

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences  
Département de Physique

Année 2006

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

**Les propriétés thermophysiques d'un gaz monoatomique  
d'hélium**

**Option: Rayonnement**

par

**Fouzia BOUCHELAGHEM**

**Directeur de  
Mémoire:**

Moncef BOULEDROUA M.C.

Université Badji Mokhtar, Annaba

**Devant le jury**

**Président:**

Djamel KHATMI

Professeur

Université 8 mai 1945, Guelma

**Examineurs:**

Abdessetar EL AKRMI

Professeur

Université Badji Mokhtar, Annaba

Mokhtar GHERS

Professeur

Université Badji Mokhtar, Annaba

يكرس هذا العمل لإعادة النظر في الخصائص الفيزيوية حرارية لغاز الهليوم المميع ، في مجال درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة ، باستعمال معطيات جديدة وحديثة لنقاط الكمون. تم حساب المعاملات الكلاسيكية الثانية لفريال (viriel) من أجل التأكد من صحة الكمون He-He المركب. النتائج المتحصل عليها، خاصة عند درجات الحرارة العالية، جد متوافقة مع النتائج المنشورة. كما تم معالجة تأثير النظائر الناتج عن وجود ذرات  $^3\text{He}$  و  $^4\text{He}$  وحساب بعض وسائط النقل، كالانتشار، اللزوجة والناقلية الحرارية، حيث أخذ بعين الاعتبار السبين النووي وتأثير التناظر المنبثق من المماثلة وعدم التمييز بين الذرات المتصادمة.

# Résumé

Dans ce travail, les propriétés thermophysiques d'un gaz d'hélium dilué sont revisitées, dans le domaine des basses et hautes températures, avec de nouvelles et récentes données de points de potentiel. Les seconds coefficients du viriel classiques sont calculés dans le but d'évaluer l'exactitude du potentiel He-He construit. Les résultats, principalement à haute température, sont en bon accord avec les valeurs publiées. Les effets isotopiques dûs à la présence des atomes  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  sont aussi examinés et les calculs de divers paramètres de transport, telles que la diffusion, la viscosité et la conductivité thermique, sont étendus pour inclure les spins nucléaires et les effets de symétrie, qui surgissent de l'identité et l'indiscernabilité des atomes en collision.

# Abstract

In this work, the thermophysical properties of a helium dilute gas are revisited, in the range of low and high temperatures, with new and recent potential data points. The classical second virial coefficients are computed in order to assess the accuracy of the constructed He-He potential. The results, mainly at high temperatures, are in a good agreement with the published values. The isotopic effects due to the presence of  $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$  atoms are also examined and the calculations of various transport parameters, namely diffusion, viscosity, and thermal conductivity, are extended to include the nuclear spins and the symmetry effects, which arise from the identity and indistinguishability of the colliding atoms.

# Remerciements

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

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

Je dois beaucoup à Monsieur **Djamel KHATMI**, Professeur à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de mon mémoire. Je le remercie très sincèrement.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Mokhtar GHERS**, Professeur au Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, qui a accepté de faire partie du jury. Qu'il trouve ici mon profond respect.

Je ne saurais gré d'oublier Monsieur **Abdessetar EL AKRMI**, Professeur au Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour avoir aussi accepté de faire partie du jury de mon mémoire. Je le remercie infiniment pour avoir surtout fourni à mon travail l'environnement intellectuel qu'il faut.

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>1</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>3</b>
<b>Table des figures</b>	<b>5</b>
<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Notions générales sur les collisions atomiques</b>	<b>9</b>
1.1 Théorie des collisions binaires . . . . .	9
1.1.1 Collisions quantiques . . . . .	10
1.1.2 Notion de section efficace . . . . .	12
1.1.3 Ondes partielles . . . . .	16
1.1.4 Déphasage . . . . .	17
1.1.5 Approximation semi-classique . . . . .	19
1.2 Particules identiques . . . . .	19
1.2.1 Effets de symétrie . . . . .	20
1.2.2 Limite classique . . . . .	23
<b>2 Collision hélium-hélium</b>	<b>25</b>
2.1 Construction de potentiel . . . . .	25
2.1.1 Distances intermédiaires . . . . .	26
2.1.2 Courtes distances . . . . .	26
2.1.3 Grandes distances . . . . .	26
2.2 Potentiel du dimère He <sub>2</sub> . . . . .	26

2.2.1	La construction . . . . .	27
2.2.2	Résultats . . . . .	29
2.3	Calcul du déphasage . . . . .	29
2.4	Seconds coefficients du viriel . . . . .	31
2.4.1	Généralités . . . . .	31
2.4.2	Application . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Propriétés thermophysiques</b>	<b>39</b>
3.1	Cinétique des gaz . . . . .	39
3.2	Self-diffusion . . . . .	41
3.2.1	Hautes températures . . . . .	42
3.2.2	Basses températures . . . . .	46
3.3	Viscosité et conductivité thermique . . . . .	52
3.3.1	Hautes températures . . . . .	55
3.3.2	Basses températures . . . . .	56
<b>A</b>	<b>Equation de Boltzmann</b>	<b>68</b>
<b>B</b>	<b>Section efficace de diffusion avec symétrie</b>	<b>70</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>72</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>73</b>

# Liste des tableaux

2.1	Energie potentielle $V(R)$ de $\text{He}(1s) + \text{He}(1s)$ en fonction de la distance $R$ .	28
2.2	Coefficients de dispersion $C_6$ , $C_8$ et $C_{10}$ (en u.a.) pour le système $\text{He}(1s) + \text{He}(1s)$ . Les valeurs adoptées dans ce travail sont celles de Yan <i>et al.</i> [14]	28
2.3	Paramètres du potentiel d'interaction du dimère $\text{He}(1s) + \text{He}(1s)$ .	29
2.4	Valeurs du paramètre de coupure semi-classique $L_{sc}$ pour quelques énergies.	30
2.5	Seconds coefficients du viriel en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ du $^4\text{He}$ et $^3\text{He}$ données pour quelques températures. Les résultats sont comparés avec les valeurs obtenues par Hurly et Moldover [26].	37
3.1	Coefficients de self-diffusion $D(T)$ à la densité $n_0$ et à la pression $p_0$ du gaz $^4\text{He}$ . Les résultats sont comparés avec ceux de Hurly et Moldover [26] pour $p = p_0$ .	43
3.2	Coefficients de self-diffusion $D(T)$ à la densité $n_0$ et à la pression $p_0$ du gaz $^3\text{He}$ . Les résultats sont comparés avec ceux de Hurly et Moldover [26] pour $p = p_0$ .	44
3.3	Coefficient de self-diffusion $D(T)$ avec symétrie du $^4\text{He}$ . La notation $(-m)$ désigne $10^{-m}$ .	49
3.4	Coefficient de self-diffusion $D(T)$ avec symétrie du $^3\text{He}$ . La notation $(-m)$ désigne $10^{-m}$ .	50
3.5	Coefficient de viscosité du $^4\text{He}$ .	57
3.6	Coefficient de conductivité thermique du $^4\text{He}$ .	57
3.7	Coefficient de viscosité du $^3\text{He}$ .	58
3.8	Coefficient de conductivité thermique du $^3\text{He}$ .	58



3.9	Coefficient de viscosité du $^4\text{He}$ .	63
3.10	Coefficient de conductivité thermique du $^4\text{He}$ .	64
3.11	Coefficient de viscosité du $^3\text{He}$ .	65
3.12	Coefficient de conductivité thermique du $^3\text{He}$ .	66

# Table des figures

1-1	Collision atome-atome dans le système du laboratoire. . . . .	13
1-2	Diffusion d'une onde incidente par un potentiel $V(R)$ . . . . .	14
1-3	Courants entrant et sortant dans une diffusion en mécanique quantique. . . . .	15
2-1	Représentation de la courbe d'énergie potentielle de $\text{He}_2$ . . . . .	27
2-2	Déphasage $\eta_l$ à l'énergie $E = 0.01$ u.a. de $^4\text{He}$ et $^3\text{He}$ . . . . .	30
2-3	Potentiel d'une sphère dure. . . . .	34
2-4	Potentiel d'un puits carré. . . . .	35
2-5	Potentiel 12 – 6 de Lennard-Jones. . . . .	36
2-6	Seconds coefficients du viriel en fonction de la température $T$ . . . . .	38
3-1	Sections efficaces de diffusion $\sigma_D(E)$ à haute température pour le cas des gaz $^4\text{He}$ et $^3\text{He}$ . . . . .	43
3-2	Variation du coefficient de self-diffusion $D(T)$ avec la température pour les deux isotopes $^4\text{He}$ et $^3\text{He}$ . . . . .	44
3-3	Lissage des données du coefficient de self-diffusion du gaz $^4\text{He}$ . . . . .	45
3-4	Lissage des données du coefficient de self-diffusion du gaz $^3\text{He}$ . . . . .	45
3-5	Sections efficaces de diffusion $\sigma_D(E)$ à basse température pour le cas des gaz $^4\text{He}$ et $^3\text{He}$ . Les effets de symétrie sont négligés. . . . .	47
3-6	Variation du coefficient de self-diffusion $D(T)$ avec la température pour les deux isotopes $^4\text{He}$ et $^3\text{He}$ . Les effets de symétrie sont négligés. . . . .	47
3-7	Variation du coefficient de self-diffusion $D(T)$ avec la température pour les deux isotopes $^4\text{He}$ et $^3\text{He}$ . Les effets de symétrie ne sont pas négligés. . . . .	51

3-8	Sections efficaces de diffusion $\sigma_D(E)$ à basse température pour le cas de gaz $^4\text{He}$ . Les effets de symétrie ne sont pas négligés. . . . .	52
3-9	Sections efficaces de diffusion $\sigma_D(E)$ à basse température pour le cas de gaz $^3\text{He}$ . Les effets de symétrie ne sont pas négligés. . . . .	53
3-10	Variation du coefficient de self-diffusion $D(T)$ avec la température pour l'isotope $^4\text{He}$ avec effet de symétrie inclu. . . . .	53
3-11	Variation du coefficient de self-diffusion $D(T)$ avec la température pour l'isotope $^3\text{He}$ avec effet de symétrie inclu. . . . .	54
3-12	Sections efficaces effectives dans la viscosité d'un gaz $^4\text{He}$ et $^3\text{He}$ dans le domaine des hautes températures. . . . .	56
3-13	Coefficients de viscosité d'un gaz $^4\text{He}$ ou $^3\text{He}$ à haute température. . . . .	59
3-14	Coefficients de conductivité thermique d'un gaz $^4\text{He}$ ou $^3\text{He}$ à haute température. . . . .	59
3-15	Lissage des données du coefficient de viscosité dans le domaine des hautes températures. . . . .	60
3-16	Lissage des données du coefficient de conductivité thermique dans le domaine des hautes températures. . . . .	60
3-17	Section efficace de viscosité à basse température de $^4\text{He}$ . . . . .	62
3-18	Section efficace de viscosité à basse température de $^3\text{He}$ . . . . .	62
3-19	Coefficients de viscosité de $^4\text{He}$ ou $^3\text{He}$ à basse température. . . . .	67
3-20	Coefficients de conductivité thermique de $^4\text{He}$ ou $^3\text{He}$ à basse température. . . . .	67

# Introduction

Depuis que la combinaison de la physique statistique et de la mécanique quantique a été possible, grâce par exemple aux travaux de Chapman et Cowling [1] et de Hirschfelder *et al.* [2], d'énormes efforts, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, ont été dévoués à l'étude de la cinétique des gaz et des mélanges gazeux. Cette combinaison a, entre autres, mis en évidence d'une manière purement théorique la corrélation directe qui existe entre les propriétés macroscopiques, mesurées ou calculées, et les caractéristiques quantiques des constituents d'un gaz. Le modèle de Chapman-Enskog [1, 2] pour des gaz dilués, proposé dans les années 1920 pour l'intégration de l'équation de Boltzmann, est un bon exemple du succès d'une telle approche.

En effet, ce modèle a pu établir des relations mathématiques simples entre les interactions qui règnent à l'échelle microscopique entre les différents constituents atomiques et/ou moléculaires d'un gaz et quelques propriétés de transport généralement mesurables, tels que les coefficients de diffusion et de viscosité. Elle a également pu expliciter les lois de variation de ces propriétés et l'influence des paramètres thermodynamiques comme la pression, la densité et la température.

Ainsi, de la connaissance des paramètres hydrodynamiques et thermophysiques, il est donc possible de revenir aux détails atomiques et de comprendre les lois qui régissent les interactions intermoléculaires. Cette procédure a trouvé un grand nombre d'applications en physique atomique et moléculaire, en astrophysique et dans les plasmas chauds ou froids, naturels ou de laboratoire.

Dans ce mémoire, nous avons fixé comme but d'analyser quelques propriétés thermophysiques d'un gaz d'hélium dilué par le modèle de Chapman-Enskog. Le travail est essentiellement motivé par le fait que des potentiels précis et récents relatifs au dimère

He-He sont mis à la disposition de la communauté scientifique. Plus particulièrement, les coefficients de transport seront revisités à des basses et hautes températures en considérant les effets isotopiques et de symétrie.

Dans le premier Chapitre de ce mémoire, nous exposerons très brièvement l'essentiel qu'il faut connaître sur les collisions atomiques. L'exposé théorique traitera également le cas des collisions entre atomes identiques.

Le cas de la collision de deux atomes d'hélium est vu dans le deuxième Chapitre. Des détails seront donnés sur la construction que nous avons adoptée du potentiel interatomique effectif dans l'interaction  $\text{He}(1s) + \text{He}(1s)$ . Le potentiel construit sera ensuite introduit dans l'équation d'onde de Schrödinger pour pouvoir la résoudre numériquement. Il est aussi utilisé pour le calcul des seconds coefficients du viriel classiques et analyser leur comportement avec la température.

Dans le troisième Chapitre, en utilisant les déphasages obtenus par l'intégration de l'équation d'onde, quelques coefficients thermophysiques, comme la diffusion, la viscosité et la conductivité thermique, seront calculés pour les deux isotopes connus de l'hélium, à savoir  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ . Une bonne partie du travail sera consacrée dans ce Chapitre pour voir la variation de ces paramètres de transport dans le domaine des basses et hautes températures.

Enfin, une partie de ce travail a été acceptée pour être présentée durant le *Sixteenth Symposium on Thermophysical Properties* qui va se dérouler, sous l'égide du *National Institute of Standards and Technology*, NIST, entre le 30 juillet et le 4 août, 2006, à Boulder, Colorado, USA.

Annaba, le 26 avril 2006

# Chapitre 1

## Notions générales sur les collisions atomiques

Les collisions atomiques sont fondamentalement importantes en physique atomique et moléculaire. Elles sont capables de décrire convenablement la cinétique des gaz et leurs propriétés hydrodynamiques. Elles sont ainsi importantes dans l'interprétation de quelques phénomènes d'astrophysique, de chimie quantique et de physique des lasers et des plasmas.

D'une manière générale, les collisions peuvent arriver entre des particules élémentaires (photon, électron...) et un système atomique (atom, ion, molécule) ou entre deux systèmes atomiques simples ou complexes. Nous nous intéressons dans ce Chapitre aux collisions purement élastiques de type atome-atome dans un gaz. Comme nous allons le voir plus loin dans ce mémoire, de telles collisions peuvent conduire aux propriétés thermophysiques et à leurs comportements avec les conditions du gaz comme, par exemple, sa température, sa composition et sa densité.

### 1.1 Théorie des collisions binaires

Considérons la collision d'une particule de type  $i$  avec une autre particule de type  $j$ . Nous citons deux processus possibles.

- Le premier est quand  $i$  entre en collision avec  $j$  sans changer leurs structures internes

$$i + j \longrightarrow i + j.$$

Les collisions sont dans ce cas dites *collisions élastiques*.

- Le deuxième est quand il y a lors de la collision un changement de la structure interne de  $i$  et/ou  $j$

$$i + j \longrightarrow i^* + j^*.$$

Les collisions sont dites dans ce cas *collisions inélastiques*.  $i^*$  et  $j^*$  sont des états excités, ou même ionisés, de  $i$  et/ou  $j$  [3].

### 1.1.1 Collisions quantiques

Le mouvement de deux particules en interaction peut être réduit en mécanique quantique, comme en mécanique classique à celui d'une seule particule fictive. Soit la collision d'une particule de masse  $m_1$  à la position  $\mathbf{R}_1$  avec une autre particule de masse  $m_2$  à la position  $\mathbf{R}_2$ . On suppose que ces particules sont sans structures internes et que leurs mouvements sont non relativistes. Le schéma de principe d'une telle collision est donné sur la Figure 1-1.

Dans ce cas, pour un système de deux atomes en collision d'énergie totale  $E_{\text{tot}}$ , l'équation de Schrödinger s'écrit

$$H\Phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = E_{\text{tot}}\Phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (1.1)$$

où  $\Phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  est la fonction d'onde générale du système de deux atomes et  $H$  est son hamiltonien défini par l'expression

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (1.2)$$

$\Delta_1$  et  $\Delta_2$  étant les opérateurs de Laplace et  $V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  l'énergie potentielle d'interaction des deux atomes.

Supposons en outre que l'interaction dépend seulement du vecteur de position relative

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2. \quad (1.3)$$

Le vecteur position  $\boldsymbol{\rho}$  du centre de masse ( $C$ ) est ainsi défini par

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{m_1 \mathbf{R}_1 + m_2 \mathbf{R}_2}{m_1 + m_2}. \quad (1.4)$$

L'hamiltonien (1.2) de ce système devient donc après quelques transformations mathématiques

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\rho - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + V(\mathbf{R}), \quad (1.5)$$

où  $\Delta_\rho$  et  $\Delta_R$  sont les opérateurs de Laplace mettant en jeu, respectivement, les composantes des vecteurs  $\boldsymbol{\rho}$  et  $\mathbf{R}$ ,  $M = m_1 + m_2$  est la masse totale du système et  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , la masse réduite du système des deux atomes.

L'évolution du système est par conséquent décrite par l'équation de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\rho - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + V(\mathbf{R}) \right\} \Phi(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) = E_{\text{tot}} \Phi(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}). \quad (1.6)$$

Il est judicieux de séparer la fonction d'onde  $\Phi$  en un produit comme

$$\Phi(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) = \varphi(\boldsymbol{\rho}) \psi(\mathbf{R}). \quad (1.7)$$

La fonction d'onde  $\varphi(\boldsymbol{\rho})$  devrait décrire le mouvement du centre de masse. Plus précisément, elle décrit le mouvement libre d'une particule de masse  $M$ . Par contre,  $\psi(\mathbf{R})$  devrait décrire le mouvement relatif des deux particules. En d'autres termes, elle décrit le mouvement d'une seule particule de masse  $\mu$  dans le potentiel  $V(\mathbf{R})$ . Nous obtenons de ce fait facilement

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\rho \varphi(\boldsymbol{\rho}) = \epsilon \varphi(\boldsymbol{\rho}) \quad (1.8)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + V(\mathbf{R}) \right\} \psi(\mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{R}). \quad (1.9)$$



$\epsilon$  est l'énergie cinétique de la particule libre de masse  $M$ . Nous nous intéressons aux solutions de l'équation (1.9) associées à la particule réduite d'énergie positive  $E$ . Ainsi, l'équation de Schrödinger (1.9) du mouvement d'une particule dans un potentiel  $V(\mathbf{R})$  s'écrit

$$\left\{ \Delta_R + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\mathbf{R}) \right\} \psi(\mathbf{R}) = 0. \quad (1.10)$$

$\mathbf{k}$  étant le vecteur d'onde de module

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

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

$$\psi_k(\mathbf{R}) \sim \psi_{\text{inc}}(\mathbf{R}) + \psi_{\text{diff}}(\mathbf{R}). \quad (1.12)$$

Comme le montre Fig. 1-2,  $\psi_{\text{inc}}$  représente la fonction d'onde des particules incidentes ; elle a une forme plane. Par contre,  $\psi_{\text{diff}}$  représente la fonction d'onde des particules diffusées ; elle a une forme sphérique.

On suppose maintenant que l'incidence se fait le long de l'axe des  $z$ . L'état stationnaire de diffusion  $\psi_k(\mathbf{R})$  est par définition la solution de l'équation (1.10) dont le comportement asymptotique est pris de la forme

$$\psi_k(\mathbf{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{=} N(k) \left[ \exp(ikz) + f_k(\theta, \phi) \frac{\exp(ikR)}{R} \right] \quad (1.13)$$

où  $N(k)$  est la constante de normalisation,  $f_k(\theta, \phi)$  est l'*amplitude de diffusion* dépendant des angles polaire et azimutal,  $(\theta, \phi)$ .

### 1.1.2 Notion de section efficace

En pratique, les collisions élastiques sont mesurées *via* le rapport du nombre de particules diffusées par unité de temps dans un certain angle solide sur la densité de flux de

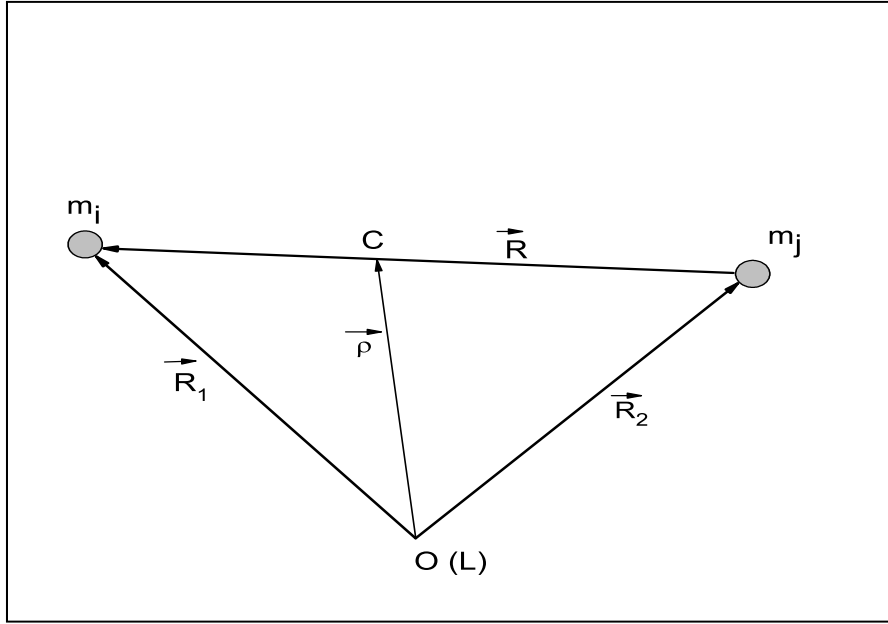


FIG. 1-1 – Collision atome-atome dans le système du laboratoire.

particules incidentes. Ce rapport, noté  $d\sigma$  et de dimension d'une aire, est appelé *section efficace différentielle* [4].

D'une manière générale, pour évaluer la section efficace de diffusion, il est judicieux de calculer les contributions de l'onde incidente et de l'onde diffusée aux courants de probabilité dans un état stationnaire de diffusion. Les courants entrant et sortant sont illustrés dans Fig. 1-3.

En mécanique quantique [4, 5], la densité de flux est définie par la relation

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (1.14)$$

Soient les flux incident  $\mathbf{J}_{\text{inc}}$  et sortant  $\mathbf{J}_{\text{out}}$ . En considérant les fonctions d'onde correspondantes et apparaissant dans l'équation (1.13), on obtient

$$\mathbf{J}_{\text{inc}} = \frac{\hbar N^2(k)}{\mu} \mathbf{k} \quad (1.15)$$

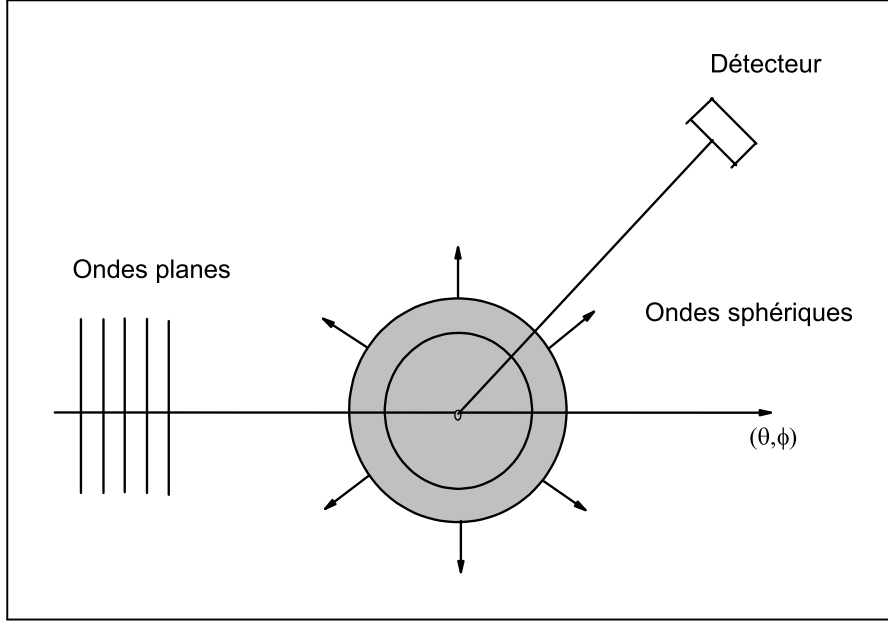


FIG. 1-2 – Diffusion d’une onde incidente par un potentiel  $V(R)$ .

et

$$\mathbf{J}_{\text{out}} = \frac{\hbar N^2(k)}{\mu} \left\{ \frac{k}{R^2} |f_k(\theta, \phi)|^2 \mathbf{e}_R + \frac{1}{R^3} \text{Im} \left[ f_k^*(\theta, \phi) \left( \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \right] \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{R^3 \sin \theta} \text{Im} \left[ f_k^*(\theta, \phi) \left( \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \right] \mathbf{e}_\phi \right\} \quad (1.16)$$

où  $\mathbf{e}_R$ ,  $\mathbf{e}_\theta$  et  $\mathbf{e}_\phi$  sont les vecteurs unitaires dans les coordonnées sphériques et  $\text{Im}[\dots]$  représente la partie imaginaire de la grandeur se trouvant entre les crochets. On remarque que le flux sortant  $\mathbf{J}_{\text{out}}$  a un comportement purement radial lorsque  $R \rightarrow \infty$ ; d’où le comportement asymptotique

$$\mathbf{J}_{\text{out}} \sim \frac{\hbar N^2(k) k}{\mu R^2} |f_k(\theta, \phi)|^2 \mathbf{e}_R. \quad (1.17)$$

Par ailleurs, le nombre de particules qui frappent par unité de temps l’ouverture utile d’un détecteur est proportionnel au flux du vecteur  $\mathbf{J}_{\text{out}}$  sortant à travers la surface

$$dS = R^2 d\Omega \quad (1.18)$$

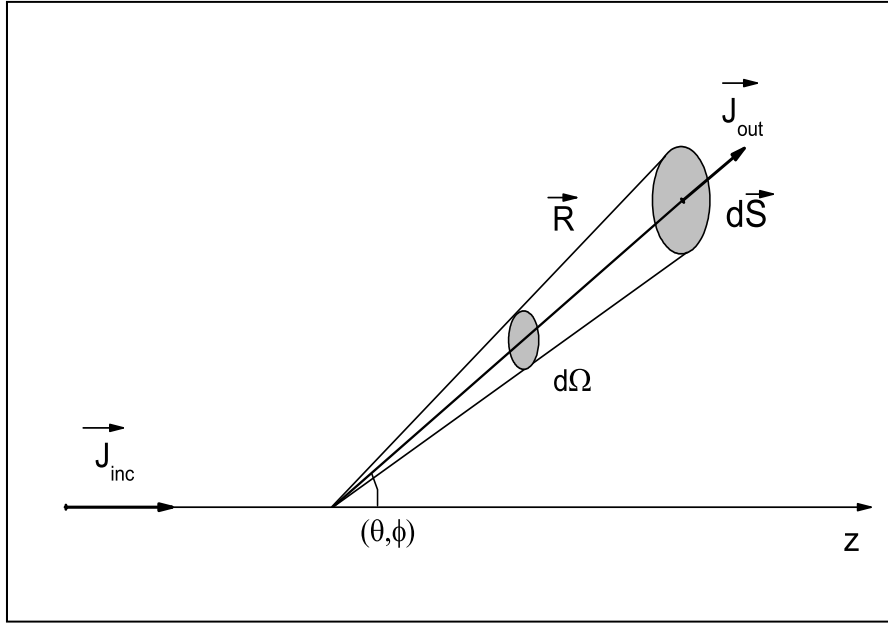


FIG. 1-3 – Courants entrant et sortant dans une diffusion en mécanique quantique.

sous l'angle solide  $d\Omega$ , où le vecteur de surface  $d\mathbf{S} = R^2 d\Omega \mathbf{e}_R$  et l'élément d'angle solide  $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ . De ce fait, la section efficace différentielle est selon la définition donnée ci-dessus [4]

$$d\sigma = \frac{\mathbf{J}_{\text{out}} \times d\mathbf{S}}{J_{\text{inc}}} \quad (1.19)$$

$$= \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \equiv I(\Omega) d\Omega. \quad (1.20)$$

On obtient aisément

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta, \phi)|^2 = I(\Omega). \quad (1.21)$$

D'où la section efficace élastique totale

$$\sigma_{\text{tot}} = \int I(\Omega) d\Omega \quad (1.22)$$

$$= \int |f_k(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \quad (1.23)$$

### 1.1.3 Ondes partielles

En utilisant l'expression connue de l'opérateur de Laplace  $\Delta$  en coordonnées sphériques [5], l'équation d'onde (1.9) devient

$$\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial \psi_k(\mathbf{R})}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi_k(\mathbf{R}) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(\mathbf{R})] \psi_k(\mathbf{R}) = 0. \quad (1.24)$$

Introduisons dans cette équation l'opérateur du moment cinétique orbital carré  $\mathbf{L}^2$ , il vient [5]

$$\left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial \psi_k(\mathbf{R})}{\partial R} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 R^2} \psi_k(\mathbf{R}) \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(\mathbf{R})] \psi_k(\mathbf{R}) = 0 \quad (1.25)$$

avec

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

Il est à noter que toute la partie angulaire est comprise dans  $\mathbf{L}$ . En théorie quantique des moments cinétiques, on montre que  $\mathbf{L}^2$  et  $L_z$  commutent. Ces opérateurs ont donc les mêmes fonctions propres [5]

$$\mathbf{L}^2 \gamma_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 \gamma_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.26)$$

$$L_z \gamma_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar \gamma_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.27)$$

appelées harmoniques sphériques. Les entiers  $l$  et  $m$  sont appelés nombres quantiques orbital et magnétique, respectivement, où

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.28)$$

$$-l \leq m \leq +l. \quad (1.29)$$

Lors du mouvement dans un potentiel *central*, c'est-à-dire un potentiel ne dépendant que de  $R = |\mathbf{R}|$ , ou encore  $V(\mathbf{R}) = V(R)$ , le moment cinétique orbital est conservé et

L'hamiltonien peut s'écrire comme

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(R). \quad (1.30)$$

L'équation d'onde (1.25) devient

$$\left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 R^2} + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) \right] \psi_k(\mathbf{R}) = 0. \quad (1.31)$$

Il est de coutume de développer la fonction d'onde  $\psi_k(\mathbf{R})$  du système en collision en une série d'*ondes partielles*

$$\psi_k(\mathbf{R}) = \sum_l \sum_m C_{lm}(k) \frac{u_l(R)}{kR} \gamma_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.32)$$

avec  $C_{lm}(k)$  étant des constantes et  $u_l(R)$  des fonctions purement radiales. Si on tient compte de l'équation (1.26), la substitution de cette forme dans Eq. (1.31) conduit sans peine à

$$\frac{d^2 u_l(R)}{dR^2} + \left[ k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] u_l(R) = 0. \quad (1.33)$$

C'est l'équation d'onde *radiale* qui doit décrire convenablement le phénomène de diffusion élastique d'une particule de masse  $\mu$  par un potentiel central  $V(R)$ .

### 1.1.4 Déphasage

D'après ce qu'il a été vu ci-dessus, il ressort que l'étude de la collision de deux atomes entrant en collision et s'interagissant avec un potentiel symétrique central  $V(R)$  se réduit à résoudre l'équation d'onde radiale

$$\frac{d^2 u_l(R)}{dR^2} + \left[ k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] u_l(R) = 0. \quad (1.34)$$

En mécanique quantique, on montre que la solution  $u_l(R)$  de cette équation est choisie de telle sorte qu'elle aura le comportement asymptotique

$$u_l(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} A(k) \sin \left( kR - \frac{l}{2}\pi + \eta_l(k) \right) \quad (1.35)$$

où  $\eta_l(k)$  est un angle appelé *déphasage* de l'onde partielle d'ordre  $l$ . Cette grandeur comporte toutes les informations qui concernent le potentiel  $V(R)$  et, plus généralement, le processus de collision.

En considérant le développement en fonction des polynômes de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  de l'onde plane  $\exp(ikz)$  figurant dans Eq. (1.13) [5]

$$\exp(ikz) = \exp(ikR \cos \theta) \quad (1.36)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kR) P_l(\cos \theta), \quad (1.37)$$

il est simple de montrer par identification avec Eq. (1.35) que l'amplitude de diffusion  $f_k(\theta, \phi)$  peut être écrite en fonction des déphasages comme

$$f_k(\theta) = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - e^{2i\eta_l}) P_l(\cos \theta). \quad (1.38)$$

On note ici que  $f_k(\theta, \phi)$  est indépendant de l'angle azimutal  $\phi$ .

Maintenant, par remplacement de cette expression de l'amplitude de diffusion dans celle de la section efficace totale, déduite de (1.23),

$$\sigma_{\text{tot}} = \int I(\Omega) d\Omega \quad (1.39)$$

$$= 2\pi \int_0^\pi |f_k(\theta)|^2 \sin \theta d\theta, \quad (1.40)$$

il est facile d'obtenir

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (1.41)$$

où on a fait usage des propriétés d'orthogonalité des fonctions de Legendre [6]

$$\int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (1.42)$$

$\delta_{ll'}$  étant le symbole de Kronecker. Par conséquent, la détermination des déphasages peut conduire au calcul de quelques valeurs mesurables, telle que la section efficace intégrée de collision.

### 1.1.5 Approximation semi-classique

La résolution numérique de l'équation d'onde radiale (1.34) conduit au calcul quantique des déphasages élastiques de diffusion  $\eta_l(k)$ . Ceci est généralement fait en imposant aux fonctions d'onde radiales le comportement asymptotique (1.35). Le calcul peut néanmoins être simplifié en admettant que, pour les grandes valeurs du moment cinétique orbital  $l$ , le mouvement peut être traité d'une manière semi-classique [5].

En effet, dans le cas où le potentiel  $V(R)$  décroît plus rapidement que le potentiel coulombien, on montre que les déphasages sont dans l'approximation semi-classique donnés par [3, 4]

$$\eta_l \approx -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_{R_0}^{\infty} \frac{V(R)}{\sqrt{k^2 - (l + \frac{1}{2})^2 / R^2}} dR \quad (1.43)$$

avec  $R > R_0 \simeq l/k$  est la région du mouvement classiquement accessible.

Le potentiel d'interaction entre deux atomes neutres varie pour les grandes distances internucléaire  $R$  comme  $V(R) \sim -C_n/R^n$ , avec  $n > 2$  et  $C_n$  étant des constantes. On obtient approximativement [5]

$$\eta_l(k) \approx \frac{\mu C_n k^{n-2}}{2\hbar^2 l^{n-1}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}) \Gamma(\frac{n-1}{2})}{\Gamma(\frac{n}{2})} \quad (1.44)$$

où  $\Gamma$  est la fonction usuelle d'Euler [6].

## 1.2 Particules identiques

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

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



centre de masse.

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

$$\psi(\xi_2, \sigma_2; \xi_1, \sigma_1) = \psi(\xi_1, \sigma_1; \xi_2, \sigma_2) \times \exp(i\alpha), \quad (1.45)$$

$\alpha$  étant une certaine constante réelle. En effectuant une nouvelle permutation, le système doit retourner à son état initial. La fonction d'onde  $\psi$  se retrouve donc multiplier par  $\exp(2i\alpha) = 1$ . D'où,  $\exp(i\alpha) = \pm 1$ . De la sorte

$$\psi(\xi_1, \sigma_1; \xi_2, \sigma_2) = \pm \psi(\xi_2, \sigma_2; \xi_1, \sigma_1). \quad (1.46)$$

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

### 1.2.1 Effets de symétrie

En théorie quantique [5], si  $S$  désigne le spin total des deux particules, on peut montrer que la symétrie de la fonction d'onde *spatiale* est complètement déterminée par la *parité* de spin total  $S$ , à savoir

$$\psi(\xi_2; \xi_1) = (-1)^S \psi(\xi_1; \xi_2). \quad (1.47)$$

Lors de la collision de deux particules, dans une permutation, le vecteur position  $\mathbf{R}$  change en  $-\mathbf{R}$ , i.e.  $\theta$  devient  $\pi - \theta$  mais le module  $R$  reste inchangé. Dans ce cas, la forme asymptotique (1.13) devient  $\psi_k(\mathbf{R}) \pm \psi_k(-\mathbf{R})$ , ou plus exactement

$$\psi_k(\mathbf{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \exp(ikz) \pm \exp(-ikz) + [f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)] \frac{\exp(ikR)}{R}. \quad (1.48)$$

Les calculs montrent donc que pour la collision élastique de deux particules identique l'amplitude de diffusion n'est plus  $f_k(\theta)$  mais  $f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)$ . Par suite, la section efficace différentielle (1.21) est soit symétrique, soit antisymétrique

$$\frac{d\sigma^{(S,A)}}{d\Omega} = I^{(S,A)}(\theta) = |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \quad (1.49)$$

selon le fait que  $S$  est *pair* ou *impair*, respectivement. Il vient de l'équation (1.40)

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S,A)} = 2\pi \int_0^\pi |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \sin\theta d\theta. \quad (1.50)$$

L'intégrant peut s'écrire

$$|f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 \pm 2 \operatorname{Re} [f_k(\theta) f_k^*(\pi - \theta)] \quad (1.51)$$

le dernier terme est appelé *terme d'interférence*. C'est le terme responsable du phénomène d'échange qui se manifeste lorsqu'il y a présence de particules identiques.

Sachant l'expression (1.38) de l'amplitude de diffusion et la propriété des fonctions  $P_l(\cos\theta)$  [6]

$$P_l[\cos(\pi - \theta)] = (-1)^l P_l(\cos\theta), \quad (1.52)$$

il est facile de montrer que

$$f_k(\pi - \theta) = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} [1 - \exp(2i\eta_l)] (-1)^l P_l(\cos\theta) \quad (1.53)$$

$$f_k^*(\pi - \theta) = \frac{-i}{2k} \sum_{\nu=0}^{\infty} [1 - \exp(-2i\eta_\nu)] (-1)^\nu P_\nu^*(\cos\theta). \quad (1.54)$$

L'insertion de ces équations dans Eq. (1.50) conduit à

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S,A)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \left[1 \pm (-1)^l\right]^2 \sin^2 \eta_l. \quad (1.55)$$

D'où enfin

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S)} = \frac{16\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pair}} (2l + 1) \sin^2 \eta_l \quad (1.56)$$

$$\sigma_{\text{tot}}^{(A)} = \frac{16\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impair}} (2l + 1) \sin^2 \eta_l. \quad (1.57)$$

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

En mécanique quantique, l'approximation du principe d'identité des particules de même espèce impose l'existence de deux classes d'états [5, 7].

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

$$s = m\hbar, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.58)$$

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

- Par contre, les particules dont le spin  $s$  est égal à un nombre demi-entier de fois la constante de Planck

$$s = m\hbar, \quad m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad (1.59)$$

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

Par ailleurs, le système a  $(2s + 1)^2$  états de spin total. La section efficace différentielle (1.49) est par suite la moyenne pondérée

$$I(\theta) = \omega_p I^{(S)}(\theta) + \omega_i I^{(A)}(\theta), \quad (1.60)$$

où

$$\omega_p = \begin{cases} \frac{s+1}{2s+1} & \text{si } s \text{ est entier} \\ \frac{s}{2s+1} & \text{si } s \text{ est } \frac{1}{2}\text{-entier} \end{cases} \quad (1.61)$$

et

$$\omega_i = \begin{cases} \frac{s}{2s+1} & \text{si } s \text{ est entier} \\ \frac{s+1}{2s+1} & \text{si } s \text{ est } \frac{1}{2}\text{-entier.} \end{cases} \quad (1.62)$$

Il est à noter que, dans chaque cas, on peut vérifier que  $\omega_p + \omega_i = 1$ .

### 1.2.2 Limite classique

Dans le domaine des grandes énergies, la longueur d'onde de de Broglie associée au système des particules identiques en collision devient beaucoup plus petite que les dimensions de la région d'interaction effective. Les particules ont dans ces conditions un comportement *classique*. Dans cette *limite classique*, bien que le système est fait de particules identiques, celles-ci sont toutefois discernables. Ainsi, la statistique de Boltzmann (BZ) s'applique.

Dans une telle situation, le terme d'interférence causé par l'effet d'échange est omis. Il en découle que  $I^{(S,A)}(\theta)$  devient tout simplement la somme des sections efficaces différentielles d'une particule diffusée sous l'angle  $\theta$  et d'une autre sous l'angle  $\pi - \theta$

$$I^{(\text{cl})}(\theta) = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2. \quad (1.63)$$

Il vient que les sections efficaces totales correspondantes seront

$$\sigma_{\text{tot}}^{(\text{cl})} = 2 \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\text{tout } l} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (1.64)$$

$$= 2\sigma_{\text{tot}}^{(\text{BZ})}. \quad (1.65)$$

Comme le proposent Jamieson *et al.* [8, 9] et Krstić et Schultz [9], un facteur de 1/2 devra être introduit pour que les sections efficaces intégrales coïncident avec celles issues

de la limite classique. Nous adoptons également ici cette convention. Dans ces conditions, les sections efficaces différentielles se transforment en [10]

$$I^{(S,A)}(\theta) = \frac{1}{2} |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2. \quad (1.66)$$

Les équations (1.56) et (1.57) deviennent après intégration

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pair}} (2l + 1) \sin^2 \eta_l \quad (1.67)$$

$$\sigma_{\text{tot}}^{(A)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impair}} (2l + 1) \sin^2 \eta_l. \quad (1.68)$$

# Chapitre 2

## Collision hélium-hélium

Dans ce Chapitre, et également dans le Chapitre qui va le suivre, nous comptons appliquer l'étude précédente aux collisions de deux atomes d'hélium dans leurs états fondamentaux. Nous nous concentrons particulièrement dans la construction du potentiel d'interaction nécessaire à l'intégration de l'équation d'onde radiale (1.34). Cette construction sera surtout basée sur des points d'énergie potentielle déterminés théoriquement très récemment. Une partie de ce travail sera dévouée au calcul des déphasages élastiques en fonction de l'énergie de collision. L'exactitude du potentiel construit sera évaluée en examinant les seconds coefficients du viriel et leur variation avec la température.

Dans tout ce qui suit, sauf mention contraire, toutes les valeurs sont exprimées en unités atomiques, u.a.

### 2.1 Construction de potentiel

Le potentiel d'interaction  $V(R)$  entre deux atomes est généralement construit dans trois domaines distinctes :

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

D'une manière générale, une courbe d'interaction est essentiellement construite dans sa partie intermédiaire à partir des données numériques disponibles dans la littérature.

### 2.1.1 Distances intermédiaires

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

### 2.1.2 Courtes distances

Dans le domaine de courtes distances  $R$ , le recouvrement des nuages électroniques, ainsi que la répulsion électrostatique entre les noyaux atomiques, génèrent un potentiel d'interaction répulsif. Ce potentiel a une forme exponentielle qui s'écrit

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

où  $A$  et  $\alpha$  sont deux paramètres constants. Ce type de potentiel est connu sous le nom de potentiel de Born-Mayer.

### 2.1.3 Grandes distances

Pour les grandes valeurs de  $R$ , le recouvrement électronique est négligeable. Dans un tel cas, le potentiel d'interaction est généralement attractif. Il peut être exprimé en terme de puissances inverses de  $R$

$$V(R) \sim -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (2.2)$$

où les coefficients constants  $C_n$ , avec  $n = 6, 8$  ou  $10$ , sont appelés coefficients de dispersion. Ils expriment les interactions entre les différents moments multipolaires [11].

## 2.2 Potentiel du dimère He<sub>2</sub>

L'interaction de deux atomes d'hélium  $\text{He}(1s) + \text{He}(1s)$  dans un état fondamental se fait le long de l'unique symétrie moléculaire  $^1\Sigma_g^+$ .

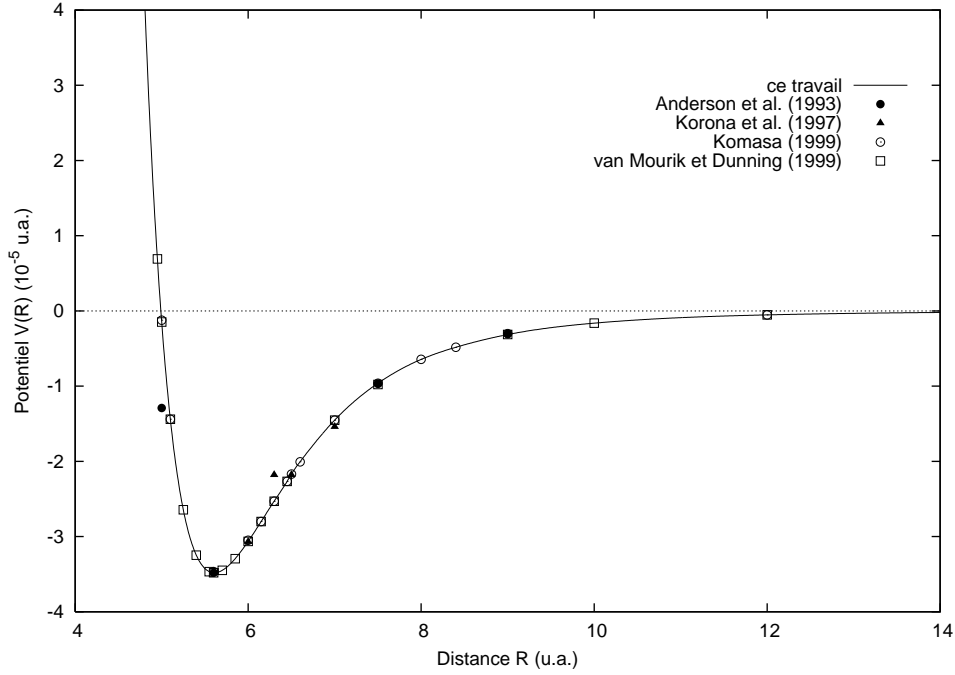


FIG. 2-1 – Représentation de la courbe d'énergie potentielle de  $\text{He}_2$ .

### 2.2.1 La construction

Dans le but de construire cet état moléculaire de  $\text{He}_2$ , nous avons utilisé 24 valeurs d'énergie *ab initio* de Komasa [12] pour  $0.01 \leq R \leq 3.0$  et  $6.50 \leq R \leq 8.0$  et 30 autres valeurs de van Mourik et Dunning [13] pour  $3.50 \leq R \leq 6.45$  et  $8.40 \leq R \leq 15$ . Il est important de noter que nous avons choisi une bonne partie des données fournies par Komasa pour leur exactitude dans le domaines des courtes distances. Ces données que nous avons adoptées figurent sur le Tableau 2.1.

Pour  $R \leq 0.01$ , nous utilisons l'expression analytique donnée par l'équation (2.1) où les constantes ont les valeurs  $A = 770.75$  et  $\alpha = 67.83$ . Ces valeurs sont déduites numériquement suite à une connexion lisse avec les données de la partie intermédiaire.

Au delà de  $R = 15$ , l'équation (2.2) est adoptée avec les coefficients de Yan, Babb et Dalgarno [14]. Ces coefficients sont listés dans le Tableau 2.2 et comparés avec d'autres valeurs obtenues de la littérature.



Distance $R$	Réf. [12]	Réf. [13]	Ce travail
0.01	391.145	—	391.145
0.10	31.635	—	31.635
0.20	12.526	—	12.526
0.30	6.760	—	6.760
0.50	2.953	—	2.953
0.70	1.715	—	1.715
1.00	0.907	—	0.907
1.50	0.330	—	0.330
2.00	0.114	—	0.114
2.50	0.037	—	0.037
3.00	0.011	—	0.011
3.50	0.003	0.003	0.003
3.70	—	0.002	0.002
4.00	$9.271 \times 10^{-4}$	$9.265 \times 10^{-4}$	$9.265 \times 10^{-4}$
4.50	$1.853 \times 10^{-4}$	$1.849 \times 10^{-4}$	$1.849 \times 10^{-4}$
4.80	—	$4.216 \times 10^{-4}$	$4.216 \times 10^{-4}$
5.00	$-1.225 \times 10^{-5}$	$-1.472 \times 10^{-5}$	$-1.472 \times 10^{-5}$
5.60	$-3.466 \times 10^{-5}$	$-3.480 \times 10^{-5}$	$-3.480 \times 10^{-5}$
5.85	—	$-3.293 \times 10^{-5}$	$-3.293 \times 10^{-5}$
6.00	$-3.050 \times 10^{-5}$	$-3.063 \times 10^{-5}$	$-3.063 \times 10^{-5}$
6.30	—	$-2.529 \times 10^{-5}$	$-2.529 \times 10^{-5}$
6.50	$-2.168 \times 10^{-5}$	—	$-2.168 \times 10^{-5}$
7.00	$-1.451 \times 10^{-5}$	—	$-1.451 \times 10^{-5}$
7.50	$-9.611 \times 10^{-6}$	$-9.773 \times 10^{-6}$	$-9.611 \times 10^{-6}$
8.00	$-6.438 \times 10^{-6}$	—	$-6.438 \times 10^{-6}$
9.00	$-3.027 \times 10^{-6}$	$-3.135 \times 10^{-6}$	$-3.135 \times 10^{-6}$
10.0	—	$-1.621 \times 10^{-6}$	$-1.621 \times 10^{-6}$
12.0	$-4.330 \times 10^{-7}$	$-5.225 \times 10^{-7}$	$-5.225 \times 10^{-7}$
15.0	$-3.400 \times 10^{-7}$	$-1.330 \times 10^{-7}$	$-1.330 \times 10^{-7}$

TAB. 2.1 – Energie potentielle  $V(R)$  de He(1s) + He(1s) en fonction de la distance  $R$ .

Réfs.	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$
Yan <i>et al.</i> [14]	1.460 977 83768	14.117857340	183.6910705
Margoliash et Meath [15]	1.458	—	—
Rérat <i>et al.</i> [16]	1.4593	13.883	—
Bishop et Pipin [17]	1.4609778	14.117855	183.69125
Chen [18]	1.4611	14.120	183.74
Chen et Chung [19]	1.46106	14.1208	183.765
Janzen et Aziz [20]	1.4609778	14.117855	183.69125

TAB. 2.2 – Coefficients de dispersion  $C_6$ ,  $C_8$  et  $C_{10}$  (en u.a.) pour le système He(1s) + He(1s). Les valeurs adoptées dans ce travail sont celles de Yan *et al.* [14]

$-D_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_e$ (u.a.)	$R_0$ (u.a.)	Réfs.
76508.3	—	—	[21]
76299.9	5.60	—	[22]
76866.8	5.602	—	[23]
76786.3	5.60	—	[24]
78775.9	5.570	—	[25]
76801.0	5.603	4.987	[26]
83248.9 ± 138.9	5.60	—	[27]
71859.3	5.627	—	[28]
76384.06	5.610	4.980	Ce travail

TABLE 2.3 – Paramètres du potentiel d’interaction du dimère He(1s) + He(1s).

## 2.2.2 Résultats

La courbe d’énergie potentielle ainsi construite est représentée sur Fig. 2-1. Le Tableau 2.1 donne également pour quelques valeurs de  $R$  le potentiel  $V(R)$  relatif à l’interaction He(1s) + He(1s).

Notre potentiel présente une profondeur du puits  $D_e = -76384.06$  cm<sup>-1</sup> à la position d’équilibre  $R_e \approx 5.6$ . Ces données spectroscopiques sont comparables à  $D_e = -760670.564$  cm<sup>-1</sup> de Komasa [12] et  $D_e = -76369.371$  cm<sup>-1</sup> de van Mourik et Dunning [13]. Plus de comparaison peuvent être faites avec d’autres valeurs de  $D_e$  et  $R_e$  dans le Tableau 2.3.

## 2.3 Calcul du déphasage

Ayant déterminé convenablement le potentiel interatomique  $V(R)$ , il est maintenant possible de résoudre numériquement l’équation radiale de Schrödinger (1.34). En utilisant l’algorithme du Numerov [29], le code Fortran que nous avons élaboré permet de déterminer les déphasages  $\eta_l(E)$  pour chaque énergie  $E$  et moment cinétique orbital  $l$ . Ces déphasages sont nécessaires, comme il va être vu au prochain Chapitre, à la détermination des propriétés hydrodynamiques d’un gaz He<sub>2</sub> et leur comportement avec la température.

En pratique, le calcul de  $\eta_l(E)$  est fait pour toutes les énergies comprises entre  $E_{\min} = 10^{-8}$  et  $E_{\max} = 10^{-2}$  u.a., avec la valeur maximale du moment cinétique orbital  $l_{\max} = 1000$ . Les calculs sont effectués quantiquement jusqu’à une certaine valeur de  $l = L_{sc}$ , au

Energie $E$ ( u.a.)	$L_{sc}$	
	${}^4\text{He}$	${}^3\text{He}$
$10^{-5}$	4	3
$10^{-4}$	6	6
$10^{-3}$	13	11
$10^{-2}$	30	25

TAB. 2.4 – Valeurs du paramètre de coupure semi-classique  $L_{sc}$  pour quelques énergies.

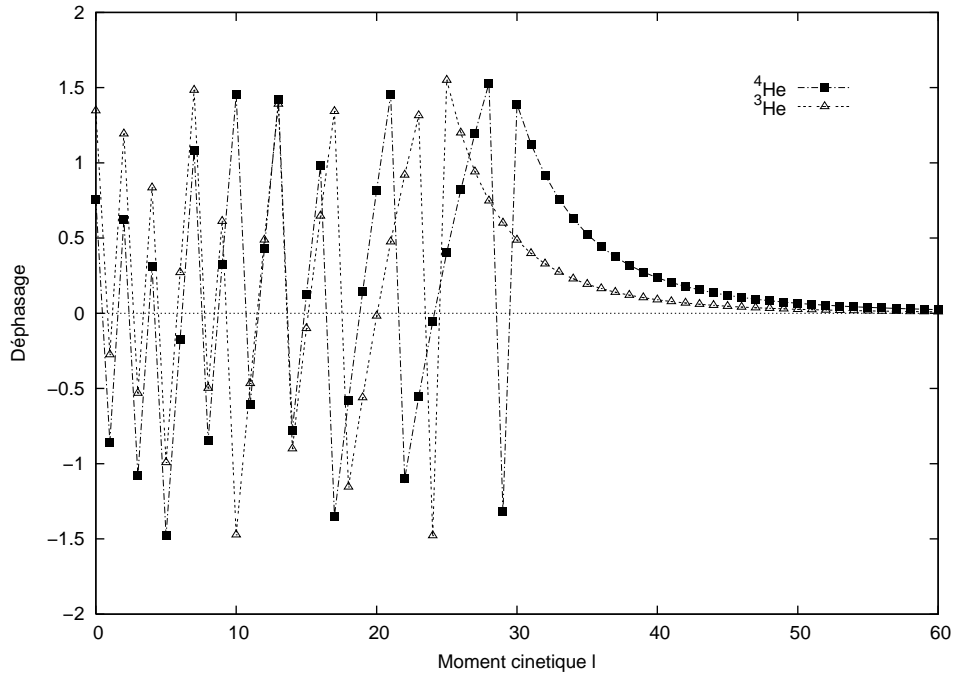


FIG. 2-2 – Déphasage  $\eta_l$  à l'énergie  $E = 0.01$  u.a. de  ${}^4\text{He}$  et  ${}^3\text{He}$ .

delà de laquelle le programme est forcé d'utiliser le déphasage semi-classique approximatif donné par (1.44). Pour notre cas,  $\eta_l$  prend la forme

$$\eta_l \simeq \frac{3\pi}{16} \mu C_6 \frac{k^4}{l^5}. \quad (2.3)$$

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

La Figure 2-2 illustre le cas du déphasage  $\eta_l$  à l'énergie  $E = 0.01$  u.a. pour les deux isotopes de l'hélium,  ${}^4\text{He}$  et  ${}^3\text{He}$ . Nous donnons dans le Tableau 2.4 les valeurs de  $L_{sc}$  pour différentes énergies.

## 2.4 Seconds coefficients du viriel

Un des moyens physiques disponibles pour vérifier la qualité et l'exactitude du potentiel que nous avons précédemment construit, il y a l'évaluation des seconds coefficients du viriel  $B_2(T)$  et l'analyse de leurs comportements avec la température  $T$ . Ces coefficients dépendent, comme il va être vu ci-dessous, directement du potentiel d'interaction  $V(R)$ .

### 2.4.1 Généralités

Il est bien connu en chimie-physique [2, 30] que les propriétés thermodynamiques d'un gaz réel monoatomique, de densité  $n$ , de pression  $p$  et à la température  $T$ , peuvent être décrites par l'équation d'état

$$\frac{p}{k_B T} = n + B_2(T) n^2 + B_3(T) n^3 + \dots \quad (2.4)$$

Les divers coefficients  $B$  sont appelés *coefficients du viriel* et  $B_i$  sont les  $i^{\text{ème}}$  coefficients du viriel. Si les termes supérieurs correspondant à  $i \geq 2$  sont négligés, l'équation d'état (2.4) devient celle d'un gaz parfait où il y a absence totale de toute interaction mutuelle entre les atomes qui composent le gaz considéré.

Pour des gaz suffisamment dilués, i.e. à faible densité, les coefficients du viriel d'ordres supérieurs peuvent être omis pour avoir

$$\frac{p}{k_B T} \simeq n + B_2(T) n^2. \quad (2.5)$$

De cette expression, il ressort que les seconds coefficients du viriel, exprimés par la mécanique statistique en fonction du potentiel interatomique [30]

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int [\exp(-V(\mathbf{R})/k_B T) - 1] d^3\mathbf{R}, \quad (2.6)$$

représentent la déviation du gaz réel de son comportement idéal lorsque les collisions binaires sont fortement impliquées.

Dans le cas qui nous intéresse, le potentiel  $V(\mathbf{R})$  a une symétrie sphérique, i.e.  $V(\mathbf{R}) =$

$V(R)$ . On obtient aisément de (2.6)

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty [e^{-V(R)/k_B T} - 1] R^2 dR. \quad (2.7)$$

### A. Température de Boyle

Il arrive que pour une certaine température donnée,  $T = T_B$ , les coefficients  $B_2(T_B) = 0$ . De ce fait, l'équation (2.5) devient celle d'un gaz parfait. Ainsi, à la température  $T_B$ , le gaz réel se comporte comme un gaz parfait.

### B. Corrections quantiques

Les seconds coefficients du viriel  $B_2(T)$  décrits ci-dessus sont en réalité valables pour des gaz à hautes températures et de faibles densités. A basse température, les coefficients apparaissant dans Eq. (2.5) doivent comporter des corrections quantiques. L'équation (2.7) devient la somme [2]

$$B_2(T) = \left[ B_{\text{cl}}(T) + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right) B_{\text{I}}(T) + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^2 B_{\text{II}}(T) + \dots \right] \mp \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}} B_0(T), \quad (2.8)$$

avec  $\hbar = 1$  en u.a. Le premier terme  $B_{\text{cl}}(T)$  est un terme identique à celui donné par Eq. (2.7). Il représente tout simplement les seconds coefficients du viriel classiques. Les termes additionnels, donnés par

$$B_{\text{I}}(T) = +2\pi N_A \left( \frac{1}{48\pi^2 k_B^3 T^3} \right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V(R)}{k_B T}\right) \left(\frac{dV}{dR}\right)^2 R^2 dR \quad (2.9)$$

$$B_{\text{II}}(T) = -2\pi N_A \left( \frac{1}{1920\pi^4 k_B^4 T^4} \right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V(R)}{k_B T}\right) \times \left[ \frac{d^2V}{dR^2} + \frac{2}{R^2} \left(\frac{dV}{dR}\right)^2 + \frac{10}{9k_B T} \frac{1}{R} \left(\frac{dV}{dR}\right)^3 - \frac{5}{36k_B^2 T^2} \left(\frac{dV}{dR}\right)^4 \right] R^2 dR, \quad (2.10)$$

avec

$$B_0(T) = 2^{-\frac{5}{2}} N_A \left[ \frac{1}{2\pi k_B T} \right]^{\frac{3}{2}}, \quad (2.11)$$

représentent les corrections quantiques qui sont fonctions de la fonction du potentiel  $V(R)$  et de ses dérivées première et seconde. Dans ces relations,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. Le signe  $-$  est utilisé dans le cas où le gaz obéit à la statistique de Bose-Einstein et le signe  $+$  dans le cas où il obéit à celle de Fermi-Dirac.

### C. Potentiels analytiques

Lorsqu'il y a un manque ou absence de potentiels interatomiques réels, les physiciens ont souvent recours à quelques autres potentiels types. Ils sont essentiellement analytiques pouvant reproduire des ordres de grandeur et parfois même interpréter des résultats expérimentaux. Plus de détails sont fournis dans le livre de Reichl [30].

**i) Sphère dure :** Le potentiel d'une sphère dure est donné par la forme

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R < R_0 \\ 0 & R > R_0. \end{cases} \quad (2.12)$$

Le schéma représentatif d'un tel potentiel est donné sur la Figure 2-3. Dans ce cas, l'exponentielle de l'expression (2.7) sera

$$\exp\left(-\frac{V(R)}{k_B T}\right) = \begin{cases} 0 & R < R_0 \\ 1 & R > R_0. \end{cases} \quad (2.13)$$

La relation des seconds coefficients du viriel classiques  $B_2(T)$  devient

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^{R_0} R^2 dR \quad (2.14)$$

$$= \frac{2}{3}\pi R_0^3. \quad (2.15)$$

On peut remarquer que les coefficients  $B_2$  sont avec un tel potentiel plutôt indépendants de la température  $T$  et toujours positifs.

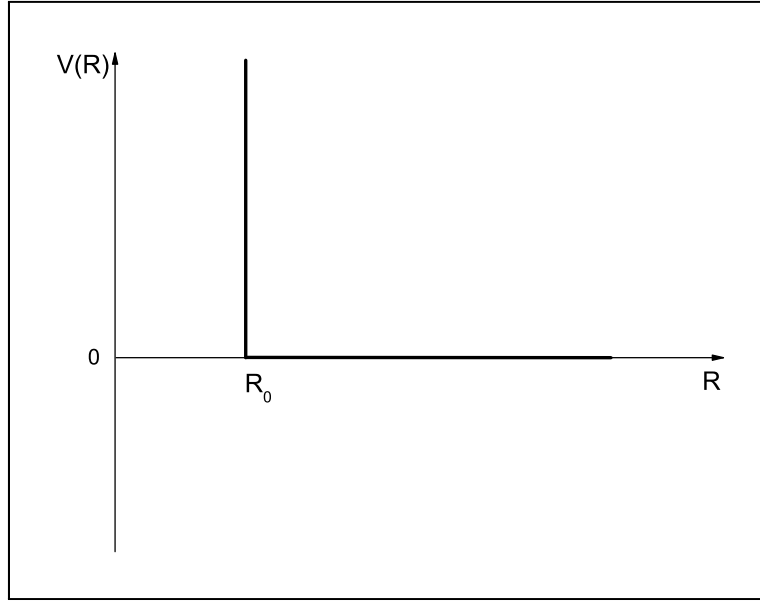


FIG. 2-3 – Potentiel d’une sphère dure.

ii) **Puits carré** : C’est un potentiel défini comme

$$V(R) = \begin{cases} \infty & \text{pour } 0 < R < R_0 \\ -\epsilon & \text{pour } R_0 < R < R_1 \\ 0 & \text{pour } R > R_1. \end{cases} \quad (2.16)$$

La Figure 2-4 illustre cette forme. De la même manière, il est simple de déduire la forme de l’exponentielle

$$\exp\left(-\frac{V(R)}{k_B T}\right) = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 < R < R_0 \\ \exp(+\epsilon/k_B T) & \text{pour } R_0 < R < R_1 \\ 1 & \text{pour } R > R_1. \end{cases} \quad (2.17)$$

Ceci conduit à la forme suivante de l’expression (2.7)

$$B_2(T) = -\frac{2\pi}{3} [R_0^3 + (1 - e^{+\epsilon/k_B T}) (R_1^3 - R_0^3)]. \quad (2.18)$$

Si on pose  $\zeta = R_1/R_0$ , on aura

$$B_2(T) = \frac{2}{3}\pi R_0^3 [1 - (\zeta^3 - 1) (e^{+\epsilon/k_B T} - 1)]. \quad (2.19)$$

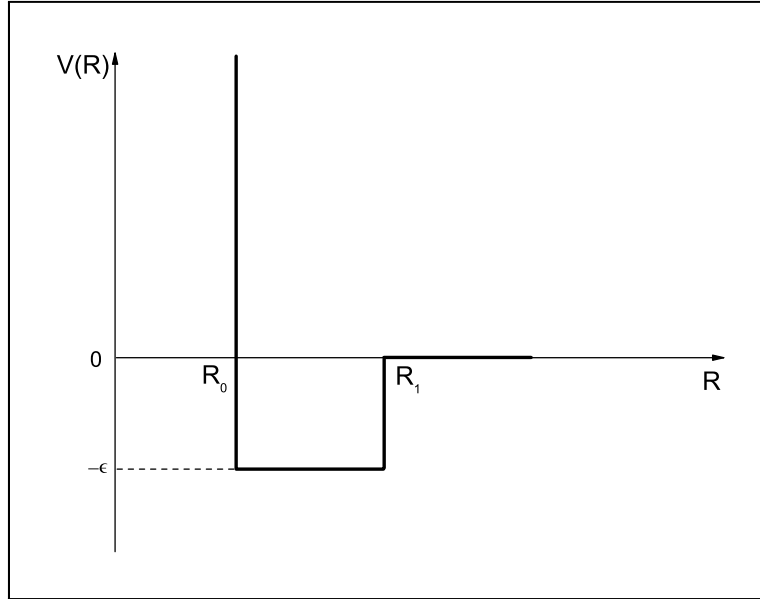


FIG. 2-4 – Potentiel d'un puits carré.

Il apparaît ainsi qu'en utilisant un potentiel plus réel, les coefficients deviennent explicitement dépendants de la température  $T$  et peuvent même être nuls. Il est important de noter que lorsque  $T \rightarrow \infty$ , les coefficients  $B_2(T)$  convergent vers la valeur  $\frac{2}{3}\pi R_0^3$ .

**iii) Potentiel 6 – 12 de Lennard-Jones :** C'est le potentiel le plus utilisé car il est le proche d'un potentiel réel. Il a la forme analytique

$$V(R) \sim 4\epsilon \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right]. \quad (2.20)$$

C'est un potentiel central. La représentation générale de ce potentiel est donnée sur Fig. 2-5. Avec un tel potentiel, le calcul des coefficients  $B_2(T)$  conduit à la relation [30]

$$B_2(T) = -2 \left( \frac{2}{3}\pi R_0^3 \right) \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{4s!} \Gamma \left( \frac{2s-1}{4} \right) \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right)^{\frac{(2s+1)}{4}}, \quad (2.21)$$

avec  $\Gamma$  étant la fonction gamma usuelle.



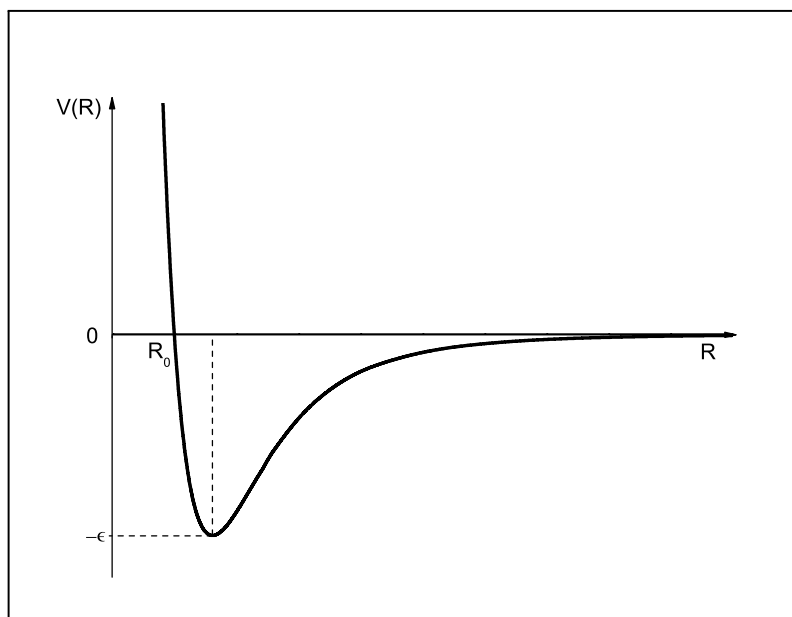


FIG. 2-5 – Potentiel 12 – 6 de Lennard-Jones.

### 2.4.2 Application

Dans le but de calculer les seconds coefficients du viriel classiques et de déterminer leur dépendance avec la température, nous avons injecté dans l'équation (2.7) le potentiel  $V(R)$  du dimère  $\text{He}_2$  construit précédemment.

Nos valeurs calculées, correspondant aux hautes températures allant de  $T = 200$  à  $3000$  K, sont présentées dans le Tableau 2.5 pour les deux isotopes. Ces valeurs de  $B_2(T)$  sont comparées avec celles trouvées par Hurly et Moldover [26]. L'accord est excellent. Plus particulièrement, nous avons trouvé pour un gaz  $^4\text{He}$  à  $T = 300$  K la valeur de  $B_2 = 11.57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Cette valeur est similaire à  $12.20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  et  $11.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  obtenues respectivement par Giese, Audette et York [28] et Kestin *et al.* [34]. Ogilvie et Wang [36] ont mesuré à cette même température  $11.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Ces coefficients  $B_2(T)$  sont aussi représentés sur la Figure 2-6 pour  $0 \leq T \leq 3000$  K. Une comparaison avec les données de Hurly et Moldover [26], Giese *et al.* [28], Gammon [31], Kell *et al.* [32], Berry [33], Kestin *et al.* [34] et Kemp *et al.* [35] montre qu'il existe généralement un bon accord avec nos résultats aux hautes températures. Le désaccord observé aux basses températures est essentiellement dû au fait que les auteurs susmentionnés ont considéré dans leurs calculs les corrections quantiques décrites par les équations (2.9)

Température $T$ (K)	$^4\text{He}$		$^3\text{He}$	
	Ce travail	Réf. [26]	Ce travail	Réf. [26]
200	11.72	12.14	11.70	12.29
300	11.57	11.80	11.55	11.89
400	11.24	11.39	11.12	11.44
500	10.89	10.99	10.87	11.03
600	10.56	10.64	10.54	10.67
700	10.26	10.32	10.24	10.35
800	9.991	10.03	9.968	10.06
900	9.743	9.774	9.719	9.796
1000	9.515	9.538	9.491	9.557
1200	9.112	9.124	9.088	9.139
1400	8.765	8.770	8.741	8.782
1600	8.462	8.462	8.430	8.472
1800	8.194	8.190	8.170	8.199
2000	7.954	7.947	7.931	7.955
2500	7.449	7.437	7.425	7.443
3000	7.041	7.026	7.017	7.031

TAB. 2.5 – Seconds coefficients du viriel en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  du  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  données pour quelques températures. Les résultats sont comparés avec les valeurs obtenues par Hurly et Moldover [26].

et (2.10). Toutefois, comme le notent Giese *et al.* [28], dans ce domaine de température, il est plutôt judicieux de calculer les seconds coefficients du viriel en adoptant une méthode purement quantique et pas seulement d'introduire des corrections quantiques. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous trouvons la température de Boyle  $T_B \simeq 34 \text{ K}$  alors qu'elle est normalement entre 23 et 24 K, selon Hurly et Moldover [26], et 20 et 25 K, selon Kestin *et al.* [34].

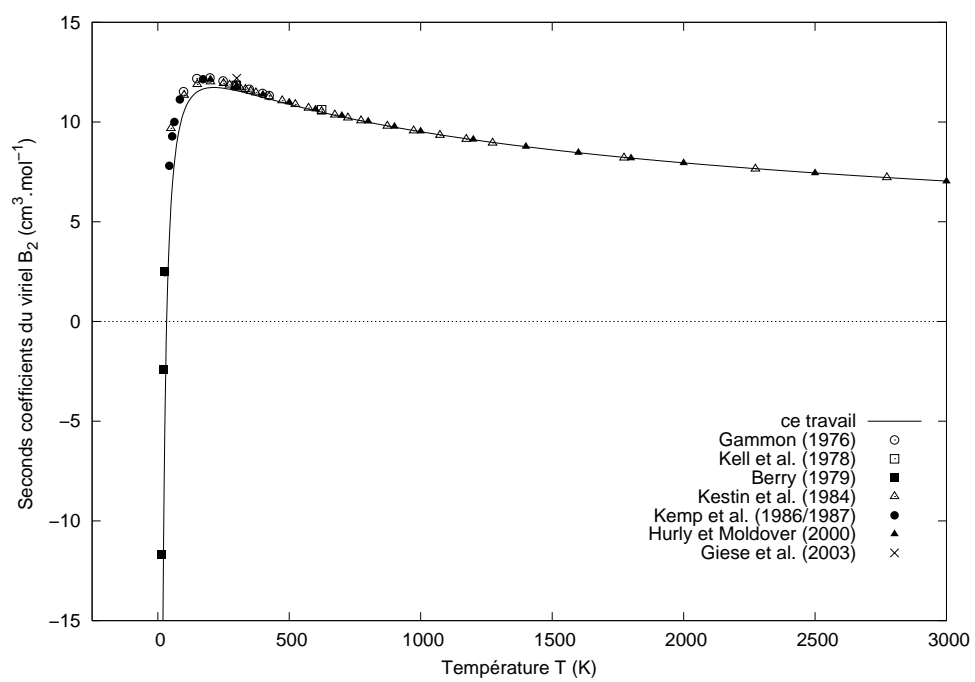


FIG. 2-6 – Seconds coefficients du viriel en fonction de la température  $T$ .

# Chapitre 3

## Propriétés thermophysiques

Dans ce dernier Chapitre, nous allons analyser théoriquement les propriétés thermophysiques d'un gaz d'hélium.

En théorie cinétique des gaz quantique, si le gaz est supposé dilué, ces propriétés thermophysiques peuvent être corrélées aux déphasages. Dans le cadre du modèle de Chapman-Enskog, nous essayerons de déterminer le comportement des coefficients de transport (diffusion, viscosité, conductivité thermique) en fonction de la température  $T$ . Les calculs de ces propriétés seront faits dans le domaine des basses et hautes énergies, avec ou sans les effets de symétrie, relativement à un gaz d'hélium composé exclusivement de l'isotope  $^4\text{He}$  ou  $^3\text{He}$ .

### 3.1 Cinétique des gaz

Dans le but de résoudre l'équation de Boltzmann, traitée très brièvement dans l'Annexe A, qui décrit la cinétique d'un gaz, Chapman et Enskog [1, 2] ont proposé une méthode perturbative pour la détermination des fonctions de distribution  $f$ . Celle-ci consiste à supposer un léger déplacement du gaz par rapport à son état d'équilibre. Ils ont pour cela développé la fonction de distribution jusqu'au premier ordre [1, 2]

$$f \approx f^{(0)} + \varepsilon f^{(1)} + O(\varepsilon) \quad (3.1)$$

où  $f^{(0)}$  est la fonction de distribution du gaz dans les conditions d'équilibre,  $\varepsilon$  un paramètre perturbateur très petit et  $O(\varepsilon)$  représente les ordres supérieurs en  $\varepsilon$ .

Par cette méthode, Chapman et Enskog ont pu exprimer tous les coefficients de transport en fonction d'une série d'intégrales  $\Omega^{(n,s)}$ , appelées *intégrales de collision* [1, 2, 10]

$$\Omega^{(n,s)}(T) = \frac{1}{(s+1)!(k_B T)^{s+2}} \int_0^\infty \sigma^{(n)} E^{s+1} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (3.2)$$

où  $T$  est la température du gaz. Les fonctions  $\sigma^{(n)} = \sigma^{(n)}(E)$  sont les *sections efficaces de transport* relatives à une certaine énergie  $E$ , avec  $n \geq 1$ . Elles sont données par

$$\sigma^{(n)}(E) = 2\pi \left[1 - \frac{(-1)^n + 1}{2(n+1)}\right]^{-1} \int_0^\pi (1 - \cos^n \theta) I(\theta) \sin \theta d\theta \quad (3.3)$$

où, comme nous l'avons vu précédemment,  $I(\theta) = |f_k(\theta)|^2$  est la section efficace différentielle (1.21) et  $f_k(\theta)$  est l'amplitude de diffusion (1.38).

En substituant la forme (1.38) de  $f_k(\theta)$  dans Eq. (3.3), les expressions des deux premières sections efficaces de transport prennent les formes [10]

- pour la section efficace de *diffusion*,  $\sigma_D = \sigma^{(1)}(E)$ , i.e.

$$\sigma_D = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_{l+1} - \eta_l) \quad (3.4)$$

- et pour la section efficace de *viscosité*,  $\sigma_V = \frac{2}{3}\sigma^{(2)}(E)$ , i.e.

$$\sigma_V = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)} \sin^2(\eta_{l+2} - \eta_l). \quad (3.5)$$

Ces deux relations (3.4) et (3.5) sont obtenues, après un calcul assez long, en utilisant entre autres les propriétés d'orthogonalité (1.42) des fonctions de Legendre.

Lorsque les deux atomes en collision sont identiques, la section efficace différentielle *non symétrisée*  $I(\theta)$ , qui apparaît dans l'équation (3.3), doit être remplacée par la forme dite *symétrisée* donnée par Eq. (1.66). L'équation (3.3) s'écrit alors comme

$$\sigma^{(1)}(E) = \pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (3.6)$$

pour  $n = 1$ , et

$$\sigma^{(2)}(E) = \frac{3\pi}{2} \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta) |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (3.7)$$

pour  $n = 2$ . On rappelle que le signe  $+$  est utilisé avec les cas symétriques ( $S$ ) et  $-$  avec les cas antisymétriques ( $A$ ).

## 3.2 Self-diffusion

Selon la méthode de Chapman-Enskog, le *coefficient de diffusion*  $D$  d'un gaz, dilué et monoatomique, de densité  $n_1$  dans un autre gaz, dilué et monoatomique, de densité  $n_2$  est égal à [1, 2, 4]

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

où d'après Eq. (3.2)

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

Généralement,  $n_1 \ll n_2 = n$ ; dans ce cas, il vient

$$D(T) \simeq \frac{3}{8n} \left( \frac{\pi k_B T}{2\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{(1,1)}(T)}. \quad (3.10)$$

Si  $n_1 \equiv 0$ , le coefficient de diffusion est appelé coefficient de *self-diffusion*.

Les coefficients de diffusion exprimés par les formules (3.8) et (3.10) sont fonctions de la densité. Pour les calculs à une pression  $p$  donnée, il est de coutume d'utiliser la loi bien connu des gaz parfaits  $p = nk_B T$ .

Nous nous intéressons ici à l'analyse du coefficient de self-diffusion d'un gaz d'hélium  $^4\text{He}$  ou  $^3\text{He}$  dans le domaine des hautes et basses températures, avec ou sans les effets de symétrie. Dans le domaine des hautes températures, les effets de symétrie sont négligeables. Ce sont des effets purement quantiques qui se manifestent essentiellement aux basses températures.

### 3.2.1 Hautes températures

En utilisant les déphasages  $\eta_l$  que nous avons calculés dans le Chapitre précédent, nous avons déterminé la section efficace de diffusion donnée par l'expression (3.4) vue ci-dessus

$$\sigma_D = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\eta_{l+1} - \eta_l). \quad (3.11)$$

La Figure 3-1 montre pour les deux isotopes d'hélium les variations de cette section efficace  $\sigma_D(E)$  avec l'énergie  $E$  comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  u.a. Nous remarquons que l'effet isotopique est surtout important à basse énergie.

Maintenant, sachant les variations de  $\sigma_D$  avec l'énergie  $E$ , et en l'introduisant dans la formule (3.9) de l'intégrale de diffusion  $\Omega^{(1,1)}$ , il est simple de faire le calcul du coefficient de self-diffusion  $D$  pour les deux types de gaz  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  à la densité de Loschmidt  $n_0 \simeq 2.69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  et à la pression  $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ .

Nos résultats du calcul de  $D(T)$  sont présentés dans les Tableaux 3.1 et 3.2 respectivement pour les gaz  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  aux températures allant de  $T = 200 \text{ K}$  jusqu'à  $T = 3000 \text{ K}$ . Nos valeurs sont comparées dans les deux Tableaux avec celles obtenues par Hurly et Moldover [26]. A titre d'exemple, nous avons trouvé pour  $T = 300 \text{ K}$ , la valeur de  $D = 1.691 \text{ cm}^2/\text{s}$  qui est similaire à la valeur  $1.700 \text{ cm}^2/\text{s}$  de Hurly et Moldover [26] et  $1.820 \text{ cm}^2/\text{s}$  de Kestin *et al.* [34].

Nous avons par ailleurs tenté de trouver la loi de variation du coefficient de diffusion  $D$  avec la température  $T$ . Pour cela, nous avons fait un lissage des données de  $D$  relatives à la pression  $p_0$  dans le domaine  $200 \leq T \leq 3000 \text{ K}$  avec la fonction

$$D(T) \sim aT^b. \quad (3.12)$$

Le fitting que nous avons effectué sur les données du  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  a généré les constantes, en unités S.I.,  $a \simeq (6.370 \pm 0.092) \times 10^{-9}$  et  $b \simeq 1.775 \pm 0.002$  pour  $^4\text{He}$  et  $a \simeq (7.336 \pm 0.107) \times 10^{-9}$  et  $b \simeq 1.775 \pm 0.002$  pour  $^3\text{He}$ . Il est à remarquer que la valeur de  $b$  est la même pour les deux types d'isotope. Les graphiques des Figures 3-3 et 3-4 montrent le résultat de ces lissages.

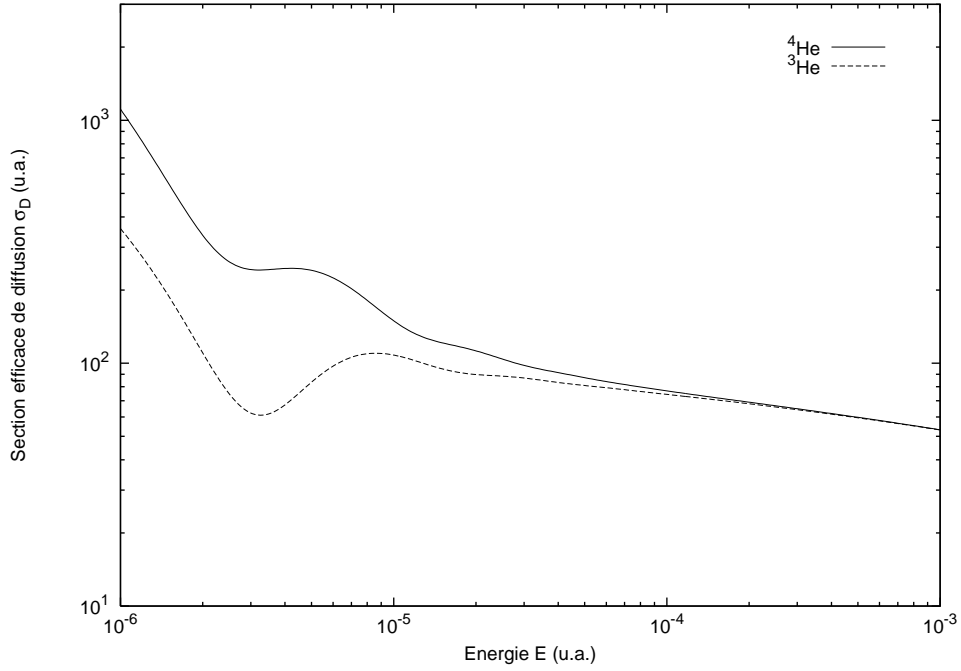


FIG. 3-1 – Sections efficaces de diffusion  $\sigma_D(E)$  à haute température pour le cas des gaz  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ .

$T$ (K)	$D$ ( $10^{-4} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		
	Ce travail ( $n = n_0$ )	Ce travail ( $p = p_0$ )	Réf. [26]
200	1.160	0.838	0.853
300	1.514	1.691	1.700
400	1.806	2.774	2.780
500	2.057	4.074	4.078
600	2.286	5.581	5.584
700	2.507	7.287	7.290
800	2.725	9.187	9.189
900	2.944	11.276	11.278
1000	3.163	13.549	13.551
1200	3.606	18.639	18.639
1400	4.051	24.432	24.430
1600	4.496	30.914	30.909
1800	4.940	38.068	38.060
2000	5.382	45.885	45.872
2500	6.477	68.267	68.240
3000	7.561	94.617	94.577

TAB. 3.1 – Coefficients de self-diffusion  $D(T)$  à la densité  $n_0$  et à la pression  $p_0$  du gaz  $^4\text{He}$ . Les résultats sont comparés avec ceux de Hurly et Moldover [26] pour  $p = p_0$ .



$T$ (K)	Diffusion $D$ ( $10^{-4} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		
	Ce travail ( $n = n_0$ )	Ce travail ( $p = p_0$ )	Réf. [26]
200	1.342	0.967	0.996
300	1.769	1.950	1.978
400	2.137	3.199	3.228
500	2.455	4.696	4.729
600	2.735	6.432	6.469
700	2.991	8.398	8.439
800	3.233	10.587	10.633
900	3.470	12.994	13.044
1000	3.704	15.613	15.669
1200	4.173	21.477	21.541
1400	4.647	28.152	28.225
1600	5.127	35.619	35.699
1800	5.610	43.862	43.949
2000	6.096	52.869	52.961
2500	7.316	78.659	78.760
3000	8.538	109.028	109.131

TAB. 3.2 – Coefficients de self-diffusion  $D(T)$  à la densité  $n_0$  et à la pression  $p_0$  du gaz  $^3\text{He}$ . Les résultats sont comparés avec ceux de Hurly et Moldover [26] pour  $p = p_0$ .

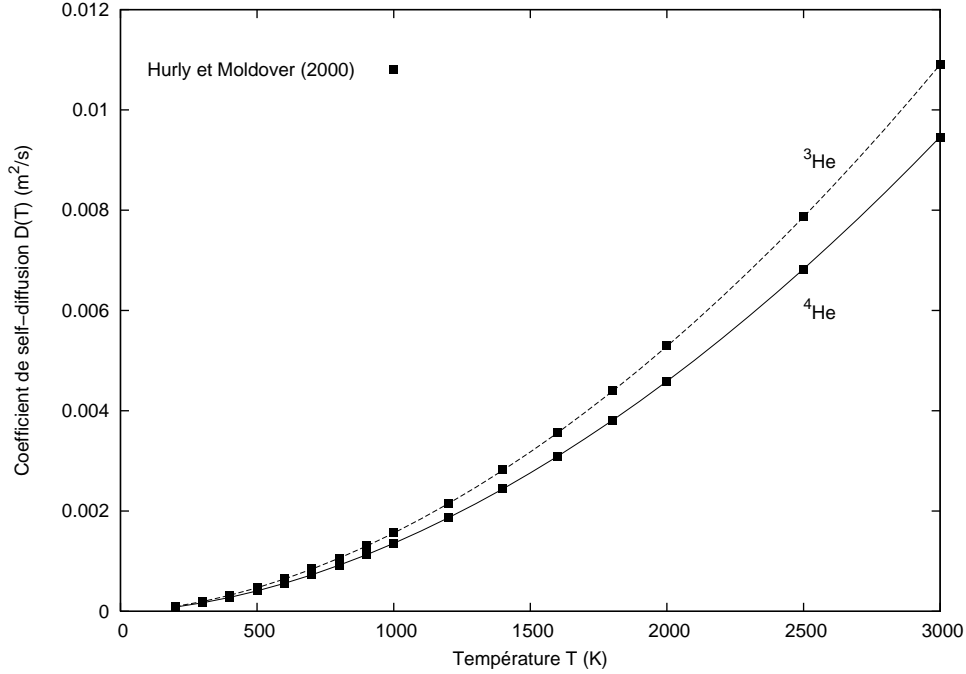


FIG. 3-2 – Variation du coefficient de self-diffusion  $D(T)$  avec la température pour les deux isotopes  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ .

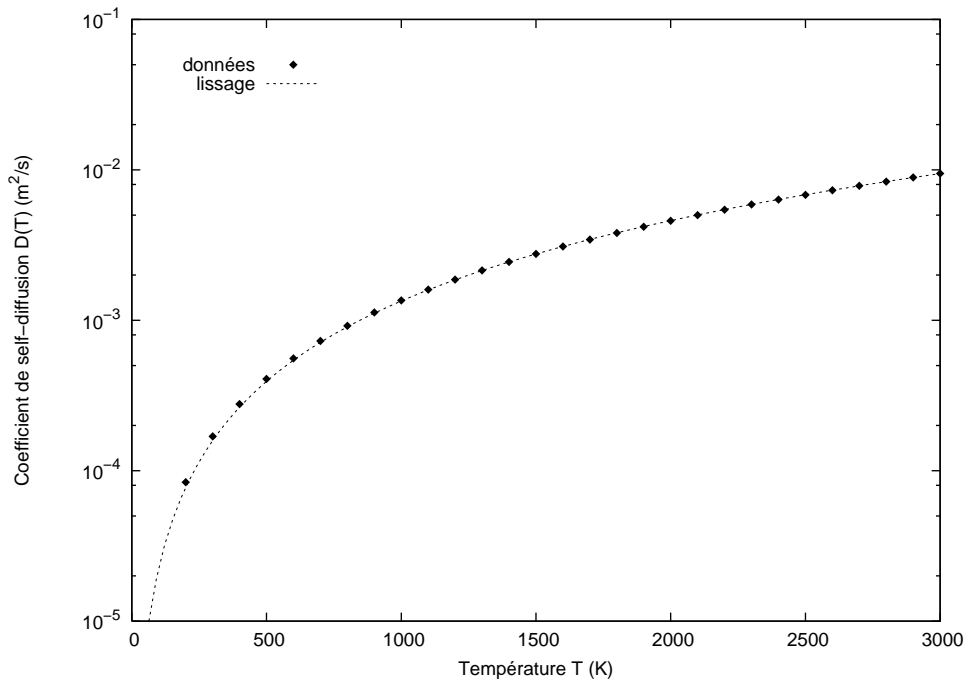


FIG. 3-3 – Lissage des données du coefficient de self-diffusion du gaz  $^4\text{He}$ .

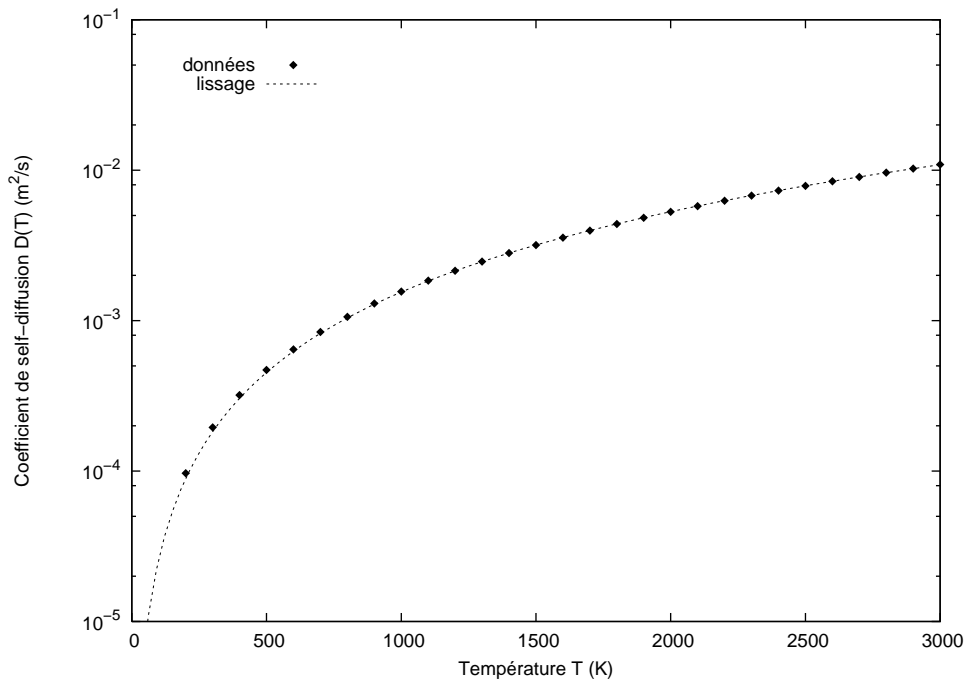


FIG. 3-4 – Lissage des données du coefficient de self-diffusion du gaz  $^3\text{He}$ .

### 3.2.2 Basses températures

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

#### A. Effets de symétrie non inclus

On reprend ici les expressions de la section efficace de diffusion  $\sigma_D(E)$  et du coefficient de diffusion  $D(T)$  comme les énoncent les équations (3.4) et (3.8).

Nos valeurs calculées de  $\sigma_D$  relativement aux isotopes  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  sont présentées sur Fig. 3-5 pour les énergies appartenant à l'intervalle  $10^{-8} - 10^{-4}$  u.a. De la même manière, nous représentons sur Fig. 3-6 nos données du coefficient de diffusion  $D(T)$  que nous comparons aussi avec les valeurs de Hurly et Moldover [26] et de Kestin *et al.* [34]. Il ressort que nos valeurs apparaissent proches mais différentes de celles de la littérature. Ceci s'explique par le fait que les auteurs cités ci-dessus ont considéré dans leurs calculs les effets quantiques dus à l'identité des atomes.

Dans le paragraphe suivant, nous essayons d'introduire ces effets.

#### B. Effets de symétrie inclus

Dans le cas où les températures sont basses, il est convenable de considérer le spin nucléaire et l'effet de symétrie qui, en mécanique quantique, est dû à l'indiscernabilité des atomes entrant en collision dans le gaz [2].

Le point de départ est l'intégrale (3.6) dans laquelle nous insérons les expressions des amplitudes de diffusion (1.38) et (1.53). En utilisant la propriété des fonctions de Legendre  $P_l[\cos(\pi - \theta)] = (-1)^l P_l(\cos \theta)$ , nous aboutissons, après un calcul simple mais long, à la relation [8, 9]

$$\sigma_D^{(S)}(E) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pair}} (2l + 1) \sin^2 \eta_l \quad (3.13)$$

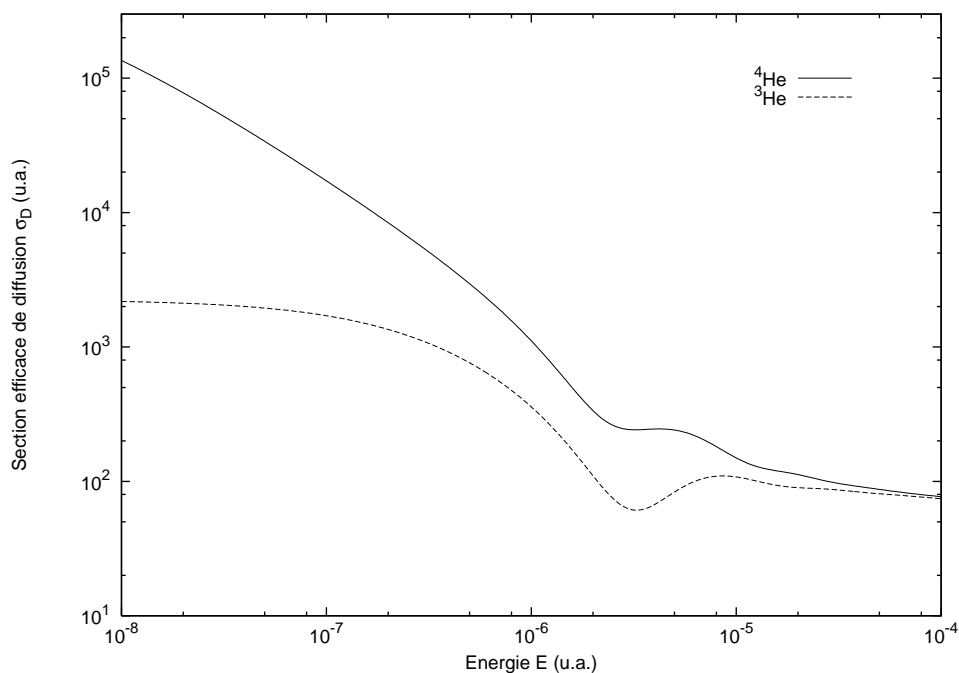


FIG. 3-5 – Sections efficaces de diffusion  $\sigma_D(E)$  à basse température pour le cas des gaz  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ . Les effets de symétrie sont négligés.

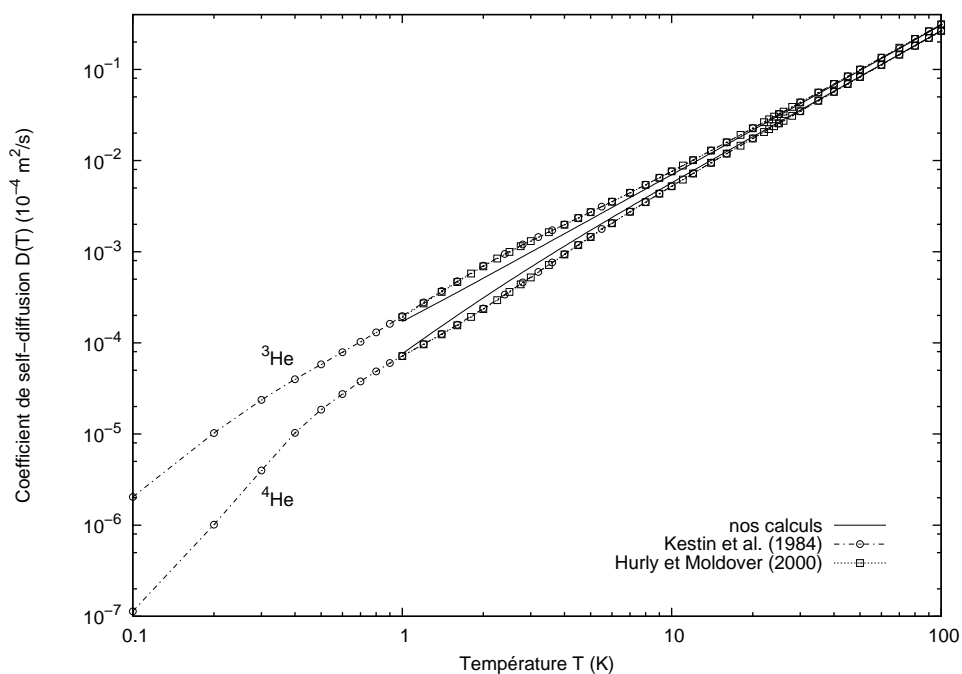


FIG. 3-6 – Variation du coefficient de self-diffusion  $D(T)$  avec la température pour les deux isotopes  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ . Les effets de symétrie sont négligés.

pour le cas symétrique et à la relation

$$\sigma_D^{(A)}(E) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impaire}} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (3.14)$$

pour le cas antisymétrique. De plus amples détails du calcul sont exposés dans l'Annexe B. Il est facile de noter que ces deux relations (3.13) et (3.14) sont identiques aux sections efficaces élastiques totales, c'est-à-dire  $\sigma_D^{(S)} \equiv \sigma_{\text{tot}}^{(S)}$  et  $\sigma_D^{(A)} \equiv \sigma_{\text{tot}}^{(A)}$ , données par les expressions (1.67) et (1.68) [9].

Les deux atomes d'hélium s'interagissent le long de l'unique état moléculaire  $^1\Sigma_g^+$ . Le spin total électronique est donc nul. En tenant compte du spin nucléaire de chaque atome ( $s = 0$  pour  $^4\text{He}$  et  $s = \frac{1}{2}$  pour  $^3\text{He}$ ), nous obtenons, selon les équations (1.60)-(1.62),

$$\sigma_D = \frac{s+1}{2s+1} \sigma_D^{(S)} + \frac{s}{2s+1} \sigma_D^{(A)} \quad (3.15)$$

$$= \sigma_D^{(S)} \quad (3.16)$$

pour le cas  $^4\text{He}$  et

$$\sigma_D = \frac{s}{2s+1} \sigma_D^{(S)} + \frac{s+1}{2s+1} \sigma_D^{(A)} \quad (3.17)$$

$$= \frac{1}{4} \sigma_D^{(S)} + \frac{3}{4} \sigma_D^{(A)} \quad (3.18)$$

pour le cas  $^3\text{He}$ .

En adoptant cette procédure, nos calculs du coefficient de self-diffusion à basse température ont conduit aux résultats que nous listons, respectivement pour les deux isotopes  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ , dans les Tableaux 3.3 et 3.4. Ces résultats sont donnés pour la densité  $n = n_0$  et la pression  $p = p_0$ . Pour ce dernier cas, nos valeurs sont comparées avec celles de Hurly et Moldover [26] et de Kestin *et al.* [34]. Nous observons une différence relative qui peut aller jusqu'à environ 60% avec les résultats de la Réf. [26]. Cette déviation est clairement indiquée sur la Figure 3-7.

$T$ (K)	$D$ ( $10^{-4} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )			
	Ce travail ( $n = n_0$ )	Ce travail ( $p = p_0$ )	Réf. [26]	Réf. [34]
1	0.015	5.721 (-5)	7.154 (-5)	7.176 (-5)
5	0.049	0.903 (-3)	1.446 (-3)	1.457 (-3)
10	0.086	3.174 (-3)	5.226 (-3)	5.235 (-3)
15	0.111	6.100 (-3)	—	—
20	0.131	0.965 (-2)	1.749 (-2)	1.750 (-2)
25	0.150	1.376 (-2)	2.558 (-2)	2.558 (-2)
30	0.167	1.835 (-2)	3.485 (-2)	3.485 (-2)
35	0.182	2.338 (-2)	4.522 (-2)	4.524 (-2)
40	0.196	2.880 (-2)	5.664 (-2)	5.674 (-2)
45	0.210	3.461 (-2)	6.907 (-2)	6.928 (-2)
50	0.222	4.077 (-2)	8.246 (-2)	8.276 (-2)
55	0.234	4.727 (-2)	—	—
60	0.246	0.541 (-1)	1.120 (-1)	1.123 (-1)
65	0.257	0.612 (-1)	—	—
70	0.268	0.686 (-1)	1.452 (-1)	1.451 (-1)
75	0.278	0.764 (-1)	—	—
80	0.288	0.844 (-1)	1.818 (-1)	1.815 (-1)
85	0.298	0.927 (-1)	—	—
90	0.307	1.012 (-1)	2.216 (-1)	2.213 (-1)
95	0.316	1.101 (-1)	—	—
100	0.325	1.191 (-1)	2.646 (-1)	2.644 (-1)

TAB. 3.3 – Coefficient de self-diffusion  $D(T)$  avec symétrie du  $^4\text{He}$ . La notation  $(-m)$  désigne  $10^{-m}$ .

$T$ (K)	$D$ ( $10^{-4} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )			
	Ce travail ( $n = n_0$ )	Ce travail ( $p = p_0$ )	Réf. [26]	Réf. [34]
1	0.027	9.923 (-5)	19.10 (-5)	19.66 (-5)
5	0.092	1.694 (-3)	2.715 (-3)	2.727 (-3)
10	0.120	4.398 (-3)	7.612 (-3)	7.623 (-3)
15	0.147	8.117 (-3)	—	—
20	0.172	1.259 (-2)	2.266 (-2)	2.269 (-2)
25	0.192	1.765 (-2)	3.240 (-2)	3.245 (-2)
30	0.211	2.322 (-2)	4.348 (-2)	4.352 (-2)
35	0.228	2.927 (-2)	5.580 (-2)	5.586 (-2)
40	0.244	3.579 (-2)	6.933 (-2)	6.939 (-2)
45	0.259	4.274 (-2)	8.400 (-2)	8.408 (-2)
50	0.273	5.011 (-2)	9.978 (-2)	9.985 (-2)
55	0.287	5.787 (-2)	—	—
60	0.300	0.660 (-1)	1.345 (-1)	1.345 (-1)
65	0.313	0.745 (-1)	—	—
70	0.325	0.833 (-1)	1.734 (-1)	1.703 (-1)
75	0.337	0.925 (-1)	—	—
80	0.348	1.020 (-1)	2.161 (-1)	2.160 (-1)
85	0.359	1.119 (-1)	—	—
90	0.370	1.220 (-1)	2.627 (-1)	2.625 (-1)
95	0.380	1.325 (-1)	—	—
100	0.391	1.432 (-1)	3.128 (-1)	3.127 (-1)

TAB. 3.4 – Coefficient de self-diffusion  $D(T)$  avec symétrie du  $^3\text{He}$ . La notation  $(-m)$  désigne  $10^{-m}$ .

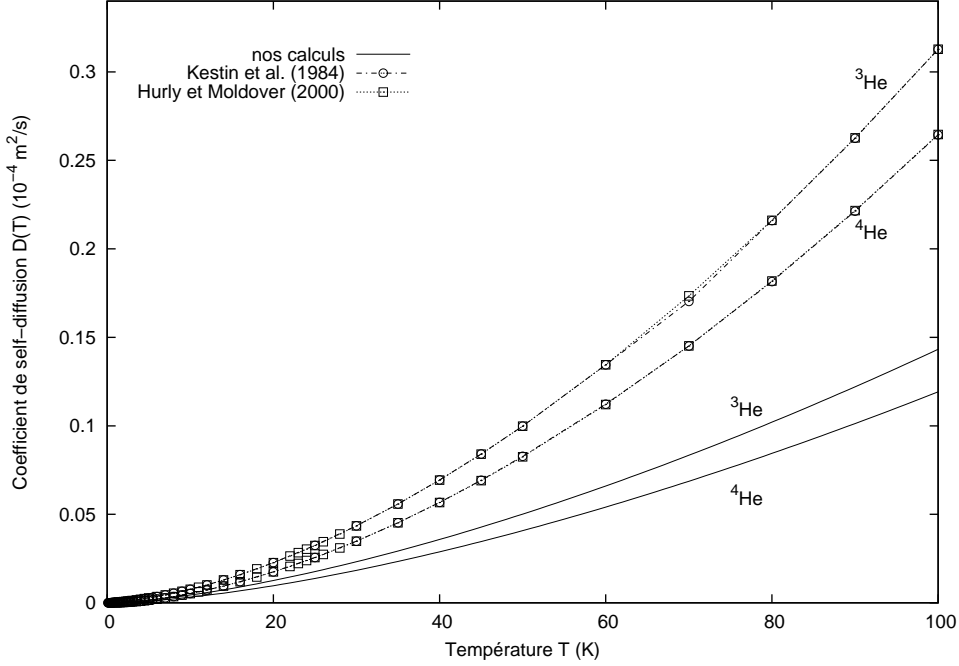


FIG. 3-7 – Variation du coefficient de self-diffusion  $D(T)$  avec la température pour les deux isotopes  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ . Les effets de symétrie ne sont pas négligés.

Pour déterminer les raisons de cette déviation considérable de nos valeurs par rapport à celles déjà publiées, nous avons essayé d'introduire l'effet de symétrie comme il a été fait par les auteurs Meeks *et al.* [38] et Hurly et Moldover [26]. En effet, en tenant compte des effets de symétrie, ces auteurs ont abouti aux sections efficaces symétrique ( $S$ ) et antisymétrique ( $A$ ) effectives dans la diffusion

$$\sigma_D^{(S)}(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pair}} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (3.19)$$

$$\sigma_D^{(A)}(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impair}} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (3.20)$$

ce qui représente la moitié de nos sections efficaces  $\sigma_D^{(S,A)}$  formulées par Eqs. (3.13) et (3.14). En d'autres termes, nos coefficients de diffusion  $D$  sont normalement approximativement doubles de ceux des auteurs des Réfs. [38, 26, 34].

Nous avons notamment représenté, comme l'ont fait Meeks *et al.* [38], les sections efficaces de diffusion de  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  en fonction de l'énergie en Kelvins. Les Figures 3-8 et 3-9 montrent les variations de ces sections efficaces. Les deux courbes représentatives



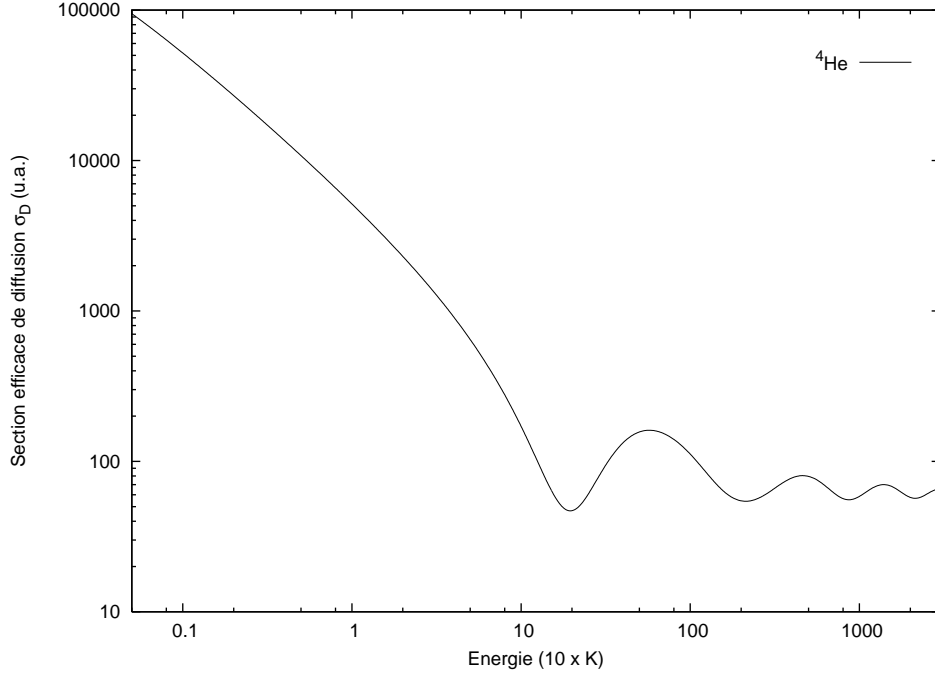


FIG. 3-8 – Sections efficaces de diffusion  $\sigma_D(E)$  à basse température pour le cas de gaz  $^4\text{He}$ . Les effets de symétrie ne sont pas négligés.

exhibent des extremums. A titre d'exemple, pour  $^4\text{He}$ , les deux premiers minimums arrivent approximativement aux énergies  $E \approx 196.6 \text{ K}$  et  $E \approx 570.1 \text{ K}$  qui sont comparables à  $E \approx 198.3 \text{ K}$  et  $E \approx 563.8 \text{ K}$  de Meeks *et al.* [38]. Pour  $^3\text{He}$ , les extremums se situent aux énergies  $E \approx 69.7 \text{ K}$  et  $E \approx 188.6 \text{ K}$  très proches de celles de Meeks *et al.*, à savoir  $E \approx 69.6 \text{ K}$  et  $E \approx 186.6 \text{ K}$ . Concernant la valeur des sections efficaces elles mêmes en ces extremums, elles sont différentes car elles sont calculées d'une manière différente.

Enfin, nos données des coefficients de self-diffusion variant avec la température sont comparées dans Figs. 3-10 et 3-11 avec celles de Hurly et Moldover [26] et de Kestin *et al.* [34]. L'amélioration des résultats est nettement remarquable par rapport à ceux présentés sur Fig. 3-6.

### 3.3 Viscosité et conductivité thermique

Dans le cadre du modèle de Chapman-Enskog pour des gaz monoatomiques et dilués, le coefficient de *viscosité*  $\eta$  est exprimé en fonction de l'intégrale de collision fournie par

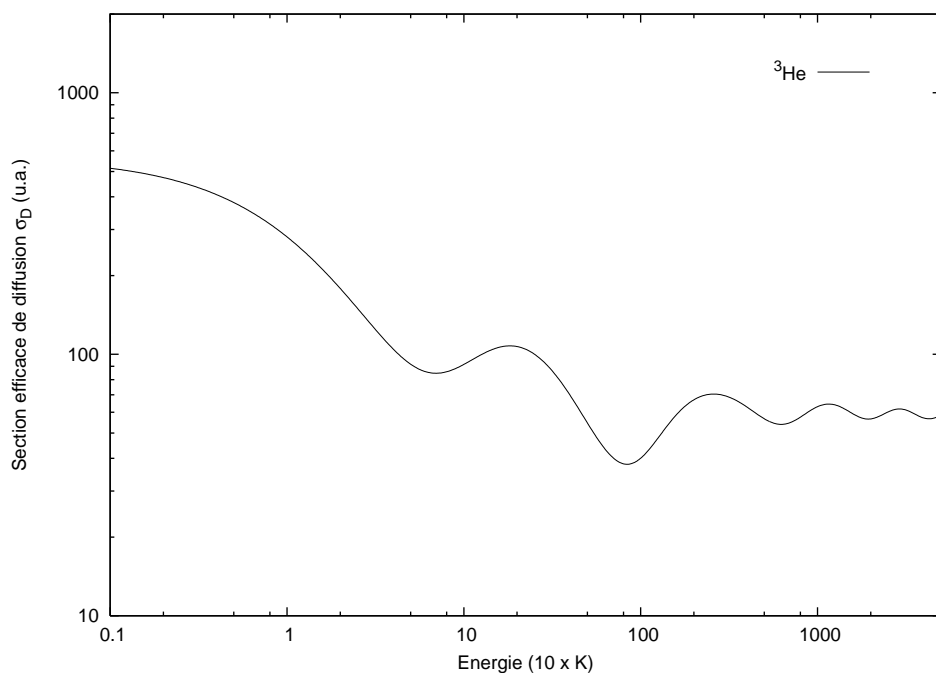


FIG. 3-9 – Sections efficaces de diffusion  $\sigma_D(E)$  à basse température pour le cas de gaz  $^3\text{He}$ . Les effets de symétrie ne sont pas négligés.

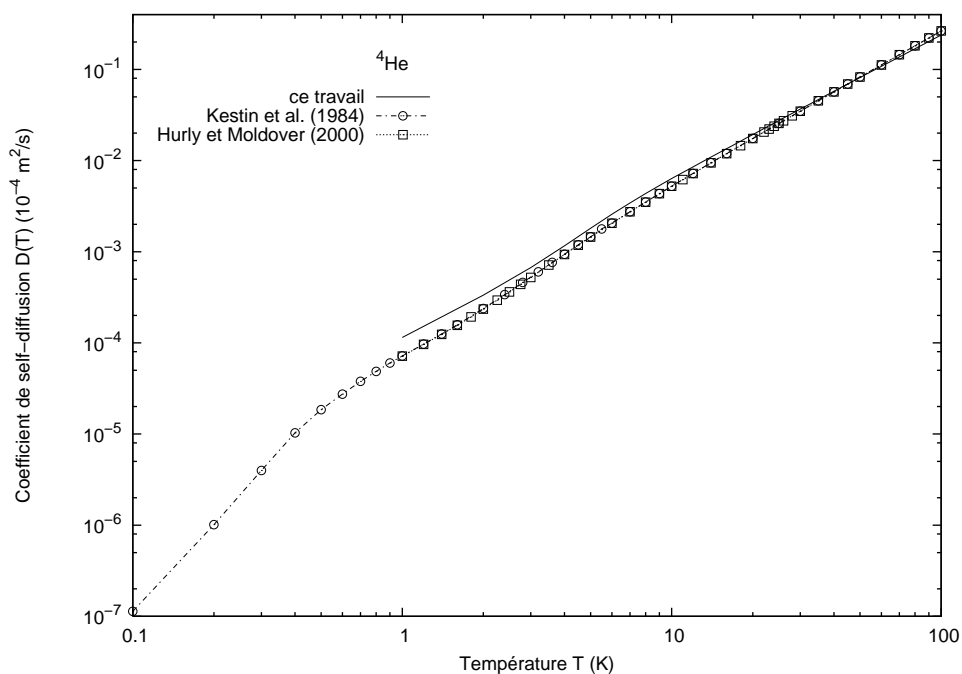


FIG. 3-10 – Variation du coefficient de self-diffusion  $D(T)$  avec la température pour l'isotope  $^4\text{He}$  avec effet de symétrie inclu.

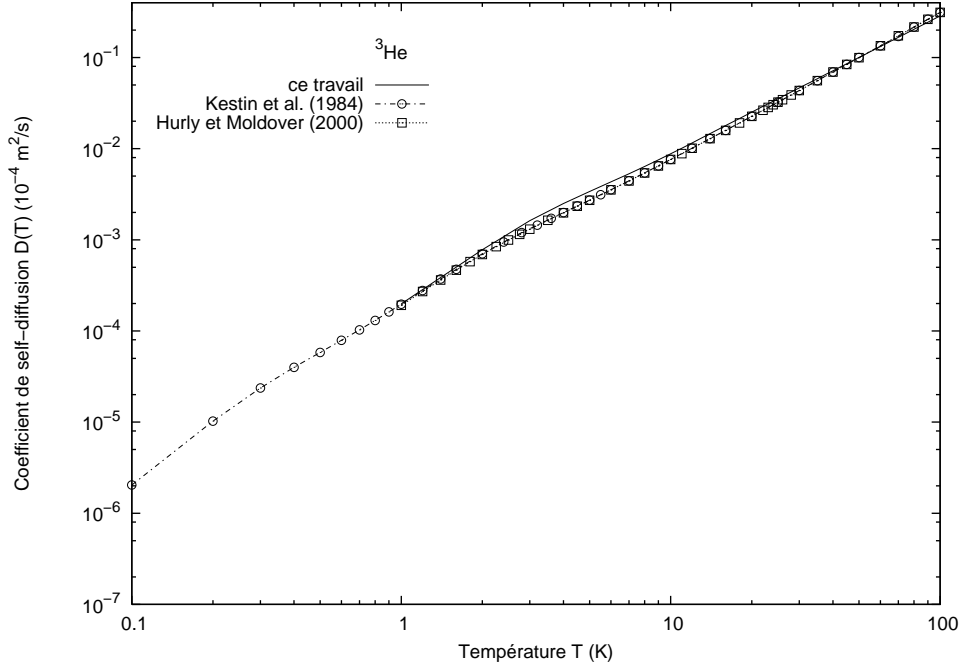


FIG. 3-11 – Variation du coefficient de self-diffusion  $D(T)$  avec la température pour l'isotope  $^3\text{He}$  avec effet de symétrie inclu.

Eq. (3.2)

$$\Omega^{(2,2)}(T) = \frac{1}{4(k_B T)^4} \int_0^\infty E^3 \sigma_V(E) \exp(-E/k_B T) dE, \quad (3.21)$$

et est donnée, à la température  $T$ , par [2]

$$\eta(T) = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{2\mu\pi k_B T}}{\Omega^{(2,2)}(T)}. \quad (3.22)$$

Dans la relation ci-dessus de  $\Omega^{(2,2)}$ , la grandeur  $\sigma_V(E) = \frac{2}{3}\sigma^{(2)}(E)$  est la section efficace effective dans la viscosité. D'après l'équation (3.3)

$$\sigma_V(E) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta) I(\theta) \sin \theta d\theta \quad (3.23)$$

qui conduit à

$$\sigma_V(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)} \sin^2(\eta_{l+2} + \eta_l) \quad (3.24)$$

après remplacement de  $I(\theta) = |f_k(\theta)|^2$ .

D'un autre côté, en théorie cinétique des gaz [2], la connaissance du coefficient de viscosité  $\eta$  permet de déduire le coefficient de *conductivité thermique*  $\lambda$ . Celui-ci est relié à  $\eta(T)$  par la formule

$$\lambda(T) = \frac{5}{4} \frac{C_v}{\mu} \eta(T) \quad (3.25)$$

où  $C_v$  est la chaleur spécifique par atome supposée, en général, égale à  $3k_B/2$  pour des gaz monoatomiques [2]. Si on désigne par  $m$  la masse molaire de l'espèce chimique formant le gaz considéré, il vient

$$\lambda(T) = \frac{15}{4} \frac{R}{m} \eta(T), \quad (3.26)$$

avec  $R \simeq 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  étant la constante molaire des gaz.

### 3.3.1 Hautes températures

Dans ce domaine de température, pris ici compris entre  $200 \leq T \leq 3000 \text{ K}$ , les effets quantiques, qui surgissent plutôt aux basses températures, peuvent être ignorés. Dans ce cas, nous avons utilisé les déphasages calculés dans le deuxième Chapitre pour déterminer la section efficace de viscosité  $\sigma_V(E)$  en terme de l'énergie  $E$ . La Figure 3-12 illustre les variations de  $\sigma_V$  avec  $E$  pour chacun des deux isotopes  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ . A ce niveau, il est facile de remarquer que l'effet isotopique est important dans l'intervalle  $E \sim 10^{-6} - 10^{-5} \text{ u.a.}$

Par ailleurs, nos résultats des coefficients de viscosité  $\eta(T)$  et de conductivité thermique  $\lambda(T)$  sont présentés et comparés avec quelques valeurs publiées dans les Tableaux 3.5 et 3.6 pour le cas d'un gaz  $^4\text{He}$  et dans les Tableaux 3.7 et 3.8 pour le cas  $^3\text{He}$ , respectivement. L'accord de nos valeurs avec les données de Hurly et Moldover [26], Kestin *et al.* [34] et Bich, Millat et Vogel [39] est généralement bon. Aussi, les Figures. 3-13 et 3-14 montrent ces variations en fonction de la température  $T$ .

Nous avons en outre exploité nos données des coefficients de viscosité  $\eta$  et de conductivité thermique  $\lambda$  pour déterminer leur loi de variation avec la température  $T$ . Nous avons à cet effet utilisé les fonctions

$$\eta(T) \sim AT^\zeta \exp(-\xi/T) \quad (3.27)$$

$$\lambda(T) \sim BT^\zeta \exp(-\xi/T) \quad (3.28)$$

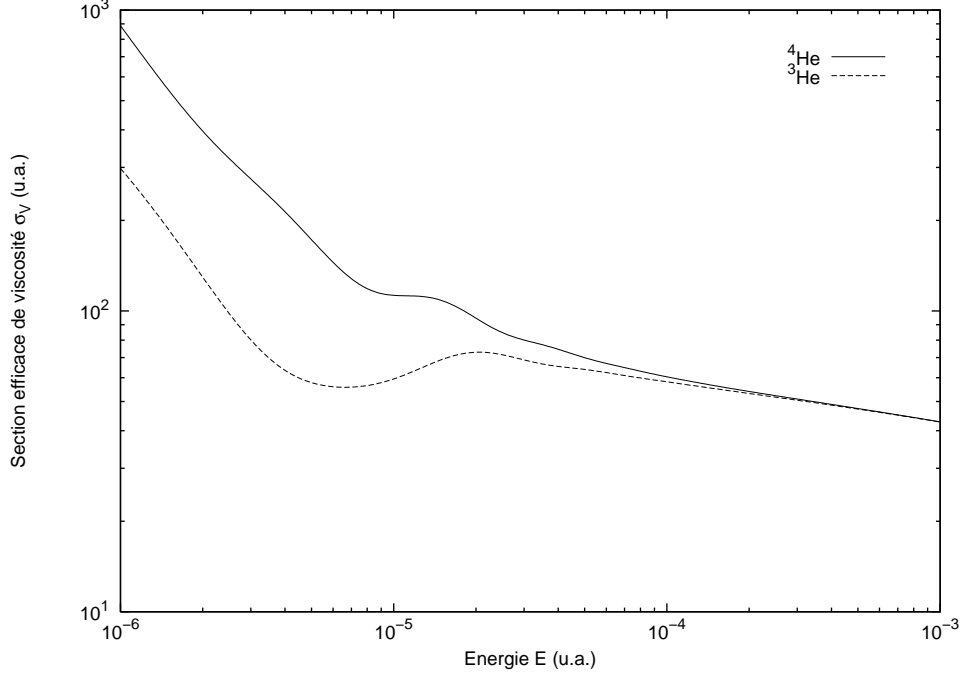


FIG. 3-12 – Sections efficaces effectives dans la viscosité d'un gaz  ${}^4\text{He}$  et  ${}^3\text{He}$  dans le domaine des hautes températures.

pour lisser nos valeurs de  $\eta$  et  $\lambda$  dans le domaine de température compris entre 200 K et 3000 K. Si  $\eta$  est en  $\mu\text{Pa s}$ ,  $\lambda$  en  $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$  et  $T$  en K, l'algorithme que nous avons utilisé génère les paramètres constants  $A = 0.230 \pm 0.006$ ,  $\zeta = 0.763 \pm 0.003$ ,  $\xi = -30.646 \pm 2.902$  et  $B = 1.788 \pm 0.043$  pour un gaz  ${}^4\text{He}$  et  $A = 0.198 \pm 0.005$ ,  $\zeta = 0.764 \pm 0.003$ ,  $\xi = -31.155 \pm 2.986$  et  $B = 2.049 \pm 0.051$  pour un gaz  ${}^3\text{He}$ . Nous représentons pour plus de précision sur Figs. 3-15 et 3-16 la qualité du lissage de nos données de  $\eta$  et  $\lambda$ .

### 3.3.2 Basses températures

Dans ce domaine de température, les effets quantiques dus à l'identité des atomes en collision sont importants. Il est donc commode d'inclure les effets de symétrie et de spin.

De la même manière que précédemment, la section efficace de viscosité symétrisée  $\sigma_V$  est déduite de l'intégrale

$$\sigma_V^{(S,A)}(E) = \pi \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta) |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (3.29)$$

Température $T$ (K)	$\eta$ ( $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ )		
	Ce travail	Réf. [26]	Réf. [39]
200	14.997	15.173	15.14
300	19.795	19.911	19.92
400	24.123	24.272	24.27
500	28.174	28.344	28.32
600	32.024	32.211	32.17
700	35.720	35.922	35.86
800	39.292	39.506	39.42
900	42.761	42.986	42.87
1000	46.144	46.378	46.23
1200	52.695	52.946	52.74
1400	59.013	59.280	59.01
1600	65.146	65.427	65.10
1800	71.125	71.421	71.03
2000	76.975	77.286	76.84
2500	91.140	91.499	90.94
3000	104.788	105.216	104.6

TAB. 3.5 – Coefficient de viscosité du  $^4\text{He}$ .

Température $T$ (K)	$\lambda$ ( $\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )		
	Ce travail	Réf. [26]	Réf. [39]
200	116.829	118.474	118.2
300	154.198	155.863	155.7
400	187.919	189.889	189.6
500	219.468	221.707	221.3
600	249.459	251.926	251.3
700	278.250	280.913	280.1
800	306.076	308.912	307.9
900	333.103	336.095	334.9
1000	359.454	362.590	361.1
1200	410.482	413.878	411.9
1400	459.702	463.334	460.8
1600	507.475	511.329	508.3
1800	554.052	558.122	554.5
2000	599.618	603.905	599.9
2500	709.958	714.835	709.8
3000	816.271	821.876	816.0

TAB. 3.6 – Coefficient de conductivité thermique du  $^4\text{He}$ .

Température $T$ (K)	$\eta$ ( $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ )	
	Ce travail	Réf. [26]
200	13.026	13.148
300	17.188	17.296
400	20.944	21.073
500	24.459	24.606
600	27.801	27.962
700	31.008	31.183
800	34.109	34.294
900	37.120	37.314
1000	40.057	40.259
1200	45.743	45.959
1400	51.228	51.457
1600	56.553	56.793
1800	61.745	61.996
2000	66.825	67.087
2500	79.134	79.424
3000	91.005	91.331

TAB. 3.7 – Coefficient de viscosité du  $^3\text{He}$ .

Température $T$ (K)	$\lambda$ ( $\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	
	Ce travail	Réf. [26]
200	134.669	136.581
300	177.691	179.691
400	216.523	218.804
500	252.858	255.451
600	287.402	290.258
700	320.565	323.649
800	352.618	355.903
900	383.751	387.217
1000	414.106	417.739
1200	472.891	476.824
1400	529.597	533.800
1600	584.641	589.092
1800	638.315	643.000
2000	690.835	695.745
2500	818.075	823.544
3000	940.800	946.864

TAB. 3.8 – Coefficient de conductivité thermique du  $^3\text{He}$ .

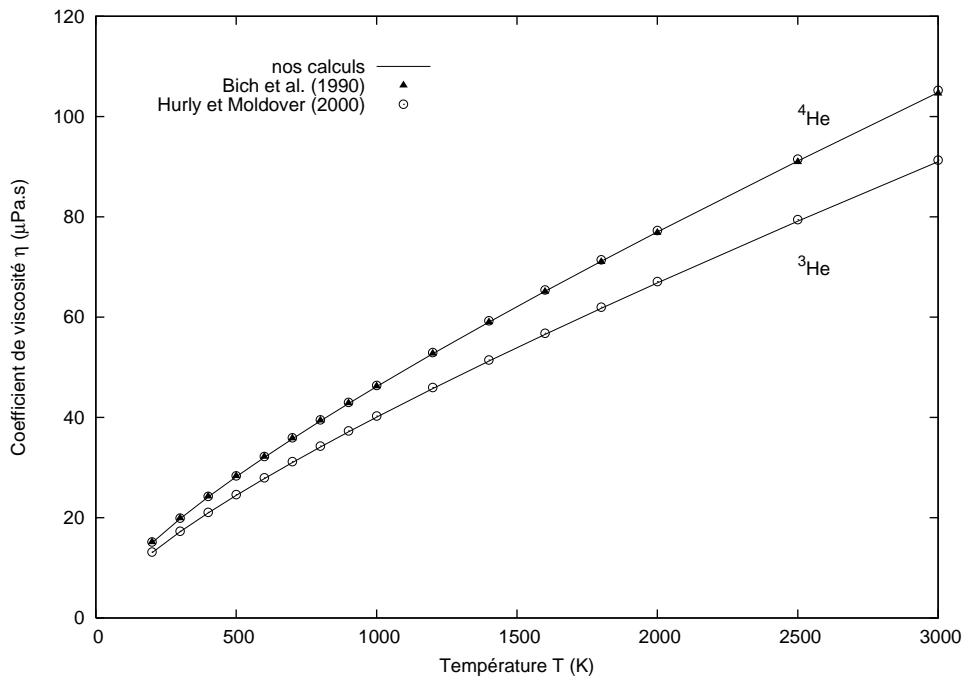


FIG. 3-13 – Coefficients de viscosité d'un gaz  $^4\text{He}$  ou  $^3\text{He}$  à haute température.

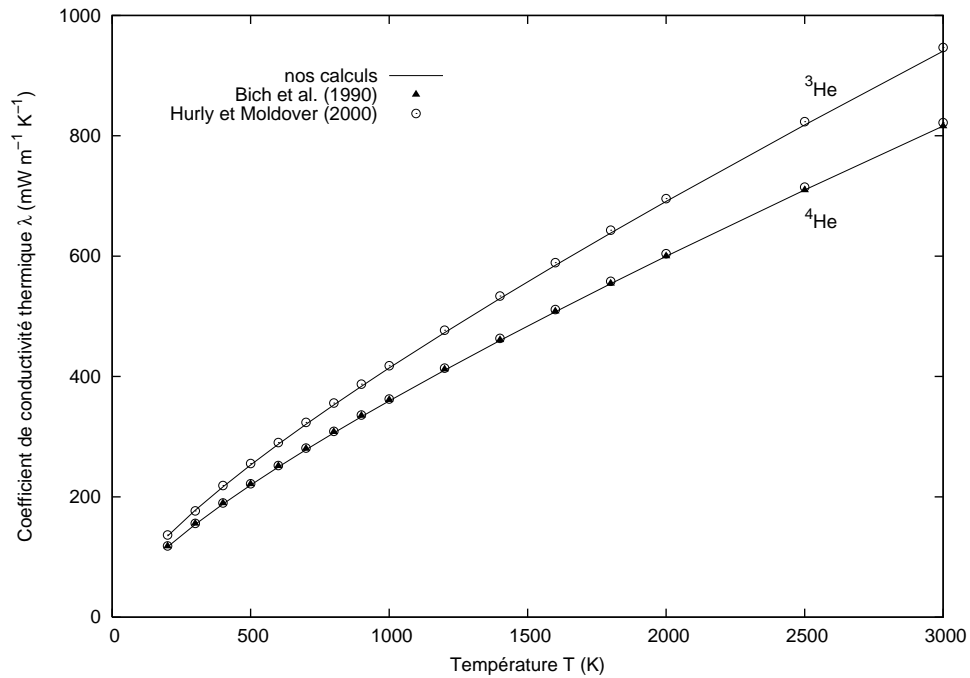


FIG. 3-14 – Coefficients de conductivité thermique d'un gaz  $^4\text{He}$  ou  $^3\text{He}$  à haute température.



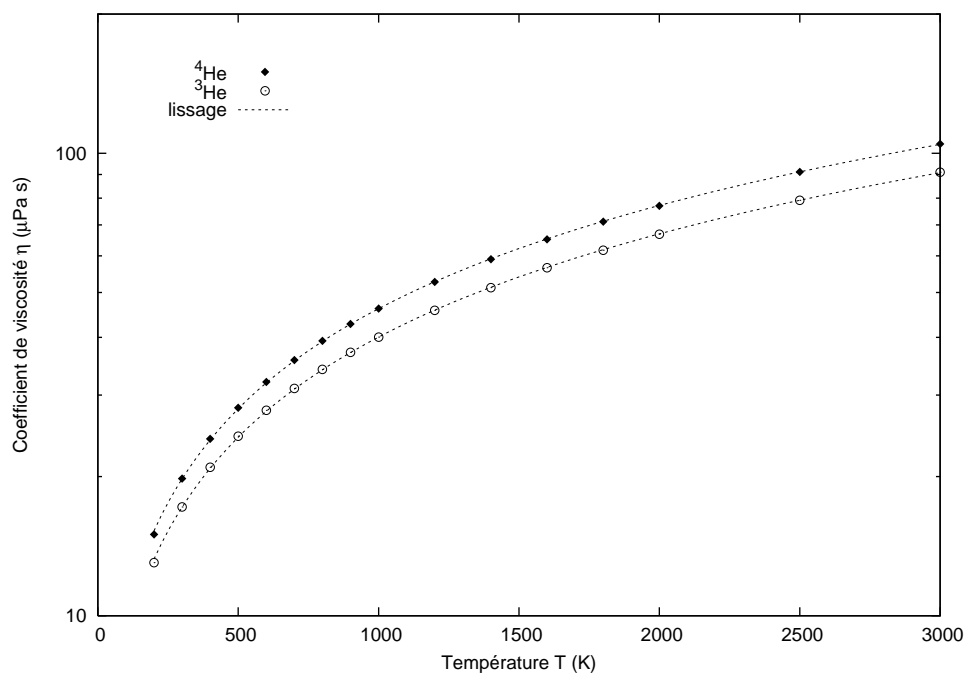


FIG. 3-15 – Lissage des données du coefficient de viscosité dans le domaine des hautes températures.

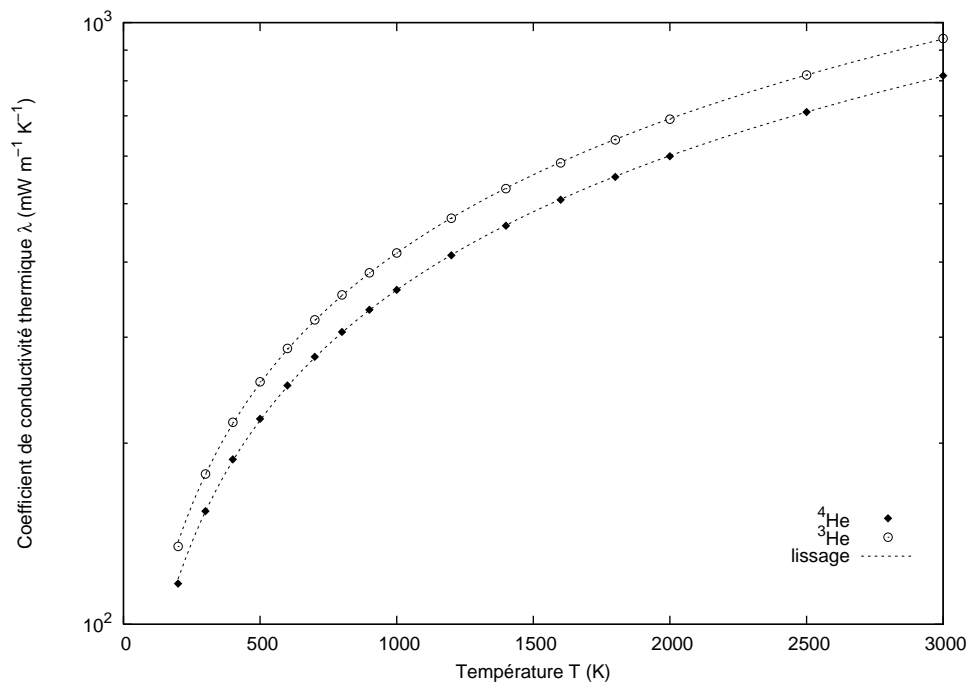


FIG. 3-16 – Lissage des données du coefficient de conductivité thermique dans le domaine des hautes températures.

Les calculs nous font aboutir à la section efficace de viscosité moyenne

$$\sigma_V = \omega_1 \sigma_V^{(S)} + \omega_2 \sigma_V^{(A)} \quad (3.30)$$

avec  $\omega_1 = (s+1)/(2s+1)$  et  $\omega_2 = s/(2s+1)$  dans le cas  ${}^4\text{He}(s=0)$  et  $\omega_1 = s/(2s+1)$  et  $\omega_2 = (s+1)/(2s+1)$  dans le cas  ${}^3\text{He}(s=1/2)$ . Il vient

$$\sigma_V(E) = \begin{cases} \sigma_V^{(S)} & \text{pour } {}^4\text{He} \\ \frac{1}{4}\sigma_V^{(S)} + \frac{3}{4}\sigma_V^{(A)} & \text{pour } {}^3\text{He}. \end{cases} \quad (3.31)$$

Les sections efficaces de viscosité, symétrique ( $S$ ) et antisymétrique ( $A$ ), sont

$$\sigma_V^{(S)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pair}} \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)} \sin^2(\eta_{l+2} + \eta_l) \quad (3.32)$$

$$\sigma_V^{(A)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impair}} \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)} \sin^2(\eta_{l+2} + \eta_l) \quad (3.33)$$

Ces deux relations sont obtenues en substituant dans Eq. (3.29) l'amplitude de diffusion  $f_k(\theta)$  par sa forme symétrisée.

Les déphasages  $\eta_l$  permettent donc d'évaluer les sections efficaces ci-dessus. Nous présentons sur Figs. 3-17 et 3-18 les courbes montrant les variations avec l'énergie des différentes sections efficaces de viscosité, à savoir symétriques, antisymétriques et pondérées, dans le domaine d'énergie compris entre  $E = 10^{-7}$  et  $E = 10^{-3}$  u.a. Ces courbes sont similaires aux formes déjà obtenues pour  ${}^3\text{He}$  par De Boer et Cohen [37] et montrent que les effets de symétrie disparaissent pratiquement aux énergies  $E \gtrsim 2.5 \times 10^{-4}$  u.a., ce qui représente une température d'environ 80 K.

Par ailleurs, les valeurs numériques des coefficients de viscosité  $\eta$  et de conductivité thermique  $\lambda$  sont listées dans les Tableaux 3.9 et 3.10 pour  ${}^4\text{He}$  et dans les Tableaux 3.11 et 3.12 pour  ${}^3\text{He}$ . Il est facile de remarquer que nos résultats à basses températures sont en bon accord avec les valeurs obtenues par Hurly et Moldover [26], Kestin *et al.* [34] et Bich, Millat et Vogel [39]. Nous représentons aussi sur Figs. 3-19 et 3-20 ces coefficients  $\eta(T)$  et  $\lambda(T)$  dans le domaine de température  $0 \leq T \leq 100$  K.

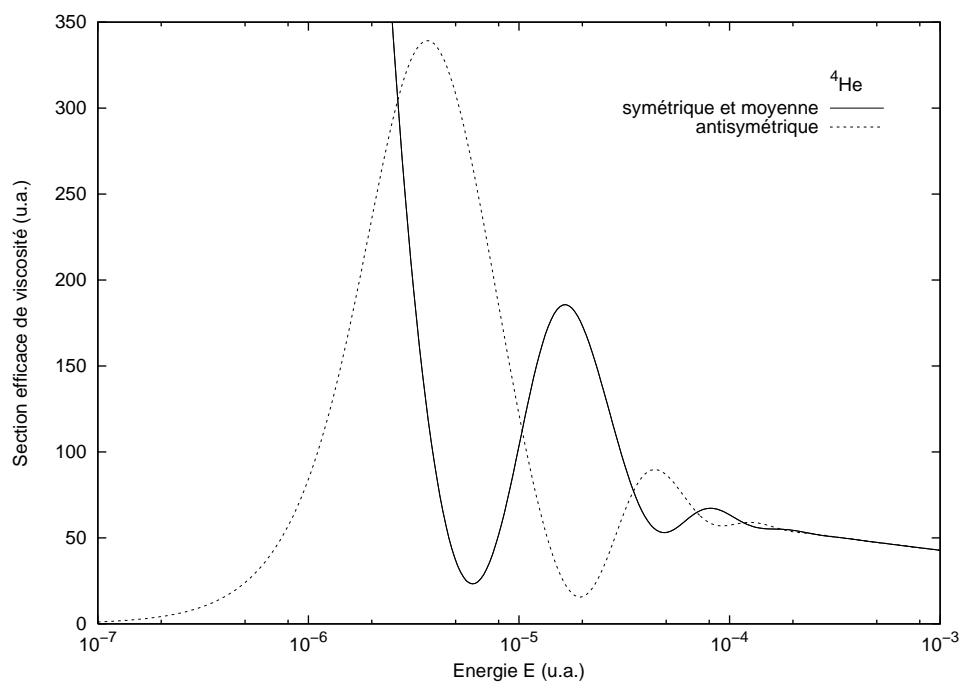


FIG. 3-17 – Section efficace de viscosité à basse température de  $^4\text{He}$ .

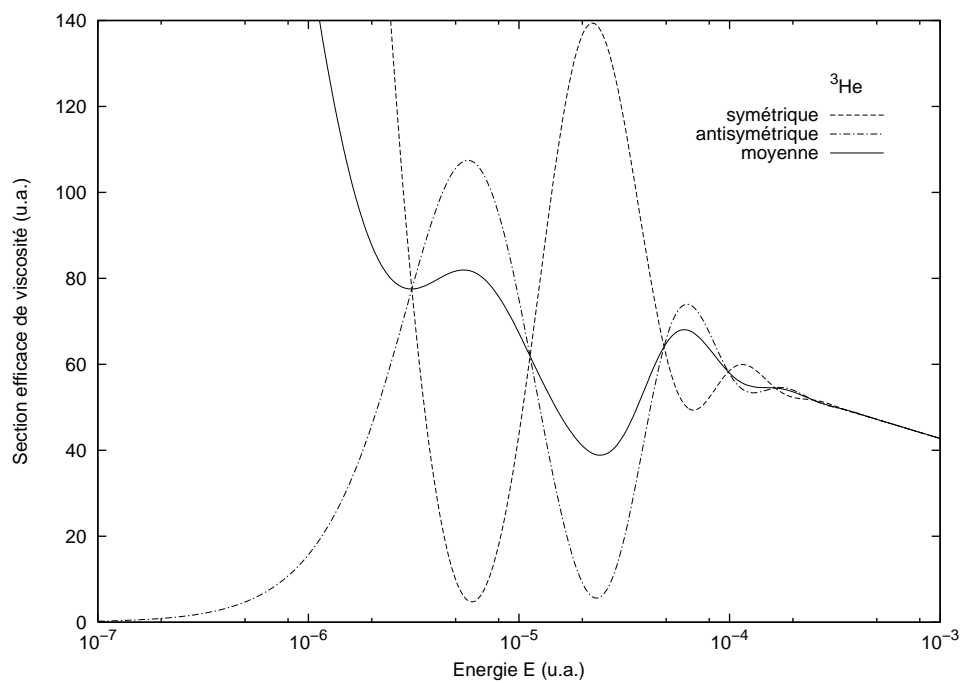


FIG. 3-18 – Section efficace de viscosité à basse température de  $^3\text{He}$ .

Température $T$ (K)	$\eta$ ( $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ )			
	Ce travail	Réf. [26]	Réf. [34]	Réf. [39]
1	0.409	0.327	0.330	—
5	1.230	1.222	1.227	1.224
10	2.100	2.102	2.105	2.097
15	2.760	—	—	—
20	3.330	3.356	3.355	3.344
25	3.860	3.884	3.883	3.872
30	4.340	4.373	4.372	4.360
35	4.790	4.833	4.830	4.818
40	5.230	5.269	5.264	5.252
45	5.640	5.686	5.679	5.666
50	6.040	6.087	6.079	6.066
55	6.420	—	—	—
60	6.800	6.851	6.846	6.832
65	7.160	—	—	—
70	7.510	7.572	7.571	7.556
75	7.860	—	—	—
80	8.200	8.260	8.256	8.240
85	8.540	—	—	—
90	8.880	8.920	8.911	8.894
95	9.220	—	—	—
100	9.560	9.558	9.548	9.548

TABLE 3.9 – Coefficient de viscosité du  $^4\text{He}$ .

Température $T$ (K)	$\lambda$ (mW · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )			
	Ce travail	Réf. [26]	Réf. [34]	Réf. [39]
1	3.187	2.624	2.637	—
5	9.580	9.537	9.565	9.537
10	16.320	16.440	16.448	16.38
15	21.481	—	—	—
20	25.970	26.270	26.244	26.15
25	30.036	30.410	30.379	30.28
30	33.805	34.240	34.201	34.11
35	37.349	37.840	37.786	37.69
40	40.716	41.260	41.182	41.07
45	43.937	44.530	44.425	44.32
50	47.036	47.670	47.555	47.440
55	50.030	—	—	—
60	52.936	53.650	53.554	53.43
65	55.764	—	—	—
70	58.527	59.290	59.226	59.10
75	61.238	—	—	—
80	63.909	64.680	64.578	64.578
85	66.556	—	—	—
90	69.194	69.846	69.696	69.55
95	71.839	—	—	—
100	74.507	74.833	74.673	74.53

TAB. 3.10 – Coefficient de conductivité thermique du <sup>4</sup>He.

Température $T$ (K)	$\eta$ ( $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ )		
	Ce travail	Réf. [26]	Réf. [34]
1	0.497	0.556	0.571
5	1.320	1.355	1.351
10	1.910	1.931	1.930
15	2.460	—	—
20	2.950	2.974	2.971
25	3.390	3.423	3.419
30	3.810	3.841	3.837
35	4.200	4.235	4.231
40	4.570	4.610	4.605
45	4.930	4.969	4.936
50	5.270	5.314	5.309
55	5.600	—	—
60	5.920	5.973	5.968
65	6.240	—	—
70	6.540	6.596	6.591
75	6.840	—	—
80	7.140	7.190	7.184
85	7.430	—	—
90	7.730	7.762	7.752
95	8.020	—	—
100	8.320	8.313	8.304

TAB. 3.11 – Coefficient de viscosité du  $^3\text{He}$ .

Température $T$ (K)	$\lambda$ (mW · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )		
	Ce travail	Réf. [26]	Réf. [34]
1	5.139	5.756	5.904
5	13.693	14.249	14.138
10	19.791	20.102	20.055
15	25.452	—	—
20	30.492	30.923	30.862
25	35.093	35.593	35.514
30	39.374	39.939	39.844
35	43.411	44.033	43.934
40	47.251	47.928	47.818
45	50.931	51.658	51.838
50	54.476	55.249	55.128
55	57.904	—	—
60	61.232	62.088	61.960
65	64.473	—	—
70	67.642	68.559	68.423
75	70.753	—	—
80	73.819	74.735	74.575
85	76.858	—	—
90	79.888	80.667	80.472
95	82.926	—	—
100	85.993	86.394	86.191

TAB. 3.12 – Coefficient de conductivité thermique du <sup>3</sup>He.

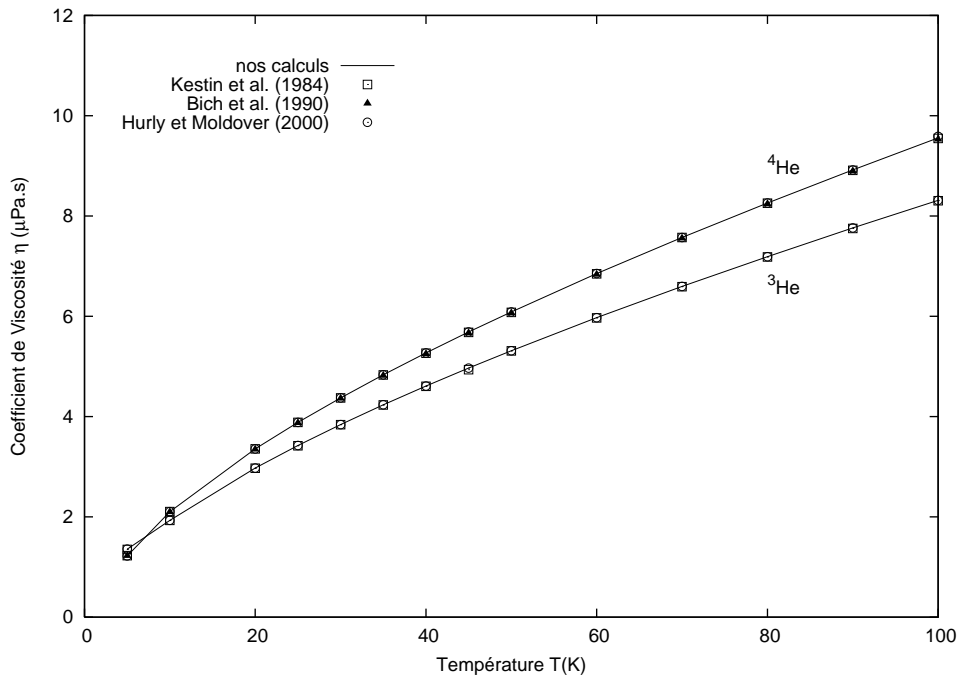


FIG. 3-19 – Coefficients de viscosité de  $^4\text{He}$  ou  $^3\text{He}$  à basse température.

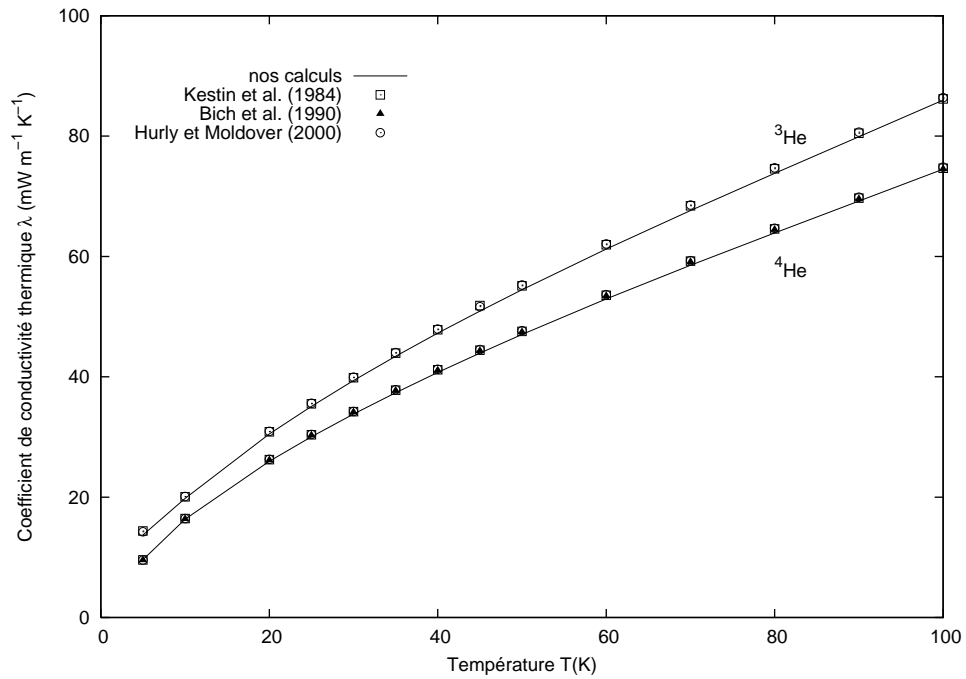


FIG. 3-20 – Coefficients de conductivité thermique de  $^4\text{He}$  ou  $^3\text{He}$  à basse température.



# Annexe A

## Equation de Boltzmann

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

Les propriétés d'un gaz dilué sont complètement décrites par la *fonction de distribution*  $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  dans l'espace de phase des coordonnées et des vitesses. Pour un mélange de gaz monoatomique se trouvant dans un état hors équilibre, où chaque atome de l' $i$ ème espèce est objet d'une force externe  $\mathbf{F}_i$ , le nombre total d'atomes  $dn_i$  dans le volume élémentaire  $d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i$  est par définition

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

De plus, si nous supposons que seules les collisions binaires peuvent avoir lieu dans le gaz, la fonction de distribution  $f_i(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$  est, selon le théorème de Liouville [2], solution de l'équation intégral-différentielle

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

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

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

Les fonctions de distribution après collision sont dénotées  $f'_i(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$ . Les intégrales qui apparaissent dans le membre de droite de l'équation (A.2) portent le nom d'*intégrales de collision*.

Cette équation (A.2) constitue la base de discussion des propriétés de transport des gaz dilués. Plus de discussions détaillées et élaborées de cette équation sont exposées dans des livres spécialisés, tels que dans les deux Références [2] et [30].

# Annexe B

## Section efficace de diffusion avec symétrie

La section efficace de diffusion symétrisée est donnée par l'intégrale

$$\sigma_D^{(S,A)}(E) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) I^{(S,A)}(\theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{B.1})$$

où, d'après (1.66),

$$I^{(S,A)}(\theta) = \frac{1}{2} |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2. \quad (\text{B.2})$$

Sachant la propriété des fonctions de Legendre  $P_l[\cos(\pi - \theta)] = (-1)^l P_l(\cos \theta)$ , les expressions des amplitudes de diffusion s'écrivent

$$f_k(\theta) = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - e^{2i\eta_l}) P_l(\cos \theta) \quad (\text{B.3})$$

$$f_k(\pi - \theta) = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - e^{2i\eta_l}) (-1)^l P_l(\cos \theta). \quad (\text{B.4})$$

La substitution de ces deux relations (B.3) et (B.4) dans (B.1) conduit aisément à l'égalité

$$\sigma_D^{(S,A)}(E) = \pi \int_0^\pi \left| \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - e^{2i\eta_l}) [1 \pm (-1)^l] P_l(\cos \theta) \right|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{B.5})$$

qui se transforme comme

$$\begin{aligned} \sigma_D^{(S,A)}(E) &= \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) \left[1 \pm (-1)^l\right] \left[1 \pm (-1)^{l'}\right] e^{i(\eta_l - \eta_{l'})} \sin \eta_l \sin \eta_{l'} \\ &\quad \times \int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_{l'}^*(\cos \theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta. \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

En utilisant maintenant les propriétés des polynômes de Legendre [6]

$$\int_0^\pi P_{l'}(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \quad (\text{B.7})$$

$$(\cos \theta) \cdot P_l(\cos \theta) = \frac{l+1}{2l+1} P_{l+1}(\cos \theta) + \frac{l}{2l+1} P_{l-1}(\cos \theta), \quad (\text{B.8})$$

on aboutit à

$$\sigma_D^{(S,A)}(E) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[1 \pm (-1)^l\right]^2 \sin^2 \eta_l. \quad (\text{B.9})$$

Il ressort de cette équation que pour les états symétriques ( $S$ ), le signe  $+$  est utilisé et seuls les  $l$  pairs contribuent

$$\sigma_D^{(S)}(E) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pairs}} (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (\text{B.10})$$

Si, par contre, les états sont antisymétriques ( $A$ ), le signe  $-$  est utilisé et seuls les  $l$  impairs contribuent

$$\sigma_D^{(A)}(E) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impairs}} (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (\text{B.11})$$

Ceci montre que les sections efficaces effectives dans la diffusion sont tout simplement égales aux sections efficaces élastiques ( $S$ ) et ( $A$ ) données par Eqs. (1.67) et (1.68)

$$\sigma_D^{(S,A)} \equiv \sigma_{\text{el}}^{(S,A)}. \quad (\text{B.12})$$

# Conclusion

Notre travail a porté sur l'étude quantique des collisions atomiques où a été développé le cas de la collision de deux atomes d'hélium. Après un bref exposé de la théorie quantique des collisions, nous avons, dans une première étape, construit la courbe d'énergie potentielle le long de laquelle deux atomes fondamentaux d'hélium s'approchent. Ce potentiel a été utilisé pour résoudre numériquement l'équation d'onde radiale et, par suite, déterminer numériquement, pour toute énergie  $E$  et tout moment cinétique orbital  $l$ , les déphasages. Nous avons en particulier évalué la qualité du potentiel He-He construit en calculant les seconds coefficients du viriel classiques. Les résultats que nous avons obtenus de ces coefficients ont montré leur bon accord, principalement à hautes températures, avec les valeurs déjà publiées.

Dans une seconde étape, nous avons utilisé ces déphasages pour déterminer quantiquement les coefficients de transport, des gaz dilués formés de  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ , par la méthode de Chapman-Enskog. Nos calculs ont été élargis pour inclure les effets du spin et de symétrie. L'accord avec des résultats obtenus de la littérature est démontré.

# Bibliographie

- [1] S. Chapman and T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1952)
- [2] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (Wiley and Son, Inc., New York, 1964)
- [3] B.H. Bransden and C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, (Longman, London, 1983)
- [4] N.F. Mott and H.S.W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, (Oxford University Press, Oxford, 1965)
- [5] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory*, (Pergamon Press, Oxford, 1981)
- [6] M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Publications, Inc., New York, 1972)
- [7] D. Blokhintsev, *Principes de mécanique quantique*, (traduction française, Edition Mir, Moscou, 1981)
- [8] M.J. Jamieson, G.W.F. Drake, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **51**, 3358 (1995)
- [9] P.S. Krstić and D.R. Schultz, *At. Plasma-Matter. Interaction Data Fusion* **8**, 1 (1998); *J. Phys. B* **32**, 3485 (1999); *Phys. Rev. A* **60**, 2118 (1998)
- [10] M.R. Flannery, in *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook*, Ed. G.W.F. Drake, (AIP Press, Woodbury, New York, 1996)
- [11] H. Margenau and W.W. Walson, *Rev. Mod. Phys.* **8**, 22 (1936)
- [12] J. Komasa, *J. Chem. Phys.* **110**, 7909 (1999)

- [13] T. van Mourik and T.H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **111**, 9248 (1999)
- [14] Z.-C. Yan, J.F. Babb, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **54**, 2824 (1996)
- [15] D.J. Margoliash and W.J.L. Meath, *J. Chem. Phys.* **66**, 1426 (1978)
- [16] M. Rérat, M. Caffarel, and C. Pouchan, *Phys. Rev. A* **48**, 161 (1993)
- [17] D.M. Bishop and J. Pipin, *Int. J. Quantum Chem.* **45**, 349 (1993)
- [18] M.K. Chen, *J. Phys. B* **28**, 4189 (1995)
- [19] M.K. Chen and K.T. Chung, *Phys. Rev. A* **35**, 1439 (1996)
- [20] A.R. Janzen and R.A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **107**, 914 (1997)
- [21] J.B. Anderson, C.-A. Traynor, and B.M. Boyhossian, *J. Chem. Phys.* **99**, 345 (1993)
- [22] K.T. Tang, J.P. Tonnies, and C.L. Yiu, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1546 (1995)
- [23] H.L. Williams, T. Korona, R. Bukowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 431 (1996)
- [24] T. Korona, H.L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **106**, 5109 (1997)
- [25] U. Kleinekathöfer, K.T. Tang, J.P. Toennies, and C.L. Yiu, *J. Chem. Phys.* **107**, 9502 (1997)
- [26] J. Hurly and R. Moldover, *J. Res. Natl. Stand. Technol.* **105**, 667 (2000)
- [27] J.B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **115**, 4546 (2001)
- [28] T.J. Giese, M. Audette, and D.M. York, *J. Phys. Chem.* **119**, 2618 (2003)
- [29] B. Numerov, *Publ. Observ. Central Astrophys. Russ.* **2**, 188 (1933)
- [30] L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, (University of Texas Press, Austin, 1984)
- [31] B.E. Gammon, *Chem. Phys.* **64**, 2556 (1976)
- [32] G.S. Kell, G.E. McLaurin, and E. Whalley, *Chem. Phys.* **68**, 2199 (1978)
- [33] K.H. Berry, *Metrologia* **15**, 89 (1979)
- [34] J. Kestin, K. Knierim, E.A. Mason, B. Najafi, S.T. Ro, and M. Waldman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 229 (1984)

- [35] R.C. Kemp, W.R.G. Kemp, and L.M. Besley, *Metrologia* **23**, 61 (1986/1987)
- [36] J.F. Ogilvie and F.Y. Wang, *J. Mol. Struct.* **273**, 277 (1992)
- [37] J. De Boer and E.G.D. Cohen, *Physica* **XVII**, 993 (1951)
- [38] R. Meeks, T.J. Cheland, and K.E. Hutchinson, *J. Chem. Phys.* **100**, 3813 (1994)
- [39] E. Bich, J. Millat, and E. Vogel, *J. Chem. Phys.* **19**, 1289 (1990).