-0.180985328
5.0	-1.800236997	-0.253081298
6.0	-1.833445560	-0.299368065
7.0	-1.857202991	-0.331424060
8.0	-1.875035323	-0.354854542
9.0	-1.888911324	-0.372685677
10.0	-1.900015089	-0.386687269

Tableau 2.15: Énergies potentielles données par la méthodes NCV pour les orbitales $1s\sigma$ et $2s\sigma$ et pour R variant de 0.6 à 10.0 u.a

Figure 2.34: Courbes de potentiel de HeH^{++} (a) $s\sigma$, (b) $p\sigma$

Orbitales	$2p\sigma$	$3p\sigma$
R (u.a)		
0.6	+2.106961124	+2.805763236
1.0	+0.661657789	+1.449685843
1.4	+0.040855130	+0.874606509
2.0	-0.345185743	+0.463371475
3.0	-0.512156601	+0.174878368
4.0	-0.531081355	+0.050678623
5.0	-0.522542873	-0.013772672
6.0	-0.512514020	-0.051551780
7.0	-0.506237967	-0.076095927
8.0	-0.503140607	-0.093734584
9.0	-0.501719425	-0.107539747
10.0	-0.501036967	-0.118875378

Tableau 2.16: Énergies potentielles données par la méthodes NCV pour les orbitales $2p\sigma$ et $3p\sigma$ et pour R variant de 0.6 à 10.0 u.a

Chapitre 3

Orbitales confinées de l'ion H_2^+

3.1 Volume de réaction

En vue d'appliquer la méthode de la matrice \mathcal{R} à la molécule H_2 , il faut confiner les orbitales électroniques de H_2^+ dans le volume de réaction qui est un ellipsoïde d'équation $\xi = \xi_0$.

L'ellipsoïde est circonscrit à une sphère interne de rayon $r_{min} = \frac{R}{2}\sqrt{\xi_0^2 - 1}$ et inscrit dans une sphère externe de rayon $r_{max} = \frac{R}{2}\xi_0$ avec $\xi_0 = 1 + \frac{C}{R}$ où C est une constante (voir annexe A). C'est la constante C qui, pour R donné, va définir complètement le volume de réaction.

3.2 Détermination des orbitales confinées

Pour chaque orbitale (nlm) et pour chaque R , appelons $\Xi_{Rmat}(\xi)$ la fonction d'onde électronique confinée.

Nous imposons à $\Xi_{Rmat}(\xi)$ de vérifier les conditions aux limites suivantes:

- $\Xi_{Rmat}(\xi_0) = 0$.
- $\Xi'_{Rmat}(\xi_0) = \left. \frac{d\Xi_{Rmat}(\xi)}{d\xi} \right]_{\xi=\xi_0} \neq 0$.

Pour déterminer $\Xi_{Rmat}(\xi)$ en tout point ξ , nous faisons une intégration entrante en partant de $\xi = \xi_0$ avec $\Xi_{Rmat}(\xi_0)$ et $\Xi'_{Rmat}(\xi_0)$ vérifiant les conditions ci-dessus et une intégration sortante en partant de $\xi = 1$. Pour les deux intégrations nous utilisons le propagateur NCV.

Pour l'intégration sortante, il suffit de démarrer le propagateur en $\xi = 2$. La valeur de $\Xi_{Rmat}(\xi)$ en ce point et aux points qui précèdent est donnée par le développement de Jaffé.

Pour l'intégration entrante, les points de départ sont ξ_0 et $\xi_1 = \xi_0 - h$ avec

$$\Xi_{Rmat}(\xi_1) = -h \Xi'_{Rmat}(\xi_0) \quad (3.1)$$

où h est le pas de la grille en ξ .

Pour toutes les orbitales et $\forall R$, nous choisissons

$$\Xi'_{Rmat}(\xi_0) = -10^{-5}$$

Cette valeur n'est pas déterminante puisqu'on renormalise ultérieurement la fonction radiale.

Pour déterminer les énergies propres des orbitales confinées, nous utilisons le même algorithme que celui utilisé pour déterminer les énergies propres des orbitales physiques (chapitre 2 section 2.2.6).

Dans une première étape, nous choisissons comme point de raccord pour les orbitales confinées, le même que celui des orbitales physiques. Ainsi, pour un C donné et donc pour ξ_0 fixé, nous ne pouvons confiner dans le volume de réaction que les orbitales pour lesquelles $\xi_c < \xi_0$ car, dans le cas contraire, le point de raccord serait à l'extérieur du volume de réaction.

Dans toute la suite, pour C donnée et pour toute valeur de R , nous considérerons les orbitales pour lesquelles ξ_c est à l'intérieur du volume de réaction.

Sur la figure (3.1), nous avons représenté $\Xi_{Rmat}(\xi)$ et $\Xi(\xi)$ pour l'orbitale $4s\sigma$ avec $R=5.0$ u.a et pour l'orbitale $4f\sigma$ avec $R=2.0$ u.a .

En les confinant, les fonctions radiales subissent une distorsion tout en gardant le même nombre de noeuds (voir figure 3.1).

3.3 Comparaison entre les énergies potentielles des orbitales confinées et physiques

Sur le tableau (3.1) nous portons les énergies potentielles en u.a pour $C=50$ u.a et $R=5.0$ u.a ($\xi_0 = 11$) pour différentes orbitales. Pour cela nous avons noté $U_{Rmat}(R)$ les énergies potentielles données par la méthode de la matrice \mathcal{R} et par $U_{NCV}(R)$ celles données par la méthode NCV. Elles sont exprimées en u.a . Nous avons noté $\Delta U_{Rmat-NCV} = U_{Rmat}(R) - U_{NCV}(R)$ ¹.

Pour $\xi_0 = 11$, qui correspond à un volume de réaction assez grand, la différence des énergies potentielles est du même ordre ou inférieure à 10^{-9} u.a pour les orbitales les plus basses (tableau 3.1).

3.4 Énergies pour une taille donnée du volume de réaction

Sur la figure (3.2) nous avons représenté $\Xi_{Rmat}(\xi)$ pour les premières orbitales des séries $s\sigma$ et $p\sigma$ pour $R=5.0$ u.a et $C=50$ u.a.

¹l'astérisque * sur la dernière colonne des tableaux (3.1) et (3.3) signifie que c'est la valeur absolue de la différence qui est inférieure au nombre indiqué.

3.4. ÉNERGIES POUR UNE TAILLE DONNÉE DU VOLUME DE RÉACTION 101

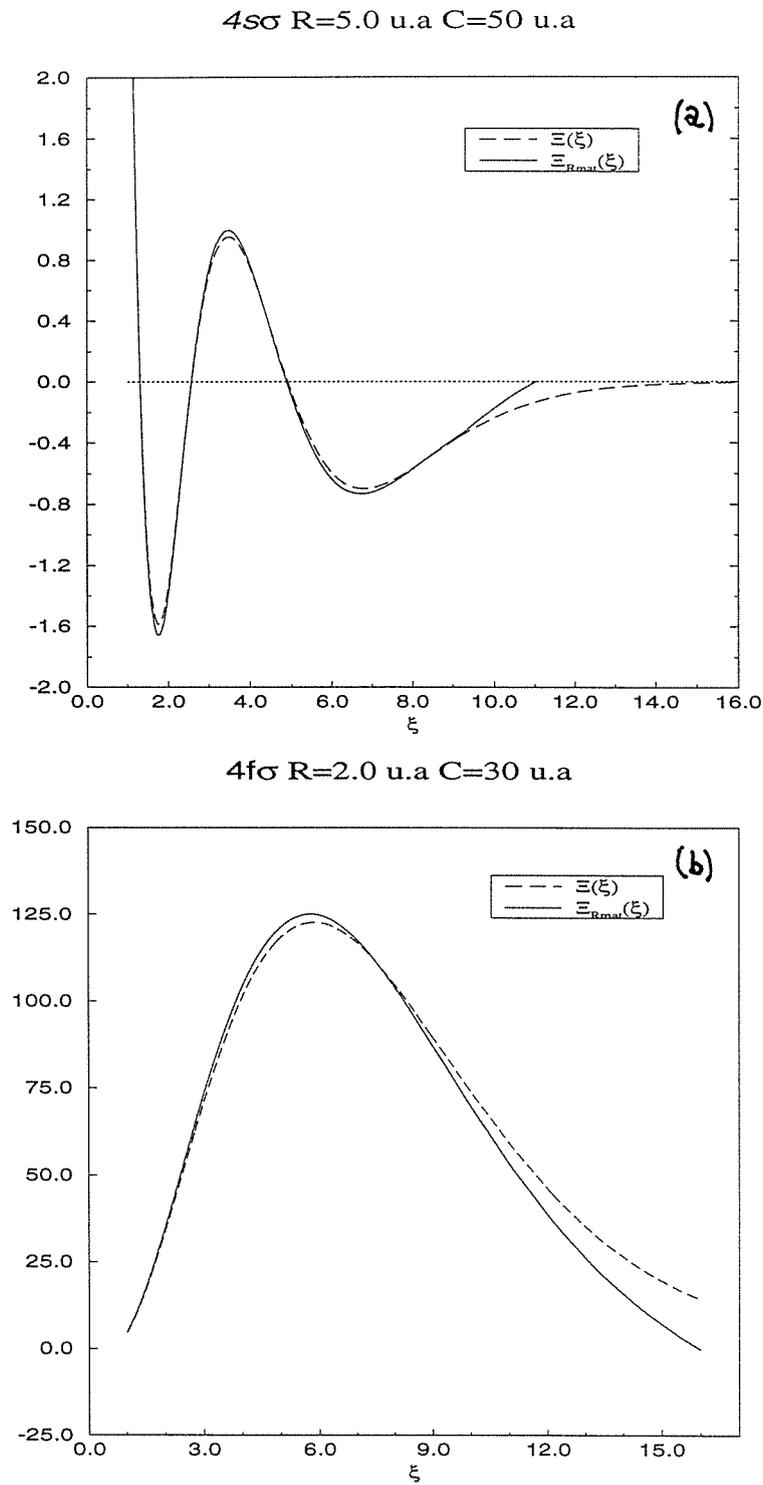


Figure 3.1: $\Xi_{Rmat}(\xi)$ et $\Xi(\xi)$ pour (a) $4s\sigma$, $R=5.0$ u.a et (b) $4f\sigma$, $R=2.0$ u.a

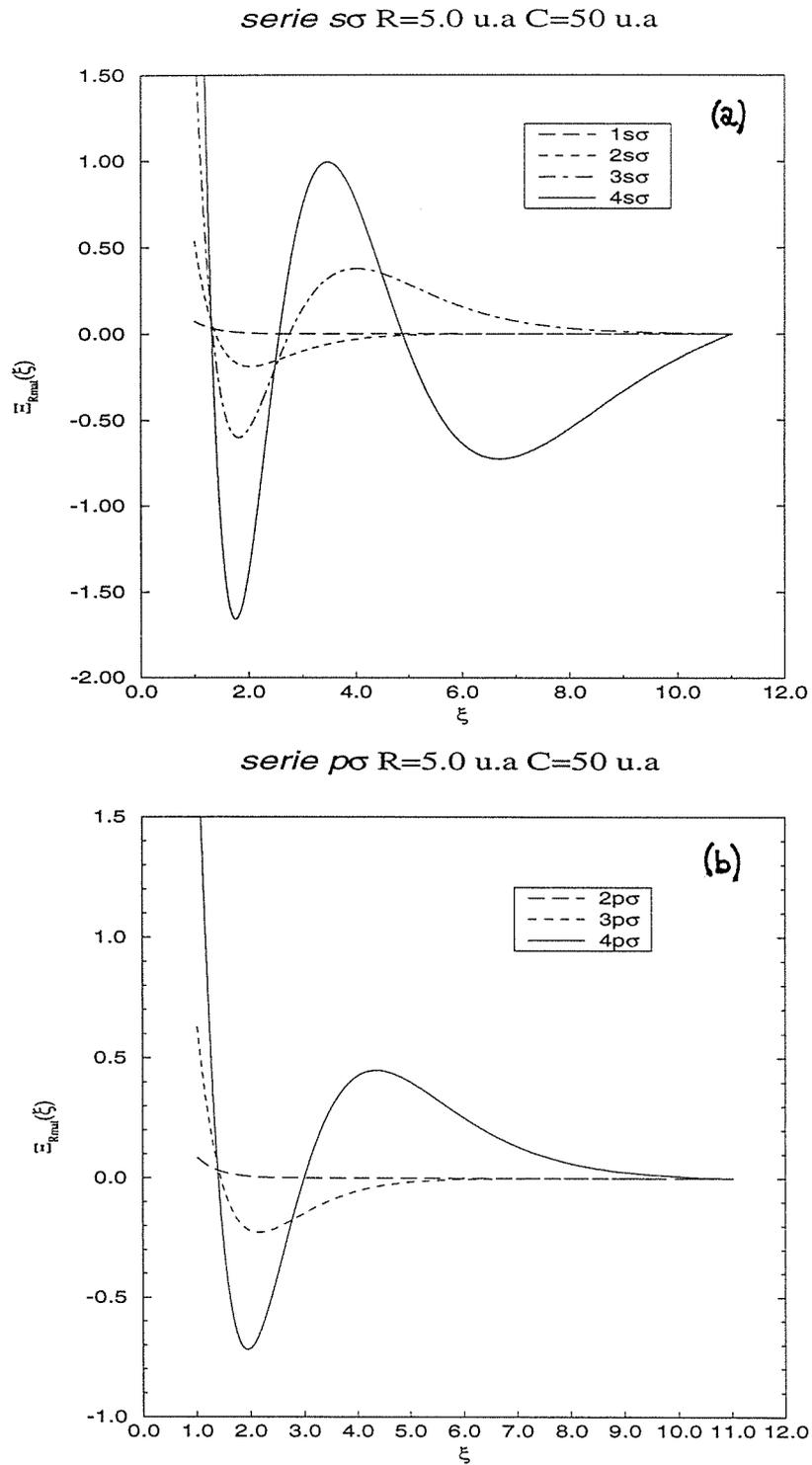


Figure 3.2: $\Xi_{Rmat}(\xi)$ pour $R=5.0$ u.a , $C=50$ u.a et pour les séries (a) $s\sigma$, (b) $p\sigma$

Orbitale	$U_{Rmat}(R)$	$U_{NCV}(R)$	$\Delta U_{Rmat-NCV}$
$1s\sigma$	-0.524420295	-0.524420295	$< 10^{-9}$ *
$2p\sigma$	-0.477291611	-0.477291613	$2 \cdot 10^{-9}$
$3d\sigma$	-0.106013077	-0.106013077	$< 10^{-9}$ *
$2s\sigma$	-0.065505814	-0.065505814	$< 10^{-9}$ *
$3p\sigma$	-0.036073136	-0.036073136	$< 10^{-9}$ *
$3s\sigma$	+0.058321004	+0.058314108	$6.9 \cdot 10^{-6}$
$4p\sigma$	+0.073097786	+0.073071424	$2.6 \cdot 10^{-5}$
$4s\sigma$	+0.113565433	+0.111740370	$1.8 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3.1: Comparaison entre $U_{NCV}(R)$ et $U_{Rmat}(R)$ pour $R=5.0$ u.a et $C=50$ u.a

Les fonctions radiales confinées admettent $n - l - m$ noeuds en plus du noeud en ξ_0 qui est imposé par la condition aux limites (voir section 3.2).

3.5 Évolution avec la taille du volume de réaction

Pour une orbitale donnée, l'évolution des énergies potentielles avec la la taille du volume de réaction c'est à dire avec R et C est illustrée sur les tableaux (3.2) et (3.3).

Nous avons pris l'exemple de l'orbitale $2s\sigma$ car quelles que soient les valeurs de R et de C considérées, nous avons $\xi_c \leq \xi_0$.

Sur le tableau (3.2), nous donnons les énergies potentielles $U_{Rmat}(R)$ et $U_{NCV}(R)$ de l'orbitale $2s\sigma$ pour $1 \text{ u.a} \leq R \leq 5 \text{ u.a}$ et pour $C=15, 30$ et 50 u.a . Elles sont exprimées en u.a .

R	$C=15 \text{ u.a}$	$C=30 \text{ u.a}$	$C=50 \text{ u.a}$	Méthode NCV
1.0	+0.580436373	+0.577075576	+0.577075410	+0.577075416
2.0	+0.145567562	+0.139135713	+0.139135170	+0.139135129
3.0	+0.022358274	+0.014448006	+0.014446280	+0.014446265
4.0	-0.029098076	-0.038510970	-0.038514867	-0.038514867
5.0	-0.065498404	-0.065498524	-0.065505814	-0.065505814

Tableau 3.2: Évolution des énergies potentielles de l'orbitale $2s\sigma$ avec la taille du volume de réaction

Nous avons porté sur le tableau (3.3), dans l'ordre, $\Delta U_{Rmat-NCV}(R) = U_{Rmat}(R) - U_{NCV}(R)$ pour $C = 15, 30$ et $C = 50$ u.a pour l'orbitale $2s\sigma$ que nous avons notées respectivement $\Delta U_{15}(R)$, $\Delta U_{30}(R)$ et $\Delta U_{50}(R)$.

$R(\text{u.a.})$	$\Delta U_{15}(R)$	$\Delta U_{30}(R)$	$\Delta U_{50}(R)$
1.0	+0.003360957	+0.000000160	$-6 \cdot 10^{-9}$
2.0	+0.006432433	+0.000000584	$4.1 \cdot 10^{-8}$
3.0	+0.007912009	+0.000001741	$1.5 \cdot 10^{-8}$
4.0	-0.009416791	-0.000003897	$< 10^{-9} *$
5.0	-0.000007410	-0.000007290	$< 10^{-9} *$

Tableau 3.3: Comparaison entre $U_{Rmat}(R)$ et $U_{NCV}(R)$ pour différentes valeurs de ξ_0

Pour un R donné, plus C augmente et plus les énergies potentielles s'approchent de celles des orbitales physiques. Pour $2s\sigma$, pour $R \geq 4$ u.a et $C=50$ u.a, nous retrouvons les énergies potentielles des orbitales physiques à 10^{-9} u.a près.

Sur la figure (3.3), nous avons représenté, pour l'orbitale $2s\sigma$, $\Xi_{Rmat}(\xi)$ pour des tailles différentes du volume de réaction.

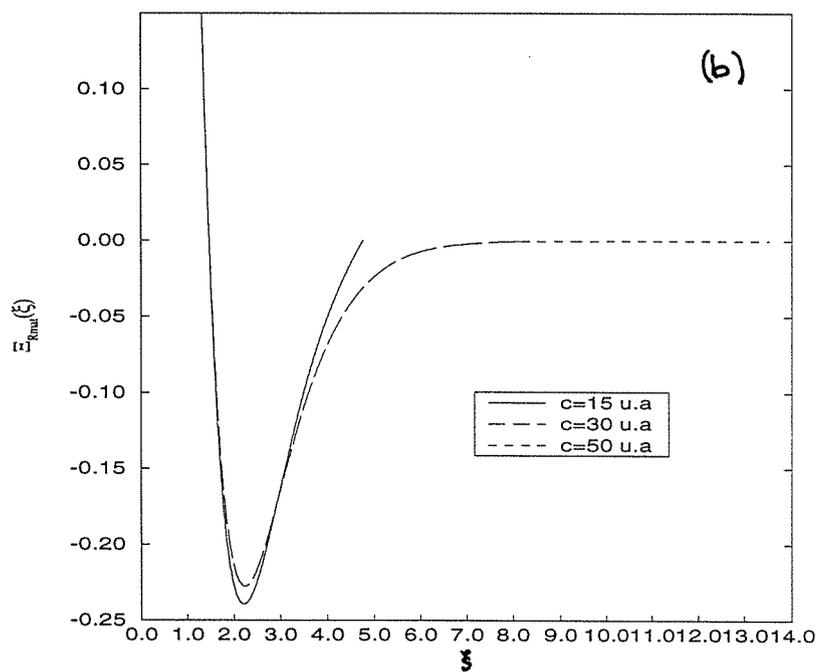
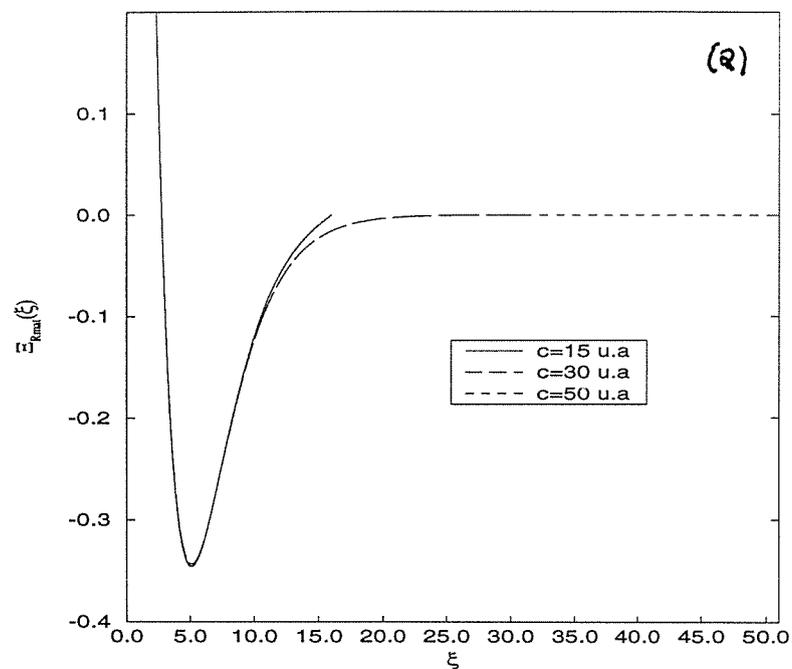


Figure 3.3: Évolution de $E_{Rmat}(\xi)$ avec la taille du volume de réaction pour $2s\sigma$
 (a) $R=1.0$ u.a., (b) $R=4.0$ u.a.

Partie IV
CONCLUSION

En vue d'appliquer la méthode de la matrice \mathcal{R} à l'étude des molécules diatomiques à deux électrons actifs, nous nous sommes intéressés à l'ion moléculaire le plus simple H_2^+ .

Afin de confiner les orbitales physiques de H_2^+ dans le volume de réaction, nous avons développé deux méthodes numériques NCV et NRV qui sont deux variantes des méthodes de Numerov-Cooley et de Numerov-Robicheaux. Nous avons testé ces deux méthodes numériques et montré qu'elles permettent de retrouver les orbitales physiques, correspondant à un volume de réaction infini.

Pour déterminer des fonctions angulaires de H_2^+ , nous avons utilisé une méthode simple proposée par Yoo and Greene et nous l'avons étendue à HeH^{++} ; alors que les fonctions radiales ont été déterminées en utilisant les deux méthodes numériques NCV et NRV. Nous avons également mis au point un algorithme pour la détermination des énergies propres électroniques.

Une grande partie des travaux dont nous avons comparé les résultats avec les nôtres, s'est intéressée aux premières orbitales de H_2^+ pour une distance internucléaire R ne dépassant pas 10.0 u.a [8, 22, 21, 5]. Nous nous sommes alors intéressés aux orbitales les plus basses de H_2^+ ($1s\sigma$, $2s\sigma$, $3s\sigma$, $2p\sigma$, $3p\sigma$, $3d\sigma$ et $2p\pi$) et uniquement à quelques orbitales élevées ($4s\sigma$, $4p\sigma$, $4f\sigma$, $3d\pi$, $4f\pi$, $3d\delta$, $4f\delta$ et $4f\phi$), lorsque la distance internucléaire R prend des valeurs allant de 0.2 à 10.0 (u.a).

Nous avons montré que, pour retrouver des orbitales physiques, il suffit de choisir un volume de réaction de grande taille. Pour ξ_0 grand, nous avons comparé les énergies potentielles données par chacune des deux méthodes numériques NCV et NRV avec celles fournies par la méthode de Madsen et Peek pour H_2^+ et avec celle de Winter, Duncan et Lane pour HeH^{++} .

Nous avons conclu que la méthode NRV donne des résultats satisfaisants uniquement pour les états électroniques les plus élevés, alors que la méthode NCV donne des résultats très satisfaisants pour toutes les orbitales auxquelles nous nous sommes intéressée.

Ainsi, nous avons pu appliquer la méthode numérique NCV pour générer les fonctions radiales à l'intérieur du volume de réaction, et ce en imposant à celles-ci et à leur dérivées des conditions aux limites en $\xi = 1$ et en $\xi = \xi_0$.

Dans une première étape, nous avons considéré les orbitales pour lesquelles le point de raccord est à l'intérieur du volume de réaction ($\xi_c \leq \xi_0$). Les fonctions d'onde et les énergies calculées dans le volume de réaction serviront

comme ingrédients pour former la base variationnelle nécessaire à l'étude de la molécule H_2 et de l'ion moléculaire HeH^+ . Ce travail devrait permettre aussi de déterminer les orbitales électroniques et les énergies propres associées à des ions moléculaires plus complexes admettant des électrons internes tels que LiH^+ , Li_2^+ , Na_2^+ ...

En conclusion, nous avons développé une méthode numérique souple et efficace qui est une variante de la méthode de Numerov-Cooley, permettant de retrouver les orbitales physiques des états liés de H_2^+ et de HeH^{++} d'une part, et de générer les fonctions radiales confinées à l'intérieur du volume de réaction d'autre part.

Il faut noter cependant que, dans ce travail, nous avons gelé les degrés de liberté de vibration et de rotation des noyaux des ions moléculaires considérés et nous n'avons pas tenu compte des effets de spin. Il serait intéressant d'étudier les modifications qu'apporteraient l'introduction du mouvement ro-vibrationnel des noyaux et des effets spin-orbite sur les niveaux électroniques des ions moléculaires considérés.

Partie V
ANNEXES

Annexe A

Coordonnées sphéroïdales

A.1 Relations avec les coordonnées cartésiennes

Soit M un point de l'espace de coordonnées sphéroïdales (ξ, η, φ) .

Par définition on a:

$$\begin{cases} \xi = \frac{r_A + r_B}{R} \\ \eta = \frac{r_A - r_B}{R} \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Soit H le projeté de M sur l'axe (oz) voir figure (A.1). Posons

$$\begin{cases} \rho = \|\overrightarrow{MH}\| \\ z = \|\overrightarrow{OH}\| \end{cases}$$

φ est l'angle que fait le plan (ABM) avec le plan (yOz) .

Nous choisissons le plan (yOz) , plan de référence par rapport auquel nous mesurons l'angle φ .

Sur la figure (A.2), les points $0, A$ et B apparaissent confondus. D'après cette figure, on a:

$$\rho^2 = x^2 + y^2 \quad (\text{A.2})$$

En considérant les triangles AMH et MBH et d'après l'expression de ρ en fonction de x et de y on a:

$$\begin{cases} r_A^2 = x^2 + y^2 + \left(z + \frac{R}{2}\right)^2 \\ r_B^2 = x^2 + y^2 + \left(z - \frac{R}{2}\right)^2 \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

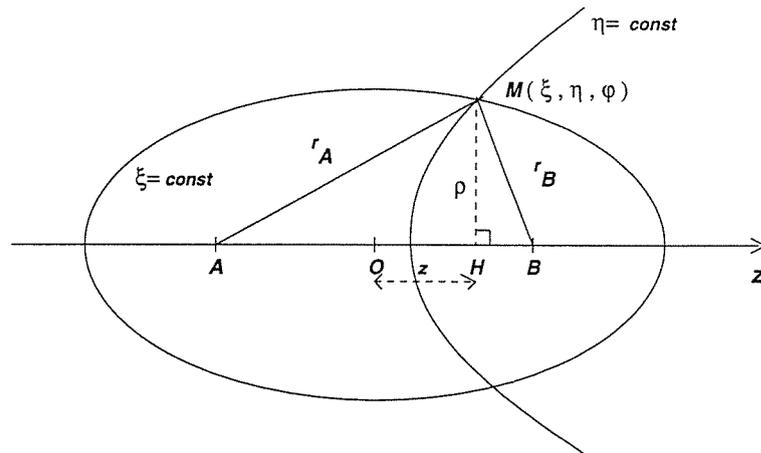
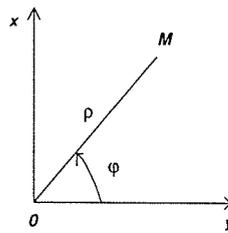


Figure A.1: Coordonnées sphéroïdales

Figure A.2: Mesure de l'angle azimutal φ

En calculant $r_A^2 - r_B^2 = (r_A + r_B)(r_A - r_B)$ de deux manières l'une en fonction de (x, y, z) et l'autre en fonction de ξ et η , l'égalité des deux expressions obtenues donne:

$$\begin{cases} x = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi \\ y = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi \\ z = \frac{R}{2} \xi \eta \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

et $\operatorname{tg} \varphi = \frac{x}{y}$.

Soit dv un élément de volume. On a [12]

$$dv = h_\xi d\xi h_\eta d\eta h_\varphi d\varphi \quad (\text{A.5})$$

où h_ξ, h_η et h_φ sont les coefficients métriques du système de coordonnées sphéroïdales et sont tels que: [7]

$$\begin{cases} h_\xi^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)^2 \\ h_\eta^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \eta}\right)^2 \\ h_\varphi^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \varphi}\right)^2 \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

En utilisant les relations (A.4) on obtient:

$$\begin{cases} h_\xi = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}} \\ h_\eta = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2}} \\ h_\varphi = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

et

$$dv = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (\text{A.8})$$

L'élément de volume dv peut être obtenu d'une autre façon en utilisant le Jacobien J de la transformation $\{x, y, z\} \implies \{\xi, \eta, \varphi\}$ qui s'écrit:

$$J = \frac{8}{R^3(\xi^2 - \eta^2)} \quad (\text{A.9})$$

Le Laplacien s'écrit en fonction des coefficients métriques:

$$\Delta = \frac{1}{h_\xi h_\eta h_\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{h_\eta h_\varphi}{h_\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ \frac{h_\xi h_\varphi}{h_\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left\{ \frac{h_\xi h_\eta}{h_\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \right] \quad (\text{A.10})$$

Soit

$$\Delta = \frac{R^2}{4(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (\text{A.11})$$

A.2 Choix du volume de réaction

A.2.1 Sphères inscrite et circonscrite

Soient un point M de l'espace de coordonnées sphéroïdales (ξ, η, φ) . Soient P et Q deux sommets de l'ellipse se trouvant respectivement sur le petit axe et le grand axe de l'ellipse. Soient:

$$\begin{cases} a = \|\vec{OP}\| \\ b = \|\vec{OQ}\| \end{cases}$$

Nous cherchons à déterminer a la demi-longueur du petit axe et b la demi-longueur du grand axe de l'ellipse.

- Si le point M est en P

On a dans ce cas

$$\begin{cases} r_A = r_B \\ \xi = \frac{2r_B}{R} \end{cases}$$

ce qui donne $r_B = \frac{R\xi}{2}$. En considérant le triangle POB on a:

$$r_B^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 + a^2$$

en remplaçant r_B par son expression en fonction de ξ on obtient:

$$a = \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 - 1} \quad (\text{A.12})$$

alors $OA = OB = \frac{R}{2} < a$. Donc, en traçant le cercle \mathcal{C} de centre O et de rayon a , les points A et B seront à l'intérieur de ce cercle.

Le cercle C se trouve à l'intérieur de l'ellipse qui lui est tangente aux points P et P' (voir figure(A.3)).

- Si le point M est en Q
alors

$$\begin{cases} r_A = r_B + \frac{R}{2} \\ \xi = 1 + \frac{2r_B}{R} \end{cases}$$

et on a $r_B = \frac{R}{2}(\xi - 1)$.

On a $b = OQ = \frac{R}{2} + r_B$. En remplaçant r_B par son expression en fonction de ξ , nous obtenons

$$b = \frac{R}{2}\xi \tag{A.13}$$

En traçant le cercle C' de centre O et de rayon b , l'ellipse sera entièrement contenue dans ce cercle et elle lui sera tangente aux point Q et Q' (voir figure(A.3)).

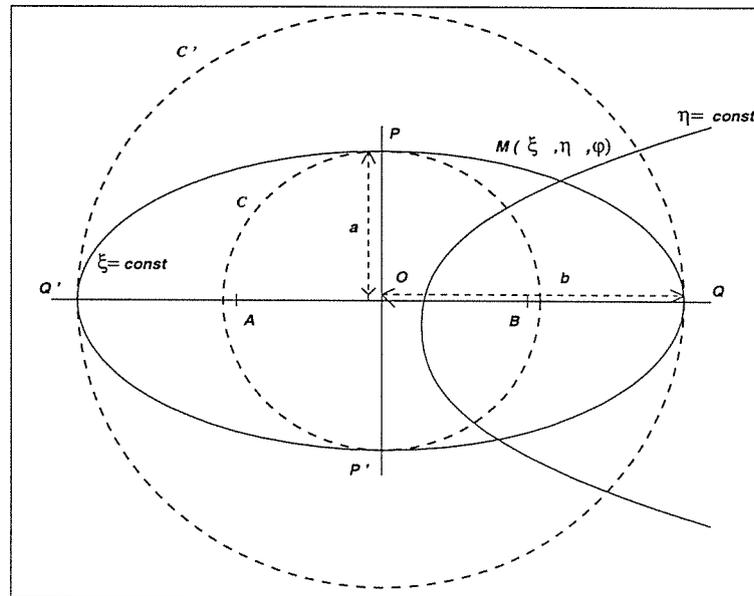


Figure A.3: L'ellipse d'équation $\xi = \text{const}$ est comprise entre deux cercles l'un interne et l'autre externe

A.2.2 Choix du volume de réaction

Considérons un cercle C de centre O et de rayon r .

Pour que cercle contienne un ion moléculaire formé par deux noyaux distants de R centrés en A et en B et d'un électron positionné en $M(\xi_0, \eta, \varphi_0)$ il faut que d'une part:

$$2r > R \quad (\text{A.14})$$

et d'autre part que l'ellipsoïde décrite par le point M lorsque η varie de -1 à $+1$ soit tangente au cercle C au point Q . D'après (A.13) ceci se traduit par:

$$r = \frac{R}{2}\xi_0 \quad (\text{A.15})$$

D'après (A.14), posons:

$$2r = R + C \quad (\text{A.16})$$

où C est une constante.

En combinant (A.16) et (A.15) nous obtenons

$$\xi_0 = 1 + \frac{C}{R} \quad (\text{A.17})$$

Annexe B

Développement en série de la fonction angulaire

On rappelle que pour tout $x \in [-1, 1]$ on a:

$$P_{\tilde{l}}^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \sum_{k=0}^{k_{max}} \frac{(-1)^k (2\tilde{l}-2k)!}{2^{\tilde{l}} k! (\tilde{l}-k)! (\tilde{l}-2k-m)!} x^{\tilde{l}-2k-m} \quad (\text{B.1})$$

avec

$$k_{max} = \begin{cases} \frac{\tilde{l}}{2} & \text{si } \tilde{l} \text{ est pair} \\ \frac{\tilde{l}-1}{2} & \text{si } \tilde{l} \text{ est impair} \end{cases}$$

Sur le tableau (B.1), nous donnons l'expression des polynômes de Legendre associés pour quelques valeurs de \tilde{l} et de m .

Comme $-1 \leq \eta \leq 1$, et les polynômes $P_{\tilde{l}m}(\eta)$ sont reliés aux polynômes de Legendre associés par la relation (1.48) alors, on a:

$$P_{\tilde{l}m}(\eta) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2\tilde{l}+1)(\tilde{l}-m)!}{2(\tilde{l}+m)!}} (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}} \sum_{k=0}^{k_{max}} \frac{(-1)^k (2\tilde{l}-2k)!}{2^{\tilde{l}} k! (\tilde{l}-k)! (\tilde{l}-2k-m)!} \eta^{\tilde{l}-2k-m} \quad (\text{B.2})$$

et d'après (2.3) on a:

$$M(l, m, p, \eta) = (-1)^m (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}} \sum_{\tilde{l}=m}^{\tilde{l}_{max}} \sqrt{\frac{(2\tilde{l}+1)(\tilde{l}-m)!}{2(\tilde{l}+m)!}} z_{\tilde{l}m} \frac{1}{2^{\tilde{l}}} \sum_{k=0}^{k_{max}} \frac{(-1)^k (2\tilde{l}-2k)!}{k! (\tilde{l}-k)! (\tilde{l}-2k-m)!} \eta^{\tilde{l}-2k-m} \quad (\text{B.3})$$

avec k_{max} vérifiant les conditions citées précédemment.

Cette formule nous permettra de déterminer $M(\eta)$ en tout point η . Nous l'utiliserons pour les figures (2.7) et (2.8).

m	l	$P_l^m(x)$
0	0	1
	1	x
	2	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
	3	$\frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
1	1	$(1 - x^2)^{\frac{1}{2}}$
	2	$3x(1 - x^2)^{\frac{1}{2}}$
	3	$\frac{3}{2}(5x^2 - 1)(1 - x^2)^{\frac{1}{2}}$
2	2	$3(1 - x^2)$
	3	$15x(1 - x^2)$

Tableau B.1: Polynômes de Legendre associés

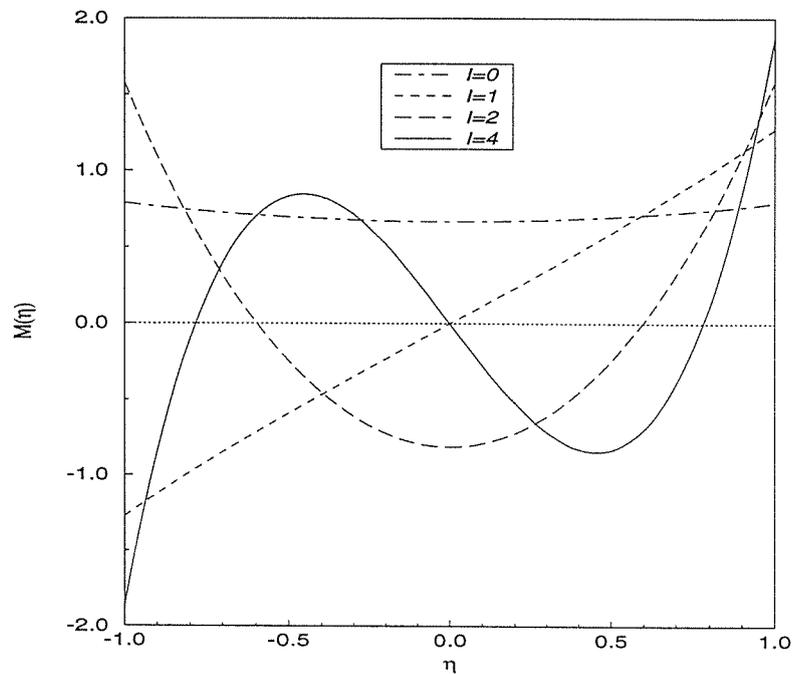


Figure B.1: Fonctions angulaires $M(\eta)$ pour $m = 0$, $R=2.0$ u.a et $E=-0.5$ u.a

Bibliographie

- [1] C. H. Greene M. Aymar and E. Luc Koenig. Multichannel rydberg spectroscopy of complex atoms. *Reviews of modern physics*, **68**:1015, 1996.
- [2] M. Telmini. thèse de doctorat: Contributions à l'étude théorique des états doublement excités des alcalino-terreux. *Orsay*, 1993.
- [3] M. Aymar and M. Telmini. *Eigenchannel R-matrix study of the $J=0$ and $J=2$ even parity spectra of calcium below the $Ca^+ 3d_{3/2}$ threshold.* *J. Phy. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **24**:4935, 1991.
- [4] C. Cohen Tannoudji B. Diu et F. Laloë. Mécanique quantique. *Complément G_{XI} Exemple simple de liaison chimique: H_2^+* , **2**:1159, 1973 Ed. Hermann.
- [5] T. E. Sharp. Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions. *Atomic data*, **2**:119–169, 1971.
- [6] Y. S. Tergiman. Continuum wave functions and phase shifts for the one-electron state of the two coulomb two-center problem. *Phys. Rev. A*, **48**:88, 1993.
- [7] M. Abramowitz and I. Stegun. Spheroidal wave functions. *Handbook of Mathematical Functions*, chap 21:751, 1972.
- [8] K. Ledsham D. R. Bates and A. L. Stewart. Wave functions of the hydrogen molecular ion. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **A246**:215, 1953.
- [9] D. R. Bates. Quantum theory. *Elements*, 1:114 , Academic Press, 1961.
- [10] M. M. Madsen and J. M. Peek. Eigenparameters of the twenty electronic states of the hydrogen molecular ion. *Atomic data*, **2**:171–204, 1971.
- [11] D. R. Bates et R. H. G. Reid. Electronic eigenenergies of the hydrogen molecular ion. *Advences in Atomic and Molecular Physics*, **4**:13, 1968.
- [12] B. Yoo. thesis. *Theoretical Description Of Doubly Excited States Of Molecular Hydrogen*, 1990.

- [13] L. Landeau et F. Lifchitz. Mécanique quantique: Théorie non relativiste. 3:746, 1967 Ed. MIR Moscou.
- [14] V. K. Thankappan. Quantum mechanics. *Second Ed.*, page 519, 1985/1993 Ed. John Wiley and Sons.
- [15] G. Jaffe. *Z. Phys*, **87**:535, 1934.
- [16] M. Abramowitz and I. Stegun. Confluent hypergeometric functions. *Handbook of Mathematical Functions*, chap 13:503, 1972.
- [17] H. Friedrich. Theoretical atomic physics. page 18 & 306, 1990 Ed. Springer Verlag.
- [18] Salvadori and Baron. Numerical methods in engineering. *Prentice-Hall*, Second Edition:137, 1952/1961.
- [19] M. Klapisch. thèse. *Le potentiel paramétrique: Une nouvelle méthode pour le calcul des fonctions d'onde atomiques*, Methode de Numerov :148, Orsay 1969.
- [20] F. Robicheaux. Electron impact ionization of h_2^+ . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**:779–790, 1996.
- [21] M. D. Duncan T. G. Winter and N. F. Lane. Exact eigenvalues, electronic wavefunctions and their derivatives with respect to the internuclear separation for the lowest 20 states of the heh^{2+} molecule. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **10**:285, 1977.
- [22] D. R. Bates and T. R. Carson. Exact wave functions of heh^{2+} . page 207, 1955.

