

ANNALES SCIENTIFIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND 2
Série Mathématiques

E. ILISCA

**Introduction à une formulation stochastique d'une
réaction magnétocatalytique**

Annales scientifiques de l'Université de Clermont-Ferrand 2, tome 69, série *Mathématiques*, n° 19 (1981), p. 201-205

http://www.numdam.org/item?id=ASCFM_1981__69_19_201_0

© Université de Clermont-Ferrand 2, 1981, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'Université de Clermont-Ferrand 2 » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

INTRODUCTION A UNE FORMULATION STOCHASTIQUE
D'UNE REACTION MAGNETOCATALYTIQUE

E. ILISCA

Laboratoire de Magnétisme des Surfaces

Université PARIS VII

RESUME

Après un bref rappel décrivant une expérience de conversion magnétique d'orthohydrogène en parahydrogène, on tente de situer les séparations entre variables lentes et rapides, classiques et quantiques. Quelques processus stochastiques sont alors envisagés dans l'espace des états du système repérés sur une base d'opérateurs.

I. LA CONVERSION MAGNETIQUE D'ORTHOHYDROGENE EN PARAHYDROGENE

1. Le principe de Pauli réalise dans la molécule d'hydrogène un couplage entre les états de rotation et les états nucléaires des protons, symbolisé par $l + i$: pair ($l = 0, 1, 2, 3 \dots, i = 0, 1$). Les transitions entre deux états consécutifs sont interdits.

La présence d'une impureté magnétique au voisinage d'une molécule brise cette symétrie et induit une transformation de l'état moléculaire dite conversion o-p.

2. Une expérience de conversion est réalisée par l'adsorption d'hydrogène gazeux (ou liquide) sur la surface d'un catalyseur solide préalablement "imprégné" de moments magnétiques.

3. L'influence électrostatique de la surface se manifeste principalement par l'intensité et la nature de l'adsorption, une "gêne" à la rotation due au couplage du moment quadrupolaire de la molécule avec les gradients de champ électrique de surface et par un blocage partiel des moments magnétiques du catalyseur du à l'interaction relativiste des moments d'orbite et de spin des impuretés.

4. L'influence magnétique de la surface se manifeste à travers les interactions dipolaires et d'échange entre les spins des impuretés et par l'application éventuelle d'un champ magnétique extérieur.

5. Le traitement théorique s'effectue par une séparation des variables entre lentes et rapides. L'évolution temporelle des variables rapides conduit à l'établissement d'un régime permanent. L'évolution des variables lentes permet la mesure expérimentale de ce régime.

II. SYSTEMES QUANTIQUES, OPERATEURS ET OBSERVABLES

1. Dans la plupart des situations expérimentales, les variables de position et d'impulsion peuvent être traitées classiquement. L'hydrogène joue le

rôle d'un réservoir d'énergie peu affecté par les transformations internes. Celles-ci sont pondérées par l'intermédiaire de fonctions de corrélation dans l'état d'équilibre thermodynamique.

2. Dans la conversion o-p, le système quantique est composé du produit de trois systèmes : les états de rotation moléculaire, de spin nucléaire des protons de H_2 , de spin électronique des impuretés du catalyseur, notés $\{L\}$, $\{I\}$ et $\{S\}$. Les problèmes d'orientation étant prédominants, il apparaît naturel d'utiliser des tenseurs sphériques irréductibles pour représenter les opérateurs du système. Ainsi tout opérateur se mettra sous la forme d'un produit tensoriel de trois opérateurs quantiques et d'un opérateur classique. Par exemple :

- l'hamiltonien de conversion :

$$\mathcal{H}_c \sim \left[\mathcal{T}^3 \times \left\{ \mathcal{L}^1 \times \mathcal{I}^1 \times S^1 \right\}^3 \right]^\circ$$

- l'hamiltonien dipolaire :

$$\mathcal{H}_d \sim \left[\mathcal{T}^2 \times \left\{ (L^1 + I^1) \times S^1 \right\}^2 \right]^\circ$$

3. Remarquons que chaque "site" du catalyseur constitué d'une configuration de charges électriques et de moments magnétiques peut être différent. Un système quantique sera alors défini par un ensemble de sites équivalents caractérisés par exemple par une distribution identique des axes de symétrie (normale à la surface, axe magnétocristallin, axes électriques, champ magnétique ...). Une observation macroscopique met en jeu une moyenne sur un ensemble de systèmes.

4. L'opérateur densité joue un rôle particulier, puisqu'il permet de représenter les états du système. On constitue alors une base d'opérateurs tensoriels irréductibles U_i , orthonormée ($\text{Tr } U_i U_j^\dagger = \delta_{ij}$) sur laquelle on développe l'opérateur densité :

$$\rho = \sum_i \rho_i U_i$$

La valeur des coefficients ρ_i du développement s'interprète alors aisément : $\rho_i = \langle U_i^\dagger \rangle = \text{Tr } \rho U_i^\dagger$. Ainsi l'information quantique et opératorielle est donnée par un ensemble d'opérateurs de base U_i tandis que l'information statistique est portée par l'ensemble des valeurs moyennes ρ_i . En général ce développement se trouve simplifié par la considération des symétries du système, et les observables s'expriment à partir d'un nombre limité d' U_i .

5. Un état pur, en mécanique quantique, correspond à un point extrême dans l'espace des états constitué de tous les agrégats statistiques possibles. Inversement l'espace des états correspond au plus petit domaine convexe qui contient tous les états purs (définis par $\rho^2 = \rho$ ou $\text{Tr } \rho^2 = 1$). Le paramétrage d'un état pur peut être compliqué et la donnée d'une direction dans l'espace est notoirement insuffisante. D'un point de vue stochastique l'ensemble des états purs constitue la frontière de l'espace des états et son caractère absorbant (ou non) va être déterminant, dans la recherche des états stationnaires.

III. INTRODUCTION DE PROCESSUS STOCHASTIQUES

1. L'évolution temporelle de l'opérateur densité en mécanique quantique, reste déterministe :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = i\hbar^{-1} [\mathcal{H}, \rho]$$

Cependant une expérience physique ne mesure qu'un nombre limité de variables et il est parfois nécessaire de représenter un certain nombre de grandeurs physiques par des variables aléatoires. La solution de l'équation d'évolution donne alors les autres grandeurs comme fonctions de ces variables aléatoires.

2. A température ambiante, le temps de séjour d'une molécule reste très inférieur à l'intervalle de temps séparant deux arrivées consécutives. Le nombre de molécules frappant la surface par unité de temps au voisinage d'un site peut alors être représenté par un processus de Poisson. A température plus basse ou pression plus élevée, l'hydrogène forme une couche adsorbée à la surface du catalyseur et les fonctions de corrélation des variables d'espace pourront être calculées à partir de modèles de diffusion à deux dimensions, avec un échange plus lent avec la phase gazeuse. A plus basse température encore les molécules sautent de site en site ...

3. Quand l'échange entre la phase adsorbée et la phase homogène est rapide, l'équipartition des états de rotation correspond à une distribution d'équilibre dans le gaz mais de non équilibre à la surface. Il s'ensuivra que les moments quadripolaires de rotation s'expriment comme des variables aléatoires dont la densité de probabilité est uniforme sur certains intervalles. On calculera alors la réponse des systèmes {S} et {I} à cette excitation aléatoire (Peuso-Poisson à noyau uniforme). Quand l'échange est

plus lent la distribution de ces moments n'est plus uniforme mais relaxe vers une distribution canonique via les collisions intermoléculaires de réorientation.

4. Quand les moments magnétiques des impuretés sont très fortement couplés à leur réseau thermique (processus gaussien, par exemple), ce sont les moments moléculaires des systèmes {L} et {I} qui se polarisent au contact des champs fluctuants électriques et magnétiques du catalyseur.