

Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité Physique

Pascal HONVAULT

Laboratoire de Physique des Atomes, Lasers, Molécules et Surfaces
UMR 6627 CNRS/Université de Rennes 1
Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex
www.palms.univ-rennes1.fr

Soutenue le lundi 25 octobre 2004
à l'université de Rennes 1

Rapporteurs

Millard H. ALEXANDER (Maryland)
Robin CÔTÉ (Connecticut)
Jean-Claude RAYEZ (Bordeaux)

Membres du Jury

Millard H. ALEXANDER (Maryland)
Alberto BESWICK (Toulouse)
Jean-Michel LAUNAY (Rennes)
Jean-Claude RAYEZ (Bordeaux)
Octavio RONCERO (Madrid)

DOSSIER DE SYNTHESE

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Pascal HONVAULT

Laboratoire de Physique des Atomes, Lasers, Molécules et Surfaces
UMR 6627 CNRS/Université de Rennes 1
Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex

Spécialité Physique

SOMMAIRE

1	INTRODUCTION	5
1.1	Collisions réactives	5
1.2	Collisions inélastiques atome-atome	8
1.3	Collisions atomiques et moléculaires à ultra-basse énergie	8
1.4	Recombinaison des ions multichargés par échange de charge	11
2	COLLISIONS REACTIVES	13
2.1	Introduction	13
2.2	Surfaces d'énergie potentielle	13
2.3	Théorie	14
2.4	Codes et supercalculateurs	16
2.5	Réactions directes	16
2.5.1	$F + H_2 \rightarrow HF + H$	16
2.5.2	$F + D_2 \rightarrow DF + D$	18
2.6	Réactions indirectes	21
2.6.1	$N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$	22
2.6.2	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$	28
2.6.3	$C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$	31
2.6.4	$S(^1D) + H_2 \rightarrow SH + H$	34
2.6.5	Réactions d'insertion et caractère statistique	35
2.6.6	Chaos quantique	39
3	COLLISIONS INELASTIQUES ATOME-ATOME	41
3.1	Relaxation spin-orbite de l'aluminium avec l'argon	41
3.2	Relaxation spin-orbite du carbone et du silicium avec l'hélium	41
3.2.1	Courbes d'énergie potentielle	41
3.2.2	Sections efficaces et taux de transition	41
4	COLLISIONS A ULTRA-BASSE ENERGIE	43
4.1	Théorie	43
4.1.1	Adaptation aux énergies de collision ultra-basses	43
4.1.2	Lois de Wigner	44
4.1.3	Longueur de diffusion	45
4.2	$Na + Na_2$	46
4.3	$K + K_2$	50
4.4	$Li + Li_2$	51
4.5	$C(^3P) + He, O(^3P) + He$ et $Si(^3P) + He$	51
5	RECOMBINAISON DES IONS MULTICHARGES PAR ECHANGE DE CHARGE	55
5.1	Introduction	55
5.2	Structure moléculaire	55
5.3	Dynamique	56
5.4	Applications astrophysiques	56
5.5	Applications aux plasmas de fusion	58

6	CONCLUSION ET PROJET	61
6.1	Collisions inélastiques et réactives	61
6.2	Recombinaison des ions multichargés par échange de charge	64
6.3	Collisions moléculaires à ultra-basse énergie	64
7	REMERCIEMENTS	67
8	REFERENCES	69
9	ANNEXE	83

1 INTRODUCTION

Depuis septembre 1996, je suis membre permanent de l'équipe de Simulation des Interactions entre Molécules, Photons et Atomes (SIMPA) dirigée par Jean-Michel Launay du laboratoire Photons, Atomes, Lasers, Molécules et Surfaces (PALMS, UMR CNRS 6627, dir. Guy Jézéquel). L'équipe s'intéresse à l'étude théorique et à la simulation numérique des processus élémentaires en Physique Atomique et Moléculaire. Ses préoccupations sont à la fois fondamentales (interaction entre atomes et champs électromagnétiques intenses, réarrangement chimique, ...) et appliquées (astrophysique, physique de l'atmosphère, chimie de combustion, ...).

Mes compétences portent sur la structure électronique des atomes et des molécules et surtout sur les collisions élastiques et inélastiques atome-atome, atome-molécule, et les collisions de réarrangement, dites aussi réactives.

Mon activité scientifique depuis la fin de ma thèse (période 1996-2003) peut se structurer en trois thèmes principaux de recherche :

- **Dynamique quantique des collisions inélastiques et réactives**
- **Processus atomiques et moléculaires à ultra-basse énergie**
- **Recombinaison des ions multichargés par échange de charge**

Tous les résultats ont été obtenus grâce à l'utilisation de moyens informatiques performants: depuis la thèse avec les ordinateurs de l'IN2P3 de Lyon 1, durant l'ATER avec ceux du centre de calcul de Saint-Etienne, et enfin depuis 7 ans à Rennes 1, avec les ordinateurs de l'équipe SIMPA (compatibles IBM Windows/Linux, serveurs Linux, stations de travail UNIX), du Pôle de Calcul Intensif de l'Ouest (serveurs SUN Enterprise, 56 processeurs) et aussi de l'IDRIS (CNRS-Orsay) avec le supercalculateur vectoriel NEC-SX5.

1.1 Collisions réactives

Voici plus de 70 ans que les chercheurs tentent de comprendre la dynamique des réactions chimiques. En 1929, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, London [1] présentait une formule semi-empirique pour l'énergie d'interaction entre les atomes en fonction des distances interatomiques (appelée encore surface d'énergie potentielle) pour le mouvement des noyaux impliqués dans la réaction chimique la plus simple $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. Le premier calcul de dynamique fut l'étude de trajectoire classique de $H + H_2$ sur la surface de London en 1936 [2], mais il faut attendre 1965 (les premiers ordinateurs naissaient ...) pour voir la première étude de dynamique en 3 dimensions par la méthode de trajectoire classique [3]. Grâce à des techniques expérimentales sans cesse en évolution, surtout depuis les années 50 avec les premières expériences de faisceaux moléculaires croisés [4], et à des progrès continus dans la théorie et la simulation (à la fois au niveau des surfaces d'énergie potentielle et au niveau de la dynamique sur ces surfaces), de nombreuses confrontations entre théorie et expérience ont pu avoir lieu et ont aidé et aident encore aujourd'hui à la compréhension des collisions entre atomes et molécules. Le premier système étudié $H + H_2$ et ses variantes isotopiques fait encore l'objet de nombreuses recherches aujourd'hui! [5, 6]. Puis après l'étude de $H + H_2$ suivirent $F + H_2$ et $Cl + H_2$ qui sont toujours d'actualité [7, 8, 9]. En 1986, le Prix Nobel de Chimie est attribué à trois des leaders de la dynamique réactionnelle pour leur contribution à la dynamique des processus chimiques élémentaires : Dudley R. Herschbach pour ses concepts de réactions directes et indirectes de 1966 [10]; Yuan T. Lee pour ses mesures très précises de sections efficaces différentielles de $F + H_2$, $F + D_2$ et $F + HD$ en 1985 [11]; John C. Polanyi pour ses "règles" de 1972 [12, 13], c'est-à-dire pour les liens entre les observables (distribution angulaire et énergie

finale de translation, rotation et vibration des produits) et les caractéristiques des surfaces d'énergie potentielle (ces règles sont toujours valables aujourd'hui). Citons enfin Ahmed H. Zewail qui a reçu le Prix Nobel de Chimie en 1999 pour avoir montré qu'il est possible, grâce à une technique laser ultrarapide, d'observer le mouvement des atomes d'une molécule au cours des réactions chimiques et de mesurer par exemple la durée de vie du complexe intermédiaire formé au cours d'une collision [14]. De nos jours, la mise en commun de techniques de faisceaux moléculaires croisés toujours plus pointues avec les techniques sophistiquées de détection (Laser Induced Fluorescence, CARS or REMPI spectroscopy, Rydberg tagging or VUV lasers) a amélioré considérablement l'étude de la réactivité chimique. On peut maintenant préparer les réactants dans des états bien définis et analyser les produits de la réaction à un angle de diffusion fixé pour une énergie de collision bien déterminée. Un article de revue très complet sur ces techniques expérimentales et leurs applications est paru récemment [15].

Les trois réactions prototypes $H + H_2$, $F + H_2$, $Cl + H_2$ font partie de la famille des réactions dites *directes* (la surface d'énergie potentielle mise en jeu ne présente pas de puits profond) où le mécanisme de collision est *l'arrachement* de B par A pour la réaction $A + BC$. L'étude de la dynamique de ces collisions directes est très avancée : nous pouvons comparer aujourd'hui en détail les résultats théoriques quantiques et expérimentaux et notamment les sections efficaces différentielles d'état à état (qui est l'observable la plus détaillée). Des papiers parus dans des revues prestigieuses [5, 6, 7, 8, 9, 16], témoignent des efforts considérables qui ont été faits depuis plus de 50 ans.

Depuis 10 ans, les expérimentateurs s'intéressent à d'autres réactions qui font intervenir les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, pris dans leur premier état excité. Ces réactions jouent un rôle majeur en astrophysique et en combustion. Elles appartiennent toutes à la famille des réactions *indirectes* (présence d'un puits profond dans la surface d'énergie potentielle et formation d'un complexe à plus ou moins longue durée de vie) où le mécanisme de collision est souvent l'insertion de l'atome A entre B et C pour la réaction $A + BC$. Depuis 20 ans environ [17], les expériences fournissent pour ces réactions indirectes des mesures précises de sections efficaces intégrales et différentielles, distributions d'énergie de translation des produits, divers paramètres de stéréodynamique ...

Les premières études théoriques des réactions indirectes faisaient appel à des méthodes de trajectoires classiques et réussissaient à définir les grandes lignes de la réaction avec notamment la répartition en énergie des produits et les distributions rotationnelles des produits. Les études de dynamique quantique sans approximations des réactions indirectes sont apparues depuis 5 ans seulement [18, 19] grâce notamment à la puissance accrue des ordinateurs et à des surfaces d'énergie potentielle plus précises et à des théories dynamiques optimisées pour traiter ces réactions. Les résultats théoriques [20] peuvent enfin être comparés aux résultats expérimentaux obtenus avec une très haute résolution [21]. Au niveau théorique, la complémentarité entre les outils de la chimie quantique et ceux de la dynamique moléculaire a permis de mener à bien l'étude de ces collisions.

L'étude des collisions réactives du type $A + BC \rightarrow AB + C$ est un thème majeur de l'équipe qui développe depuis une dizaine d'années des codes de dynamique quantique. Ceux-ci reposent sur une méthode indépendante du temps qui utilise les coordonnées hypersphériques [22]. J'ai dès mon arrivée à Rennes fin 1996 entrepris l'étude de la réaction directe $F + H_2$ et sa variante isotopique $F + D_2$ [23], notamment en examinant les effets dus aux corrections spin-orbite sur la surface d'énergie potentielle [24]. Les sections efficaces différentielles calculées étaient en bon accord avec celles mesurées par l'équipe du Prix Nobel Y.T. Lee [11]. Depuis 1998, je m'intéresse surtout aux réactions indirectes. L'étude quantique précise de la dynamique des réactions

d'insertion est un problème majeur pour les théoriciens, à cause du complexe intermédiaire ABC qui comporte un très grand nombre d'états quasi-liés (puits de potentiel de quelques eV). Les quelques études quantiques faites jusqu'ici donnaient les probabilités de réaction pour $J = 0$ et les sections efficaces intégrales étaient ensuite obtenues avec des méthodes approximées ("J-Shifting" ou "Helicity decoupling") [25, 26, 27]. Avec Jean-Michel Launay, nous avons adapté nos codes de dynamique aux réactions indirectes. *Nous avons été les premiers à obtenir les sections efficaces intégrales et différentielles pour une réaction indirecte atome + diatome en utilisant une méthode quantique ne comportant pas d'approximations.* Ceci a permis d'établir des comparaisons poussées entre théorie et expérience, au même niveau de détail que pour les réactions directes. Ci-dessous, je présente brièvement les principaux résultats obtenus avec Jean-Michel Launay concernant les réactions d'insertion. Les premiers résultats en 1998 ont concerné la réaction indirecte $N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$ [18] pour laquelle une surface d'énergie potentielle ab-initio était disponible [28]. Nous avons trouvé des sections efficaces différentielles symétriques, ce qui est caractéristique du mécanisme d'insertion, avons montré que la réactivité dépend un peu ou très peu de l'état rotationnel initial j de H_2 suivant les observables auxquelles on s'intéresse, et mis en évidence un effet tunnel important. Les simulations d'après nos calculs reproduisent parfaitement la distribution angulaire dans le système du laboratoire et les spectres de temps de vol obtenus dans les expériences du groupe de P. Casavechia de l'Université de Perugia [29].

La seconde réaction étudiée a été $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$. Elle présente un intérêt en astrophysique, en physico-chimie de l'atmosphère et aussi en combustion. La réaction $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ met en jeu deux chemins de réaction. Un via la surface d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental $1^1A'$, caractérisé par un puits profond qui donne lieu à un mécanisme d'insertion, et un via la surface d'énergie potentielle du premier état électronique excité $1^1A''$ avec une barrière colinéaire qui donne lieu à un mécanisme d'arrachement. Avec les groupes de M. Brouard (Oxford) [30] et de X. Yang (Taïwan) [20], nous avons comparé leurs distributions rotationnelles et sections efficaces différentielles d'état à état expérimentales à celles obtenues par nos calculs quantiques. Les conclusions principales sont les suivantes : nécessité de faire une étude quantique de la réaction afin de reproduire au mieux les expériences, et confirmation qu'un processus d'arrachement (via $1^1A''$) intervient uniquement à des énergies de collision supérieures à 100 meV.

Nous avons aussi entrepris l'étude de la réaction $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ en 2001. Béatrice Bussery-Honvault de notre équipe a généré la surface d'énergie potentielle 3D de l'état singulet $1^1A'$ de CH_2 , qui a été utilisée pour l'étude de la dynamique quantique [31]. Les probabilités de réaction présentent une structure de résonances très dense, comme dans d'autres réactions telles que $He + H_2^+$ [32], $Ne + H_2^+$ [33], $N^+ + H_2$ [34, 35] et $Li + HF$ [36, 37], mais c'est la première fois qu'une telle densité de résonances est trouvée pour une collision réactive entre atome neutre + H_2 . Une comparaison détaillée de nos résultats (distribution angulaire des produits et distribution en énergie de translation des produits) avec l'expérience (groupe de Perugia) est en cours. Enfin la dernière réaction d'insertion abordée est $S(^1D) + H_2 \rightarrow SH + H$. Nous avons comparé nos résultats quantiques [38] avec les résultats quasi-classiques (QCT) d'Aoiz et Banares (Madrid) et expérimentaux de Kopin Liu (Taïwan) [39].

Je me suis aussi penché sur le chaos quantique dans les collisions réactives [40], en particulier, dans les deux réactions directes $F + H_2$, $F + D_2$ et les trois réactions indirectes $C(^1D) + H_2$, $N(^2D) + H_2$ et $O(^1D) + H_2$. A l'aide de l'histogramme des probabilités d'état à état (module au carré des éléments de la matrice de diffusion S , $|S_{ij}|^2$), et de la statistique des plus proches voisins pour les valeurs propres de la matrice S , j'ai pu mettre en évidence les différents

régimes collisionnels: le régime caractérisant les réactions directes est régulier, tandis que celui caractérisant les réactions indirectes est chaotique.

1.2 Collisions inélastiques atome-atome

J'ai plus particulièrement étudié les processus d'excitation et de relaxation de structure fine dans les transitions atomiques. Ceux-ci ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, et présentent un intérêt dans l'étude des lasers, de la combustion, de l'atmosphère et dans les milieux interstellaires. Les taux de réaction des transitions de structure fine d'atomes tels le carbone et l'oxygène, par collision avec l'hydrogène ou l'hélium sont sources d'information dans la compréhension des nuages interstellaires où la température peut atteindre 10 K. L'état fondamental de l'atome de carbone est en effet un traceur important pour l'étude des nuages moléculaires. Par exemple, la population relative d'atomes de carbone neutre dans les niveaux excités de structure fine de l'état fondamental permet de déterminer la densité et la température dans les régions diffuses HI. Les atomes abondants à l'état fondamental, particulièrement C et O, jouent également un rôle important dans le refroidissement des nuages interstellaires puisque leur excitation par collision avec H, He ou H₂ menant à un niveau excité de structure fine peut conduire à une désexcitation radiative. Depuis 6 ans environ, l'équipe d'Astrochimie Expérimentale du laboratoire PALMS et notre équipe ont entrepris de faire conjointement des études théoriques et expérimentales de ces processus [41, 42]. Dans la partie expérimentale de l'étude, c'est la technique CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme) qui a été utilisée pour déterminer les taux de relaxation et d'excitation spin-orbite pour les réactions $\text{Al}(^2\text{P}_j) + \text{Ar}$, $\text{C}(^3\text{P}_j) + \text{He}$ et $\text{Si}(^3\text{P}_j) + \text{He}$ à basse température ($10 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$). Durant les vingt dernières années, des progrès importants dans la compréhension de la dynamique des transitions de structure fine pour les collisions intramultiplets mettant en jeu des atomes ^2P ont été réalisés. Récemment, des études principalement théoriques mettant en jeu des atomes ^3P sont apparues ($\text{C}(^3\text{P}_j) + \text{He}$, $\text{C}(^3\text{P}_j) + \text{H}$, $\text{O}(^3\text{P}_j) + \text{H}$, $\text{O}(^3\text{P}_j) + \text{atomes de gaz rare...}$). Contrairement aux collisions intramultiplets mettant en jeu des atomes ^2P , ces collisions sont plus riches et sont caractérisées par un mécanisme plus compliqué puisque 3 transitions au lieu d'une seule sont possibles. D'un point de vue théorique, les collisions donnant lieu à une transition intramultiplet sont considérées comme un outil de référence pour la compréhension des effets de structure fine dans les réactions chimiques. Béatrice Bussery-Honvault a déterminé les courbes d'énergie potentielle pour ces trois systèmes. J'ai utilisé celles-ci pour calculer les sections efficaces et les taux de relaxation et d'excitation spin-orbite à l'aide d'un code de dynamique [44] qui repose sur une méthode quantique du type "close-coupling". Les taux de collision sont en bon accord avec les données expérimentales et montrent une grande sensibilité de leur comportement avec le potentiel d'interaction atome-atome.

Par ailleurs, les récents succès expérimentaux concernant le piégeage et la condensation d'atomes à ultra-basse température ont motivé l'apparition d'études théoriques des collisions atomiques froides. Cependant, dans le domaine ultra-basse température, encore peu d'études concernent les processus de transition de structure fine [45, 46]. Nous avons étudié les transitions intramultiplets dans les collisions de $\text{O}(^3\text{P}_j)$, $\text{C}(^3\text{P}_j)$ et $\text{Si}(^3\text{P}_j)$ avec l'hélium dans le domaine ultra-basse température jusqu'au nanokelvin.

1.3 Collisions atomiques et moléculaires à ultra-basse énergie

La première observation voici 9 ans de la condensation de Bose-Einstein pour des atomes de Rubidium [47], de Sodium [48] et de Lithium [49] a marqué la communauté scientifique et a valu le prix nobel en 2001 à trois des chercheurs impliquées dans ces observations, Eric Cornell,

Wolfgang Ketterle et Carl Wieman. Les condensats de Bose-Einstein sont aux gaz ce que les lasers sont à la lumière. Beaucoup de processus impliquant des ondes de matière cohérente pourraient être à la base des technologies du futur. Citons les ordinateurs quantiques, la métrologie et la “superchimie” dans laquelle un grand nombre de molécules changerait d’état chimique toutes en même temps. Bien sûr, de même que les futures applications des lasers n’ont pu être imaginées en 1960, les futures applications de la matière cohérente seront sans doute bien au-delà de tout ce qu’on peut imaginer aujourd’hui.

Depuis ces premières observations d’un condensat de Bose-Einstein atomique, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur l’étude des propriétés des atomes froids. Les pièges d’atomes fournissent un nouvel environnement dans lequel de nouveaux effets quantiques peuvent être révélés. Par exemple, la dégénérescence de Fermi a récemment été observée [50]. Au début, ces pièges étaient dédiés à la physique atomique et la formation de molécules par des processus de recombinaison à trois corps était indésirable car elle menait à l’échauffement et à l’éjection des atomes hors du piège. Depuis 6 ans environ, les processus moléculaires ont commencé à être étudiés, non seulement pour leur rôle de perte d’atomes, mais aussi parce que les molécules piégées possèdent des propriétés fascinantes. Plusieurs groupes expérimentaux ont récemment réussi à produire des molécules ultra-froides (température inférieure au milliKelvin) par photoassociation d’atomes froids [51, 52, 53, 54, 55]. D’autres techniques prometteuses, comme la technique de “Buffer gas cooling” [57], la décélération Stark [58] permettent d’obtenir des molécules à quelques centaines de millikelvin.

En février 2000, Heinzen et ses collaborateurs (Austin, Texas) ont réussi à produire des molécules de Rubidium (Rb_2) dans un condensat de Bose-Einstein atomique par un processus Raman à deux photons [52]. Leurs molécules étaient certes piégées mais ils étaient incapables de dire combien de temps elles restaient dans le piège. Depuis d’autres expériences de production de molécules froides dans un condensat de Bose-Einstein atomique ont eu lieu [53, 54, 55]. Dans toutes ces expériences, la densité moléculaire demeurait trop basse pour atteindre le seuil de condensation.

Une autre méthode pour produire des molécules froides à partir d’atomes froids ou condensés utilise les résonances de Feshbach (FR) [59]. Les résonances de Feshbach se révèlent être un outil puissant pour ajuster les interactions microscopiques dans les gaz de bosons et de fermions. Dans cette technique, les expérimentateurs peuvent changer à volonté le signe et la valeur absolue de la longueur de diffusion en faisant varier le champ magnétique du piège.

Nous rappelons brièvement que la longueur de diffusion qui dépend du déphasage est un paramètre qui caractérise en moyenne les interactions entre les atomes et/ou molécules à ultra-basse température. C’est un paramètre crucial dans l’équation de Gross-Pitaevskii qui donne la fonction d’onde du condensat de Bose-Einstein. La longueur de diffusion détermine les propriétés macroscopiques du condensat (taille, forme, stabilité, durée de vie, ...). Pour un condensat atomique, si la longueur de diffusion est négative, les atomes s’attirent les uns les autres et le condensat est instable et s’effondre si le nombre d’atomes excède une certaine valeur. Au contraire, si elle est positive, les atomes se repoussent les uns les autres et le condensat est stable même pour un grand nombre d’atomes.

La technique de FR a été appliquée tout d’abord à des gaz de bosons froids ou condensés. En 2002, les molécules Rb_2 ont été produites par FR à partir d’un condensat d’atomes ^{85}Rb [60]. Des molécules de Cs_2 [61, 62] et Na_2 [63] ont également été produites par cette technique.

Plus récemment, d’autres groupes ont utilisé la technique de FR pour convertir un gaz de Fermi dégénéré ultrafroid de ^{40}K [64, 65] et ^6Li [66, 67, 68] en un gaz ultrafroid de molécules. Dans ces expériences, des paires d’atomes fermioniques dans des états internes de spin différents sont combinés pour former des molécules bosoniques.

Fin 2003, la technique de FR a été utilisée par trois groupes pour créer quasiment au même moment les premiers condensats de Bose-Einstein moléculaires. Ces condensats de $^6\text{Li}_2$ [69, 70] et $^{40}\text{K}_2$ [71] sont formés à partir d'un gaz de Fermi dégénéré (atomes fermioniques ^6Li ou ^{40}K). Un des buts majeurs des expériences sur les molécules froides a donc été atteint. Un autre but des expériences sur les systèmes fermioniques est la formation de paires de Cooper et l'observation d'une transition vers la phase superfluide. Toutefois, la condensation de molécules produites à partir d'atomes *bosoniques* n'a toujours pas été effectuée.

Les expériences qui utilisent les techniques de photoassociation ou de FR permettent une spectroscopie de très haute résolution. Par exemple, l'énergie de liaison des molécules créées peut être mesurée avec une précision jamais atteinte jusqu'ici [53, 55, 64, 72].

Les molécules formées par photoassociation ou FR sont dans des états vibrationnels très excités et c'est là tout le problème. Les collisions atome-molécule et molécule-molécule vont jouer un rôle essentiel [73]. Les collisions élastiques, responsables de la thermalisation, sont favorables au refroidissement évaporatif qui permet d'obtenir des températures ultra-basses et former un condensat de Bose-Einstein moléculaire. Au contraire les collisions inélastiques et réactives provoquent un échauffement et ne favorisent pas la formation de molécules ultra-froides et d'un condensat.

Or on connaît peu de choses sur les collisions moléculaires inélastiques aux énergies ultra-basses rencontrées dans les pièges. Plusieurs groupes ont mené des études théoriques de relaxation vibrationnelle à ultra-basse énergie en utilisant des programmes comme MOLSCAT [74]. Mais ces études étaient restreintes à des systèmes comme $\text{H}_2 + \text{H}$ [75, 76], $\text{H}_2 + \text{He}$ [77], $\text{N}_2 + \text{He}$ [78], $\text{O}_2 + \text{He}$ [79], $\text{F}_2 + \text{He}$ [80], $\text{CO} + \text{He}$ [81, 82], $\text{CaH} + \text{He}$ [83] qui ne sont pas les systèmes étudiés dans les expériences de photoassociation et de FR. En outre, les processus réactifs, c'est à dire les collisions avec échange d'atomes, soit n'ont pas lieu dans ces collisions, soit pour $\text{H}_2 + \text{H}$ sont tout simplement négligés.

Les collisions réactives ou de réarrangement (avec cette fois échange d'atomes) à ultra-basse énergie sont encore moins connues. Avant mon travail avec Jean-Michel Launay, aucune collision réactive n'avait été étudiée à ultra-basse énergie, hormis deux réactions $\text{F} + \text{H}_2$ [85] et $\text{F} + \text{D}_2$ [86] qui ne sont toutefois pas étudiées dans les expériences sur les molécules froides (qui mettent en jeu surtout des alcalins comme on l'a vu plus haut). Récemment, la réaction $\text{D} + \text{H}_2$ [84] a aussi été étudiée à ultra-basse énergie. Les processus de réarrangement peuvent avoir lieu pour les systèmes alcalin-dialcalin où les surfaces d'énergie potentielle n'ont pas de barrière. Notons qu'un effort théorique est nécessaire puisqu'il est aujourd'hui très difficile de déterminer par l'expérience des sections efficaces et des taux de réaction à ultra-basse énergie.

Je m'intéresse depuis deux ans aux collisions atome-molécule à ultra-basse énergie en rapport avec les expériences de photoassociation et de FR. Le but est d'obtenir les sections efficaces et les taux de réaction pour aider au développement des pièges moléculaires en permettant un refroidissement efficace avec en ligne de mire l'obtention d'un grand nombre de molécules froides et d'un condensat de Bose-Einstein moléculaire stabilisé (qui rappelons-le n'a toujours pas été produit à partir d'atomes bosoniques). Bien sûr, d'un point de vue plus fondamental, ces études sont très intéressantes puisque rien quasiment n'a été fait sur les collisions à ultra-basse énergie et elles peuvent donc servir de base à de futures expériences sur les collisions froides.

J'ai effectué une première étude [87] sur la collision $\text{Na} + \text{Na}_2$, puis sur les collisions $\text{Li} + \text{Li}_2$ et $\text{K} + \text{K}_2$ qui impliquent des bosons et des fermions. Le dernier système fait l'objet d'une partie de la thèse de Goulven Quémener que je dirige depuis octobre 2003.

Enfin, j'ai étudié aussi les transitions de relaxation et d'excitation spin-orbite pour les systèmes atome-atome mentionnés dans la section 1.2 à des énergies de collision allant du nanokelvin au kelvin.

1.4 Recombinaison des ions multichargés par échange de charge

C'est durant ma thèse que j'ai commencé l'étude des processus de recombinaison des ions multichargés par échange de charge (ou capture électronique). J'ai poursuivi cette activité pendant les trois ans qui ont suivi ma thèse. De manière générale, les réactions de transfert de charge jouent un rôle très important en astrophysique (notamment dans l'équilibre d'ionisation et les raies d'émission des plasmas comme les nébuleuses planétaires), en fusion thermonucléaire contrôlée, mais aussi par exemple dans la technologie de microfilms ultrafins fabriqués à l'aide de faisceaux d'ions. Les énergies de collision typiques sont pour le laboratoire quelques eV à plusieurs keV et pour les plasmas astrophysiques du meV à l'eV. Dans le processus de capture électronique simple, un électron est capturé donnant un ion final dans un état excité donné: $A^{q+} + B \rightarrow A^{(q-1)+}(nl) + B^+$.

Ce processus très sélectif est suivi par une désexcitation de l'ion par émission de photon : $A^{(q-1)+}(nl) \rightarrow A^{(q-1)+}(n'l') + h\nu$. Les rapports observés des intensités des raies fournissent des informations sur la température électronique et sur la densité et les distributions spatiales et temporelles dans la région d'émission du plasma étudié. Parfois, l'électron est capturé dans l'état fondamental de l'ion final et donc suivi d'aucune radiation émise. Dans un tel cas l'ion peut très facilement être à nouveau ionisé et redonné l'ion initial par le processus inverse de la capture électronique (appelé ionisation par transfert de charge). Le transfert de charge est une source (qui peut être très importante) de photons. Il est clair que le spectre d'émission de photons peut être regardé comme une "empreinte digitale" du processus de capture électronique dans l'état nl . Afin d'utiliser et d'interpréter correctement l'information contenue dans l'intensité et dans la distribution spectrale de la lumière émise, il est nécessaire de comprendre quantitativement le processus sous-jacent. Les modèles astrophysiques nécessitent une connaissance précise des sections efficaces et des taux de réaction. J'ai étudié plus précisément les réactions suivantes: $O^{2+} + H \rightarrow O^+ + H^+$ [88, 89], $Si^{3+} + He \rightarrow Si^{2+} + He^+$ [90] et $B^{2+} + H \rightarrow B^+ + H^+$ [91, 92]. Les deux premières ont lieu dans les plasmas astrophysiques où les ions de l'oxygène et du silicium sont très abondants. La dernière est cruciale pour la recherche sur la fusion, le bore étant l'un des matériaux principaux constituant les parois intérieures des réacteurs.

2 COLLISIONS REACTIVES

2.1 Introduction

Depuis le début des années 90, l'équipe a développé une méthode quantique [22, 93, 94] basée sur l'utilisation de *coordonnées hypersphériques démocratiques* [95] pour étudier les processus réactifs du type $A + BC(v, j) \rightarrow AB(v', j') + C$. La variable de propagation est le rayon hypersphérique ρ qui mesure la taille du système et tend vers chacune des coordonnées de Jacobi atome-diatome à grande distance dans les voies de fragmentation. Nous utilisons l'axe principal de moindre inertie comme axe de quantification interne ce qui minimise le couplage de Coriolis et permet d'obtenir des résultats convergés avec des bases restreintes dans le cas des réactions colinéairement dominées. La chaîne de programmes qui a été mise au point fournit la matrice S de collision et les observables nécessaires (sections efficaces différentielles et intégrales, sections totales et d'état à état, taux de réaction, effets isotopiques, ...) pour interpréter les expériences de collisions réactives en jet ou en cellule. Nous avons adapté récemment nos codes afin de pouvoir étudier la dynamique quantique des réactions d'insertion.

Schématiquement, la dynamique des collisions réactives atome-diatome est gouvernée par deux types de mécanismes : arrachement dans les réactions directes et insertion dans les réactions indirectes. Pour ces deux processus, l'état d'avancement de nos connaissances n'est pas du tout le même.

Dans une réaction *directe* $A + BC \rightarrow AB + C$, l'atome A s'approche de l'atome B, formant une nouvelle liaison chimique AB, tandis que l'ancienne liaison BC se casse. La cassure et la formation de la nouvelle liaison ont lieu dans un temps qui est beaucoup plus court que la période de rotation du complexe intermédiaire. Les surfaces d'énergie potentielle mises en jeu dans ce type de réaction ne présentent pas de puits ou un puits très peu profond. Depuis une dizaine d'années, l'équipe a étudié des réactions directes pour lesquelles des surfaces d'énergie potentielle précises et des résultats expérimentaux étaient disponibles : $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ [22], $F + H_2 \rightarrow HF + H$ [23, 24, 96, 93], $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ [97, 98].

Dans une réaction *indirecte* $A + BC \rightarrow AB + C$, l'atome A s'insère entre les deux atomes B et C, une liaison chimique (B-C) est cassée, deux nouvelles se forment (B-A et A-C), puis une des deux se casse à son tour. Ces réactions d'insertion ($C(^1D) + H_2$, $N(^2D) + H_2$, $O(^1D) + H_2$, $S(^1D) + H_2$) sont caractérisées par l'existence d'un puits de potentiel profond (de 4 à 7 eV). Ce puits correspond à la formation d'un complexe intermédiaire (molécule ou radical : CH_2 , NH_2 , H_2O et H_2S) de longue durée de vie. Ce complexe existe durant un temps qui est nettement supérieure à la période de vibration, et parfois plus grand que sa période de rotation. On peut donc s'attendre à une répartition efficace de l'énergie totale disponible entre les différents modes internes du complexe, avec perte du souvenir des conditions initiales. Les produits sont formés de telle sorte que les distributions des états finaux sont statistiques ou presque.

2.2 Surfaces d'énergie potentielle

Un des points cruciaux de l'étude de la dynamique des réactions du type $A + BC \rightarrow AB + C$ repose sur une détermination précise des surfaces d'énergie potentielle. Celle-ci peut être réalisée de façon ab-initio pour les systèmes triatomiques à l'aide du logiciel MOLCAS [99] comprenant en particulier la méthode MR-CI avec ou sans correction pour la consistance de taille (correction de Davidson). Béatrice Bussery-Honvault de notre équipe a généré la surface d'énergie potentielle en trois dimensions de l'état singulet $1^1A'$ de CH_2 intervenant lors de la réaction $C(^1D) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow CH(X^2\Pi) + H$. Les résultats ab-initio montrent un bon accord avec les valeurs

expérimentales en ce qui concerne les caractéristiques des réactants, $C(^1D)$ et $H_2(X^1\Sigma_g^+)$, des produits, $CH(X^2\Pi)$ et $H(^2S)$ et du complexe intermédiaire $CH_2(1^1A_1)$. On a déterminé pour chacun d’eux les distances d’équilibre, les fréquences de vibration et les énergies relatives. Au total, 1748 géométries ont été calculées suivant la méthode CASSCF + SDCl (interaction de configurations avec simples et doubles excitations). Une surface d’énergie potentielle globale a été générée après ajustement sur ces points d’une forme analytique [100] et d’une forme mixte de fonctions de spline et de polynômes de Legendre. La surface d’énergie potentielle a un puits profond de 4.29 eV (origine prise au fond de la vallée d’entrée) et ne présente pas de barrière d’énergie dans la voie d’entrée de la réaction pour le mécanisme d’insertion. Une deuxième surface correspondant au deuxième état électronique excité 1^1B_1 de CH_2 intervient aussi dans la dynamique de cette réaction et son fit global vient juste d’être obtenu par Béatrice Bussery-Honvault. Pour les autres réactions étudiées, les surfaces d’énergie potentielle ab-initio les plus récentes et les plus précises ont été utilisées pour les calculs de dynamique.

2.3 Théorie

Je joins à ce document de synthèse en annexe un article de revue sur les réactions d’insertion. Le lecteur trouvera la théorie exposée en détail dans le chapitre 2 de cet article. Je ne rappelle ici que les grandes lignes de cette théorie.

La dynamique d’un système de 3 atomes ABC peut être représentée à l’aide de *coordonnées hypersphériques démocratiques* [95]. Elles sont constituées du rayon hypersphérique ρ qui est une mesure de la taille du triangle ABC, de 2 angles θ et ϕ qui permettent de décrire sa forme et de 3 angles d’Euler $\alpha\beta\gamma$, permettant de repérer l’orientation des axes principaux d’inertie XYZ du triangle ABC dans l’espace. L’axe Y est perpendiculaire au plan moléculaire et l’axe Z celui de moindre inertie, tend vers chaque vecteur de Jacobi atome–diatome $A + BC$, $B + CA$ ou $C + AB$ à grande distance.

L’hamiltonien du système peut se décomposer en une somme de trois termes

$$H \equiv -\frac{1}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \mathcal{H} + \mathcal{C}, \quad (1)$$

où $\mathcal{H}$ est un hamiltonien de référence qui contient l’énergie cinétique de déformation à ρ fixé, l’énergie de rotation autour de l’axe de moindre inertie Z , et l’énergie potentielle

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu\rho^2} \left(-\frac{4}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\cos^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{4J_Z^2}{\sin^2\theta} \right) + V(\rho; \theta, \phi) \quad (2)$$

L’opérateur $\mathcal{C}$ contient le couplage de Coriolis et le reste de l’énergie de rotation

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2\mu\rho^2} \left(-\frac{2i \sin\theta J_Y}{\cos^2\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{J_X^2 - J_Z^2}{\cos^2\theta/2} + \frac{J_Y^2}{\cos^2\theta} \right). \quad (3)$$

Il est minimal quand $\theta = 0^\circ$, c’est à dire pour des configurations ABC linéaires.

L’équation de Schrödinger est résolue en utilisant la méthode “diabatic-by-sector” [94] dans laquelle l’intervalle $[\rho_{min}, \rho_{max}]$ est divisé en petits secteurs $[\rho_{p-1/2}, \rho_{p+1/2}]$ centrés autour de ρ_p . Dans un secteur $[\rho_{p-1/2}, \rho_{p+1/2}]$, une onde partielle de moment angulaire total J et de projection M peut s’écrire sous la forme :

$$\Psi^{JM}(\rho; \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{\rho^{5/2}} \sum_{k\Omega} N_{M\Omega}^J(\alpha\beta\gamma) \Phi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) f_{k\Omega}^J(\rho_p; \rho), \quad (4)$$

où les fonctions $N_{M\Omega}^J$ sont les fonctions de rotation de la toupie symétrique et où Ω désigne la projection du moment angulaire total J sur l'axe de moindre inertie.

Les états de surface $\Phi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi)$ qui décrivent les mouvements de déformation à ρ fixé sont les états propres de l'hamiltonien $H_\Omega(\rho_p; \theta, \phi)$

$$H_\Omega(\rho_p; \theta, \phi) \Phi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) = \epsilon_{k\Omega}(\rho_p) \Phi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) \quad (5)$$

avec

$$H_\Omega(\rho; \theta, \phi) = \frac{1}{2\mu\rho^2} \left(-\frac{4}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{4\Omega^2}{\sin^2 \theta} \right) + V(\rho; \theta, \phi) \quad (6)$$

L'équation (5) est résolue par décomposition variationnelle sur une base de fonctions analytiques bidimensionnelles en θ, ϕ pour chaque valeur de ρ et Ω .

Les fonctions hyperradiales $f_{k\Omega}^J(\rho_p; \rho)$ sont solutions d'équations différentielles couplées du second ordre

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{15}{8\mu\rho^2} - E \right) f_{k\Omega}^J(\rho_p; \rho) &+ \sum_{k'} H_{kk'}^\Omega(\rho_p; \rho) f_{k'\Omega}^J(\rho_p; \rho) \\ &+ \sum_{k'\Omega'} C_{k\Omega, k'\Omega'}^J(\rho_p; \rho) f_{k'\Omega'}^J(\rho_p; \rho) = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

avec des couplages provenant d'une part de la variation de $H_\Omega(\rho_p; \theta, \phi)$ autour de ρ_p ,

$$H_{kk'}^\Omega(\rho_p; \rho) = \langle \Phi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) | H_\Omega(\rho; \theta, \phi) | \Phi_{k'\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) \rangle_{\theta\phi} \quad (8)$$

et d'autre part de l'opérateur $\mathcal{C}$

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{k\Omega, k'\Omega'}^J(\rho_p; \rho) &= \\ &\langle \Phi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) N_{M\Omega}^J(\alpha\beta\gamma) | \mathcal{C} | \Phi_{k'\Omega'}(\rho_p; \theta, \phi) N_{M\Omega'}^J(\alpha\beta\gamma) \rangle_{\theta\phi\alpha\beta\gamma} \end{aligned} \quad (9)$$

La matrice de la dérivée logarithmique est propagée à l'intérieur de chaque secteur à l'aide de l'algorithme de Johnson-Manolopoulos [101]. La taille des secteurs est d'environ $0.1 a_0$, de façon à ce que les couplages dans (7) soient faibles. A grand rayon hypersphérique ρ , les fonctions $\Phi_{k\Omega}$ se concentrent dans les vallées des arrangements et tendent vers les fonctions de vibration-rotation vj de chaque arrangement $\lambda = A + BC$, $B + CA$ et $C + AB$. L'analyse asymptotique de la fonction d'onde donne les matrices de réactance K , de diffusion S et de transition $T = 1 - S$. La matrice de transition permet de calculer les sections efficaces différentielles et toutes les observables accessibles à l'expérience.

L'effort numérique pour une réaction donnée dépend du calcul des états de base $\Phi_{k\Omega}$ et de la résolution des équations couplées (7). Nous pouvons varier séparément le nombre de valeurs de k (qui est aussi le nombre d'états asymptotiques λvj) et de Ω dans le développement (4). Dans tous les cas que nous avons traités, la convergence est obtenue quand on introduit dans (4) les canaux appartenant aux états vibrationnels ouverts et à au moins deux états vibrationnels fermés dans chaque arrangement.

Pour les réactions directes, comme $F + H_2 \rightarrow HF + H$, dans lesquelles l'approche linéaire est favorisée, les fonctions $\Phi_{k\Omega}$ sont obtenues par décomposition sur des fonctions de base concentrées autour de $\theta = 0$. L'opérateur $\mathcal{C}$ est alors minimal et les couplages qu'il induit sont faibles. Le développement (4) converge alors avec une base restreinte aux valeurs de Ω plus petite qu'une valeur maximum $\Omega_{\text{MAX}} \simeq 5$ à 10 .

Les réactions indirectes dans lesquelles l'approche perpendiculaire est favorisée font intervenir de nombreux états du complexes d'insertion (exemple: CH_2 , NH_2 , H_2O , H_2S) et des puits de potentiel importants (4 à 7 eV). Leur description est plus difficile car la fonction d'onde explore une grande partie de l'espace des configurations. En conséquence, le calcul des fonctions $\Phi_{k\Omega}$ est plus compliqué : il nécessite une base de fonctions délocalisées de $\theta = 0$ à $\theta = \pi/2$. D'autre part, les configurations de toupie symétriques à $\theta = \pi/2$ sont énergétiquement accessibles et les couplages dus à l'opérateur $\mathcal{C}$ deviennent importants. Il faut prendre en compte toutes les composantes Ω possibles dans le développement (4), c'est à dire qu'on a $\Omega_{\text{MAX}} = J$, valeur maximale pour l'onde partielle J .

2.4 Codes et supercalculateurs

Les programmes TB (calcul de la base de fonctions hypersphériques) et TK (résolution des équations couplées et détermination de la matrice S) ont tout d'abord fonctionné sur les machines scalaires SUN du Pôle de Calcul Intensif de l'Ouest (PCIO). Puis ces codes ont été vectorisés de manière efficace pour être portés sur le superordinateur vectoriel NEC-SX5 de l'IDRIS (CNRS, Orsay). La majeure partie du temps CPU est consommée par des diagonalisations, inversions et multiplications de matrices (routines `DSYEVX`, `DGETRF`, `DGETRI` et `DGEMM` de la librairie `LAPACK`) qui se prêtent particulièrement bien à la vectorisation.

Pour se fixer les idées, je donne les caractéristiques obtenues pour la réaction $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$. La taille de la base des harmoniques hypersphériques dans le code TB varie de 1400 à 6200 suivant la valeur de Ω et du rayon hypersphérique ρ . Les valeurs de Ω sont comprises entre 0 et 30 et la taille des secteurs va de $0.05 a_0$ à petit ρ (2 à $8 a_0$) à $0.1 a_0$ à grand ρ (8 à $17 a_0$). Cela aboutit à la diagonalisation de plusieurs milliers de matrices. Le temps CPU pour obtenir une base est de 30 heures sur le NEC-SX5 et de plusieurs mois sur les SUN du PCIO (en pratique, ces derniers ne sont utilisés que pour faire des tests préliminaires). La performance sur le NEC est de 4 Gflops. Le code TK est plus gourmand en temps CPU car il doit tourner pour chaque onde partielle J (de 0 à 30 ici) et pour chaque énergie. La durée d'exécution par J et par énergie varie de 30 secondes pour $J = 0$ (310 canaux) à 6 heures pour $J = 30$ (4721 canaux). TK utilise environ 2 GBytes de mémoire vive et tourne environ 20 fois plus vite sur le NEC-SX5 que sur le SUN. La performance atteinte sur la machine vectorielle NEC-SX5 est la meilleure recensée par les ingénieurs de l'IDRIS. Elle est de 7173 MFlops par processeur pour la réaction $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$. Ce chiffre est à comparer à la puissance crête qui est de 8 Gflops par processeur. Il aurait été impossible d'obtenir les résultats concernant les réactions indirectes en utilisant seulement les machines SUN.

2.5 Réactions directes

2.5.1 $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$

En 1996, Stark et Werner ont déterminé [102] une surface d'énergie potentielle, dite SW, qui est pour la première fois entièrement ab-initio, pour le système FH_2 . Celle-ci donne un état de transition légèrement plié et conduit à une hauteur de barrière de 66.8 meV et à une exothermicité de 1.36 eV. Ceci nous a incité à revenir sur l'étude de la réaction $\text{F} + \text{H}_2(v=0, j) \rightarrow \text{HF}(v', j') + \text{H}$, les précédentes études que Jean-Michel Launay avait faites utilisaient la surface semi-empirique T5A de Truhlar [103]. Ce fut mon premier travail en arrivant à Rennes à l'automne 1996.

Les sections efficaces totales et les rapports de branchements avec cette surface diffèrent de ceux obtenus avec la surface T5A, en particulier les sections prépondérantes sont celles

pour $v' = 2$ et non $v' = 3$. Les sections intégrales sont en accord avec celles de Castillo et al [116] obtenues avec une méthode quantique hypersphérique. Pour converger les sections différentielles, nous avons dû inclure tous les états de $\Omega < 10$. Elles sont similaires à celles de Castillo et al. et sont en excellent accord avec les sections efficaces différentielles mesurées par Y.T. Lee et ses collaborateurs [11]. Les premières sections efficaces différentielles calculées par Castillo et al. présentaient de nombreuses oscillations. Elles n'étaient pas totalement convergées à cause d'un trop petit nombre de projections du moment angulaire total. Les auteurs ont remédié à cela dans un second papier [105]. Enfin la méthode quasi-classique (QCT) [104, 105] sous-estime d'un facteur 3 l'intensité du pic vers l'avant pour $v' = 3$, qui est donc amplifié par un effet quantique, en fait un effet tunnel dans la voie d'entrée $F + H_2$ pour les ondes partielles de J élevé.

Nous avons calculé le taux de réaction entre 40 K et 400 K. Celui-ci est présenté sur la figure 1 en fonction de la température. Les taux existants, obtenus par la méthode quasi classique QCT [106] sont en désaccord entre eux et avec le taux expérimental [107, 108]. Nos résultats montrent que la sous-estimation des résultats QCT provient du fait qu'ils négligent l'effet tunnel dans la voie d'entrée. Le désaccord entre nos résultats et l'expérience provient probablement d'imperfections dans la surface de Stark et Werner (barrière trop faible dans la voie d'entrée) et d'effets d'interaction spin-orbite non pris en compte [109]. Le désaccord augmente quand la température diminue et il serait intéressant de mesurer le taux de réaction à basse température avec l'expérience CRESU du groupe d'Astrochimie Expérimentale.

Cette réaction fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses études. Citons par exemple un traitement complet du couplage spin-orbite [110, 111] avec prise en compte de quatre états électroniques pour évaluer les différentes contributions entre le fluor dans son état fondamental $^2P_{3/2}$ et excité $^2P_{1/2}$. Cette étude a montré que $F(^2P_{1/2})$ jouait un rôle mineur par rapport à $F(^2P_{3/2})$, et que la dynamique de la réaction $F + H_2$ était finalement bien décrite avec la seule surface d'énergie potentielle SW.

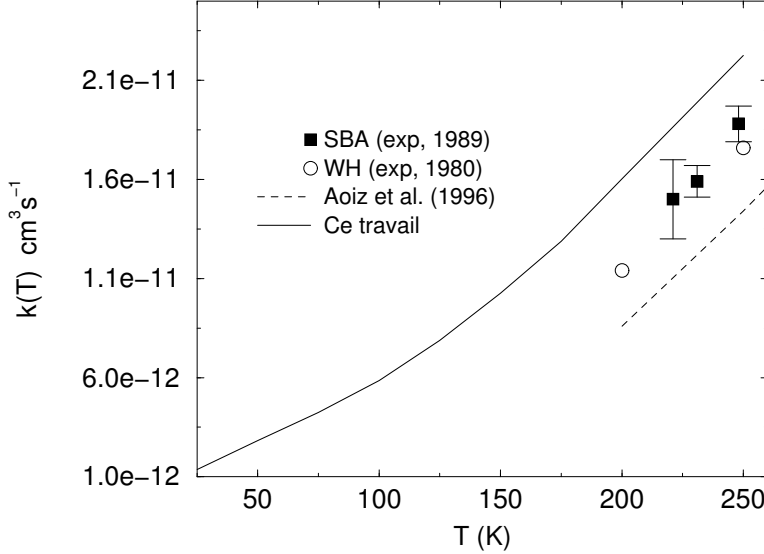


Figure 1: Taux de réaction pour $F + H_2 \rightarrow HF + H$. La courbe en trait plein représente notre taux, la courbe en trait pointillé le taux QCT [106], les cercles blancs le taux expérimental donné dans la référence [107], les carrés noirs le taux expérimental donné dans la référence [108].

2.5.2 $F + D_2 \rightarrow DF + D$

La réaction $F + D_2 \rightarrow DF + D$ a été moins étudiée que la variante isotopique $F + H_2$. Des expériences de jets moléculaires croisés à très haute résolution [112, 113] ont relancé son intérêt fin des années 90. La comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats QCT [114] montre plusieurs points de désaccord. Nous avons donc entrepris l'étude quantique détaillée [23] de la réaction $F + D_2(v = 0, j = 0, 1, 2) \rightarrow DF(v', j') + D$ en utilisant la surface d'énergie potentielle SW présentée dans la section précédente 2.5.1. Nous avons calculé les sections efficaces intégrales et différentielles pour des énergies de collision variant de 90 à 240 meV. Le calcul fait intervenir les 4 symétries de permutation/inversion et 40 ondes partielles à la plus haute énergie. Les composantes Ω jusqu'à 7 ont été prises en compte. Une collaboration étroite avec le groupe d'Aoiz (Madrid) a permis de faire une comparaison complète entre nos résultats quantiques, les résultats QCT [96, 113] et les expériences du groupe de Göttingen [112, 113]. Dans tous les cas, les résultats quantiques se révèlent en meilleur accord avec l'expérience que les résultats quasi-classiques.

Les distributions vibrationnelles (section efficace intégrale en fonction du nombre quantique vibrationnel v' de DF) ont une allure similaire à celle obtenue pour $F + H_2$, avec un pic obtenu pour $v' = 3$ ($v' = 2$ pour $F + H_2$). Rappelons que les produits $DF(v' = 0, 1, 2, 3, 4)$ sont formés aux énergies considérées. Les distributions rotationnelles (section efficace intégrale en fonction du nombre quantique rotationnel j' de DF pour un v' donné) ont aussi une allure similaire à celles de $F + H_2$. Elles ont une forme en cloche dont le sommet est atteint pour les j' intermédiaires. Par exemple pour $v' = 4$, la distribution est maximale pour j' de 4 à 7 suivant l'énergie de collision avec une extension maximale de 8 à 12. Ces distributions sont en bon accord avec l'expérience quoique celle-ci montre un peu plus d'excitation rotationnelle [96].

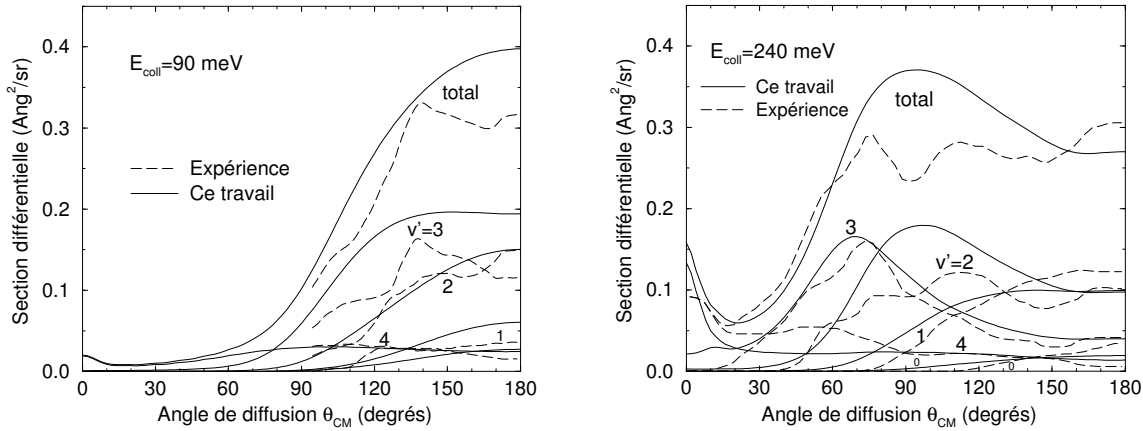


Figure 2: Section efficace différentielle à 90 meV et 240 meV. Comparaison entre théorie quantique et expérience pour $F + D_2 \rightarrow DF(v') + D$

La figure 2 représente les sections efficaces différentielles résolues vibrationnellement. La convention habituelle est utilisée : l'angle de diffusion dans le système du centre de masse $\theta = 0^\circ$ définit la direction de l'atome F incident dans le système du centre de masse. Ainsi les produits DF diffusés dans la direction $\theta = 0^\circ$ ou voisine de $\theta = 0^\circ$ (resp. $\theta = 180^\circ$) correspondent à des produits diffusés vers l'avant (resp. l'arrière). Nous reproduisons l'allure dissymétrique (caractéristique des réactions directes) des courbes expérimentales et en particulier, le petit pic de diffusion vers l'avant obtenu pour $DF(v' = 4)$ et la diffusion vers l'arrière importante

surtout pour $DF(v' = 1, 2 \text{ et } 3)$. Les résultats QCT sous-estiment le pic vers l'avant, qui est dû à un effet tunnel dans la voie d'entrée pour les ondes partielles de J élevé, comme pour $F + H_2$. Citons aussi une conséquence de l'effet tunnel dans la fonction d'excitation (section efficace totale en fonction de l'énergie de collision) qui est l'existence d'un seuil en énergie dans les résultats QCT qui n'existe pas dans les résultats quantiques.

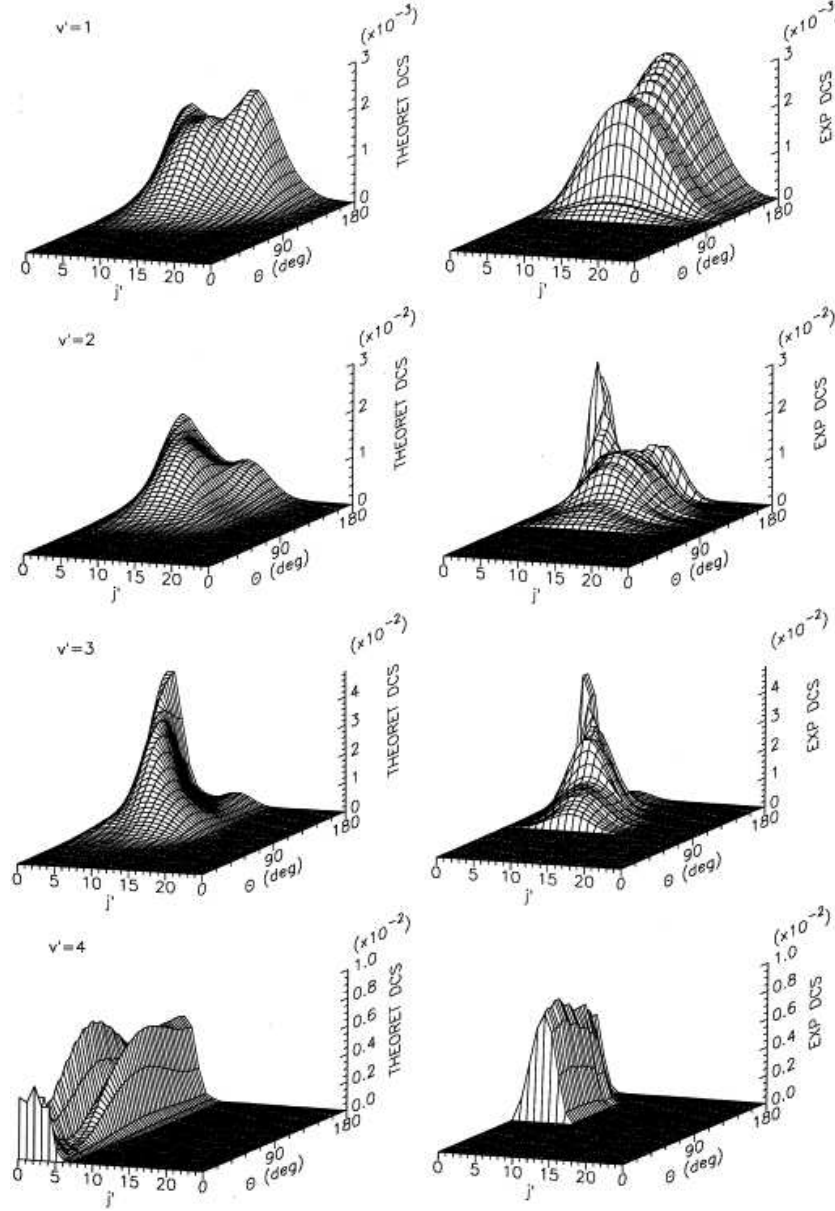


Figure 3: Section efficace différentielle (en $\text{\AA}^2/sr$) résolue rotationnellement pour $F + D_2 \rightarrow DF(v' = 1, 2, 3, 4, j') + D$ à 90 meV. Colonne de gauche: théorie. Colonne de droite: expérience.

La figure 3 présente à 90 meV les sections efficaces différentielles théoriques et expérimentales en fonction de l'angle de diffusion θ et du nombre quantique rotationnelle j' des produits DF pour les état vibrationnels $v' = 1, 2, 3, 4$ de DF. Les sections pour $v' = 1, 2$ et 3 montrent une distribution rotationnelle bimodale pour la diffusion vers l'arrière. Cette bimodalité s'atténue

puis disparaît quand l'angle de diffusion diminue. La section efficace différentielle pour $v' = 4$ a une allure plus compliquée. La distribution est monomodale pour les petits et grands angles de diffusion ($0^\circ < \theta < 20^\circ$ et $140^\circ < \theta < 180^\circ$) et est bimodale pour les autres angles. Nous voyons que nos distributions sont en bon accord avec celles mesurées par le groupe de Faubel (Göttingen). En particulier, les distributions expérimentales sont aussi bimodales pour $v' = 2$ et 3. Un désaccord existe pour $v' = 1$ où la distribution expérimentale ne montre pas un caractère bimodale aux grands angles de diffusion. La plus grande différence est visible pour $v' = 4$ où la distribution expérimentale est toujours monomodale (signalons que les mesures pour des angles $\theta < 90^\circ$ n'ont pu être effectuées par le groupe de Faubel pour des raisons techniques). Par ailleurs, nos calculs théoriques, en accord avec l'expérience, montrent une augmentation de l'excitation rotationnelle pour tous les états vibrationnels de DF quand on passe de la diffusion vers l'arrière à la diffusion vers l'avant, surtout pour $v' = 3$ (qui contribue le plus à la section efficace différentielle totale). Une exception cependant pour $v' = 4$ où la diffusion vers l'avant a lieu pour un nombre limité d'états rotationnels les plus bas ($j' = 0 - 5$). La diffusion vers l'avant est donc non seulement vibrationnellement spécifique (car due uniquement à $v' = 4$), mais aussi rotationnellement spécifique.

Enfin les calculs QCT (non montrés ici) reproduisent très mal l'expérience. Par exemple, la distribution QCT pour $v' = 2$ est monomodale et est beaucoup plus froide que dans l'expérience.

Nos travaux [96] ont corroboré l'intuition qu'avec un processus direct d'arrachement, la diffusion vers l'arrière est le résultat de collisions avec un petit moment angulaire total J (ou petits paramètres d'impact) tandis que la diffusion vers l'avant implique des collisions avec un grand J . En outre, une analyse des probabilités de réaction en fonction de J et j' indique que les petits J favorisent pour chaque v' (excepté $v' = 4$) la production de DF dans les états rotationnels les plus bas (petit j'), alors que les grands J conduisent à la formation de molécules DF très excitées rotationnellement (grand j').

La fraction moyenne de l'énergie totale disponible qui va en translation ($\langle f_t \rangle$), vibration ($\langle f_v \rangle$) et rotation ($\langle f_r \rangle$) des produits est respectivement 0.269, 0.676 et 0.055 à 90 meV, en accord avec les valeurs expérimentales du groupe de Faubel. La valeur élevée de $\langle f_v \rangle$ est en accord avec les règles de Polanyi [12, 13] avec ici comme mécanisme prépondérant le mécanisme de rebond qui conduit à une grande diffusion des produits vers l'arrière. En outre, la réaction étant directe, donc avec formation d'un complexe de courte durée de vie, il est normal de trouver une valeur très faible pour $\langle f_r \rangle$, ce qui ne sera pas le cas, comme nous le verrons plus tard (section 2.6), pour les réactions qui font intervenir des complexes intermédiaires à longue durée de vie.

Nous avons d'autre part [24] utilisé une autre surface d'énergie potentielle, appelée HSW, totalement ab-initio, qui prend en compte les corrections de spin-orbite dans la voie d'entrée [117]. La prise en compte des corrections spin-orbite s'est révélée nécessaire pour placer correctement les pics observées dans les spectres de photoélectrons de FH_2^- [117]. De telles corrections devraient avoir un effet important à basse énergie et notamment sur le seuil éventuel de réaction.

Comme le montre la figure 4, les corrections spin-orbite font apparaître un seuil en énergie autour de 15 meV, seuil qui n'existait pas avec la surface SW. En effet la barrière de potentiel dans la voie d'entrée est un peu plus haute (83.3 meV) car l'état fondamental $\text{F}(^2\text{P}_{3/2})$ se trouve abaissé de 16.5 meV par rapport à l'énergie de $\text{F}(^2\text{P})$ sans interaction spin-orbite. Par conséquent l'effet tunnel très important dans la surface SW (à tel point qu'il n'existe pas de seuil en énergie) est réduit avec la surface HSW. Rappelons que les calculs QCT donnent un seuil en énergie entre 40 et 60 meV suivant la surface SW ou HSW utilisée. A ce jour, il n'est pas possible de dire si le seuil de 15 meV obtenu avec la surface HSW existe réellement, les

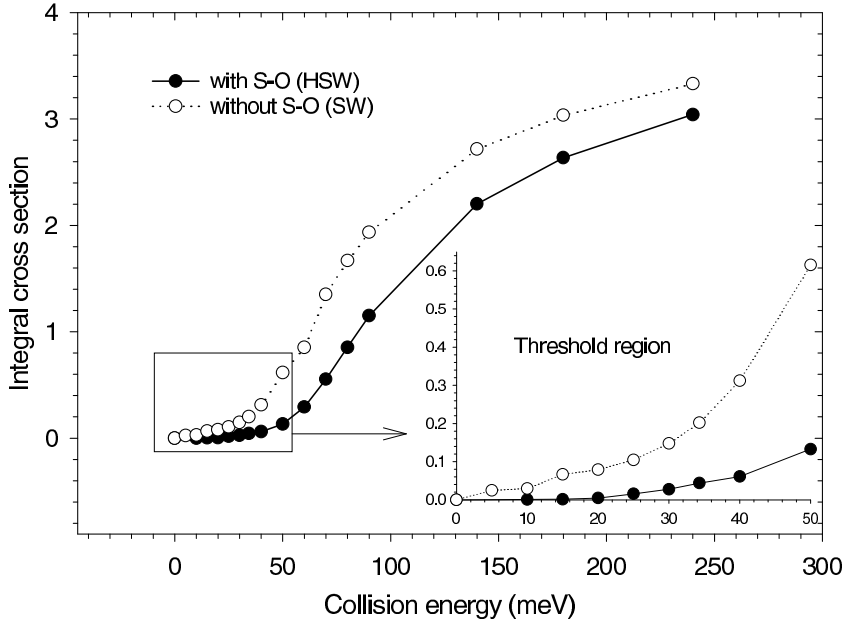


Figure 4: Fonction d'excitation: section efficace intégrale ($\text{\AA}^2$) en fonction de l'énergie de collision pour la réaction $\text{F} + \text{D}_2(v=0, j=0) \rightarrow \text{DF} + \text{D}$.

expériences du groupe de Y.T. Lee [11] indiquant seulement une limite supérieure de 30 meV, ce qui indique en tout cas que les calculs QCT ne donnent pas la valeur correcte du seuil.

Cependant, la prise en compte des corrections spin-orbite n'améliore pas globalement la comparaison avec l'expérience. Pour les sections efficaces différentielles, les distributions rotationnelles sont inchangées, mise à part la distribution rotationnelle pour $\text{DF}(v'=4)$ qui est cette fois-ci monomodale comme dans l'expérience, et non plus bimodale à certains angles (cf figure 3).

J'invite le lecteur à lire l'article donné dans la référence [96] qui présente une comparaison poussée entre les résultats expérimentaux du groupe de Faubel et les résultats quantiques (QM) et QCT et qui indique d'autres caractéristiques de cette réaction qui sont généralisables aux autres réactions directes d'arrachement comme $\text{F} + \text{H}_2$.

2.6 Réactions indirectes

Depuis 1999, je me suis concentré sur les réactions indirectes. Les réactions indirectes telles que $\text{C}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$, $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$, $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ et $\text{S}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{SH} + \text{H}$ font intervenir le premier état excité du carbone, de l'azote, de l'oxygène et du soufre.

Dans ce type de réaction, le complexe intermédiaire (CH_2 , NH_2 , H_2O , H_2S) comporte un très grand nombre d'états quasi-liés et pour obtenir des résultats convergés, les bases d'états sont beaucoup plus grandes que pour les réactions directes. Jusqu'à présent seules les probabilités de réaction pour un moment angulaire totale $J=0$ ont pu être calculées avec des méthodes quantiques ne comportant pas d'approximations, les sections efficaces intégrales étant obtenues par exemple avec la méthode du J -shifting qui néglige, entre autres, le couplage de

Coriolis. Nous avons été les premiers à calculer les sections efficaces intégrales et différentielles et à obtenir les différentes distributions (vibrationnelles, rotationnelles, de l'énergie de translation des produits, ...) pour une réaction indirecte atome + diatome en utilisant une méthode quantique ne comportant pas d'approximations.

2.6.1 $N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$

Nous avons appliqué tout d'abord notre méthode à la réaction $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NH(X^3\Sigma^-) + H(^2S)$ d'exothermicité 1.33 eV [18, 29]. Nous avons utilisé la surface d'énergie potentielle ab-initio $1^2A''$ déterminée au niveau SOCI (Second Order Configuration Interaction) [28] qui présente en géométrie C_{2v} un puits de potentiel de 5.48 eV avec un angle HNH de 102.7° et une barrière dans la voie d'entrée de 83 meV. La barrière en géométrie $C_{\infty v}$ est très élevée d'environ 200 meV. Nous avons déterminé les ondes partielles pour J variant entre 0 et 26, avec toutes les valeurs de Ω possibles, ce qui conduit à un système comportant jusqu'à 3000 équations couplées.

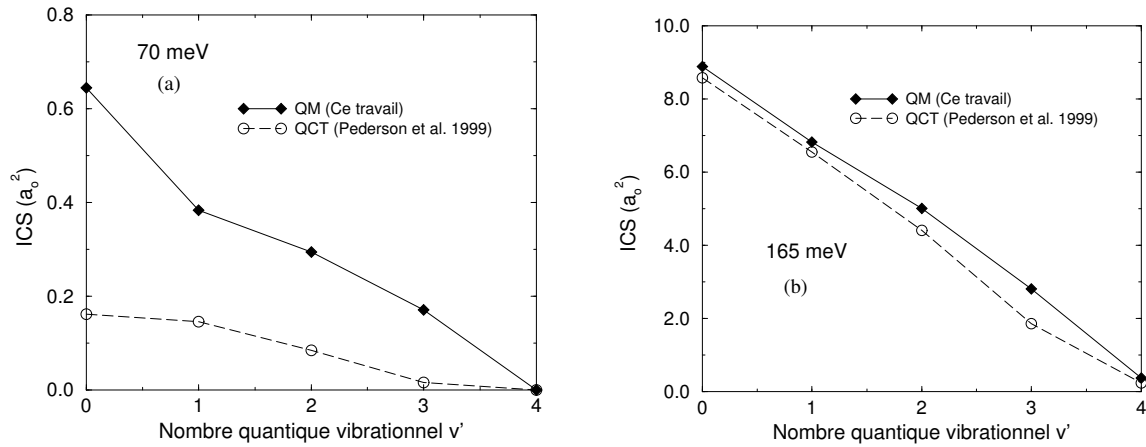


Figure 5: Distribution vibrationnelle: section efficace intégrale QM (trait plein) et QCT [28] (tirets) en fonction du nombre quantique vibrationnel v' de NH pour la réaction $N + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow NH(v') + H$ à 70 meV (panel a) et à 165 meV (panel b).

La figure 5 montre la distribution vibrationnelle ou la section efficace intégrale en fonction du nombre quantique vibrationnel v' pour deux énergies de collision 70 et 165 meV. Dans les deux cas, les sections efficaces quantiques sont supérieures aux sections QCT [28], à cause de l'effet tunnel dans la voie d'entrée. Notons la grande différence entre les deux méthodes à 70 meV (les résultats quantiques étant environ 4 fois plus grands que les résultats QCT), ce qui montre la nécessité d'effectuer une étude quantique de ces réactions à basse énergie. Le rapport de population $NH(v' = 1)/NH(v' = 0)$ qui vaut 0.6 à 0.8 suivant l'énergie de collision est en bon accord avec le rapport expérimental obtenu dans une expérience de photolyse laser pulsée avec détection des produits par fluorescence laser induite [118]. Des expériences ultérieures [119] ont donné une distribution vibrationnelle en très bon accord avec la nôtre. Notons que les distributions vibrationnelles trouvées pour $N(^2D) + H_2$ n'ont pas du tout la même forme que celles des réactions directes $F + H_2$ et $F + D_2$.

La figure 6 montre les distributions rotationnelles pour la réaction $N + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow NH(v', j') + H$ obtenues à l'énergie de collision 165 meV. Pour chaque état vibrationnel v' des produits NH, la section efficace augmente linéairement et avec la même pente quand l'état rotationnel j' de NH augmente. Puis elle décroît brusquement quand l'énergie des produits atteint

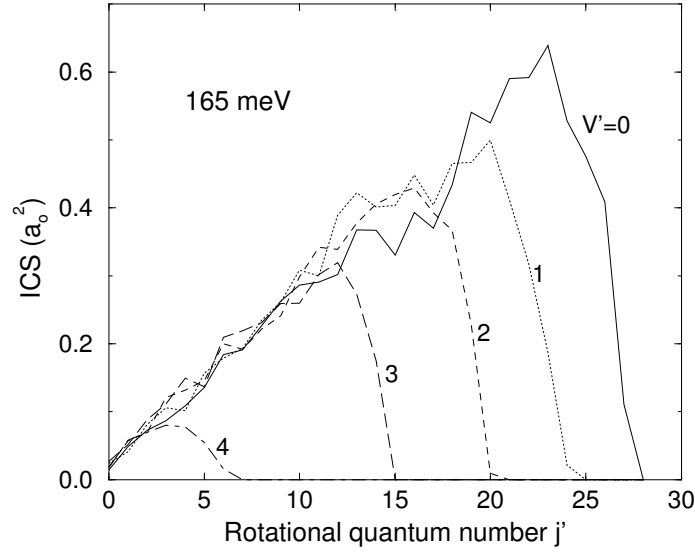


Figure 6: Distributions rotationnelles : section efficace intégrale en fonction du nombre quantique rotationnel de NH à 165 meV à v' donné pour la réaction $N + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow NH(v' = 0, 1, 2, 3, 4, j') + H$

l'énergie totale disponible. Les distributions rotationnelles QCT [28] sont moins régulières et celle pour $v' = 4$ est plate et donc en désaccord avec la distribution quantique qui est en forme de cloche. Des distributions similaires sont obtenues aux autres énergies de collision. Une nouvelle fois, les distributions rotationnelles ont une forme complètement différente de celles obtenues pour les réactions directes $F + H_2$ et $F + D_2$.

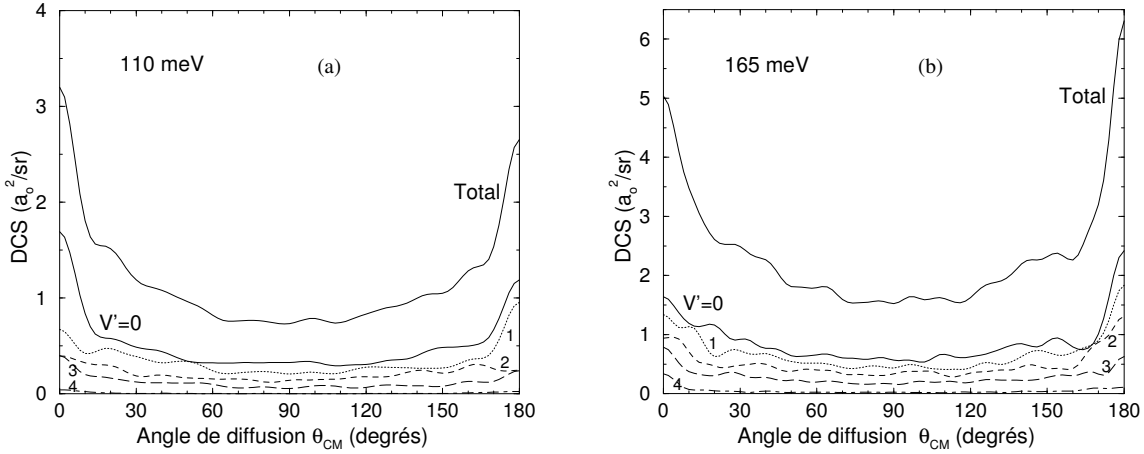


Figure 7: Section efficace différentielle à 110 meV (panel a) et 165 meV (panel b) pour $N + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow NH(v') + H$

Nous avons déterminé les fractions moyennes de l'énergie totale disponible qui va en énergie de translation, vibration et rotation des produits à 70, 110, 137 et 165 meV. Elles sont respectivement $\langle f_t \rangle = 0.437, 0.420, 0.408, 0.381$, $\langle f_v \rangle = 0.265, 0.258, 0.278, 0.290$, $\langle f_r \rangle = 0.298, 0.322, 0.314, 0.329$. On constate que $\langle f_t \rangle$ diminue quand l'énergie de collision augmente tandis que $\langle f_v \rangle$ augmente. Dans tous les cas, la fraction d'énergie de rotation, $\langle f_r \rangle$ est très importante de l'ordre de 0.3, à comparer à la valeur quasi-nulle pour la réaction

directe $F + D_2$. Ceci s'explique par la formation d'un complexe intermédiaire à longue durée de vie dans le cas de $N(^2D) + H_2$.

La figure 7 montre une allure quasi-symétrique des sections différentielles (autant de diffusion avant que de diffusion arrière), caractéristique des réaction d'insertion avec complexe intermédiaire à longue durée de vie [172, 173]. En outre, contrairement aux réactions directes comme $F + H_2$ ou $F + D_2$, il n'y a pas d'inversion de population, l'état vibrationnel final $v' = 0$ prédomine ici pour tous les angles de diffusion. La section différentielle diminue quand v' augmente. En outre une caractéristique importante est que tous les états vibrationnels v' de NH contribuent aux pics de diffusion vers l'avant et vers l'arrière. Les pics dans les distributions angulaires ne sont donc pas vibrationnellement spécifiques. Nous avons montré également que pour chaque v' , ces pics étaient rotationnellement spécifiques, c'est à dire dûs à un petit nombre seulement d'état rotationnels j' de NH, mais combinant des petits, moyens et grands j' . Ces résultats sont à l'opposé de ce qui avait été trouvé pour la réaction directe $F + D_2$.

Une autre étude montre encore une fois une différence frappante avec le cas des réactions directes. Nous avons voulu savoir quels moments angulaires totales J , ou moment angulaire orbital relatif l si on considère $H_2(v, j = 0)$, ou encore quels paramètres d'impact étaient impliqués dans la diffusion vers l'avant et vers l'arrière et plus précisément quels J contribuaient au pic vers l'avant et au pic vers l'arrière. La figure 8 illustre sans ambiguïté que tous les J contribuent à ces deux pics. Elle montre aussi qu'à partir de $J_{MAX} = 8$ la distribution devient (légèrement) asymétrique en privilégiant la diffusion vers l'arrière, et elle le reste quand J_{MAX} augmente en gardant quasiment le même rapport des hauteurs des deux pics. On a trouvé que ces résultats étaient aussi valables pour les autres réactions d'insertion étudiées ($C(^1D)$, $O(^1D)$ et $S(^1D) + H_2$).

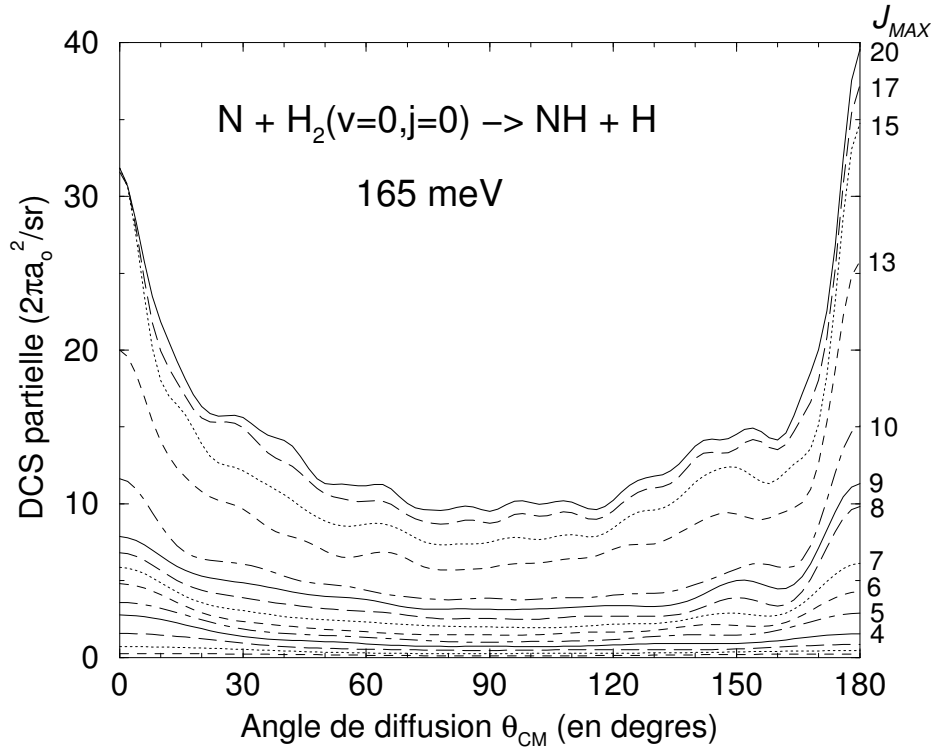


Figure 8: Section efficace différentielle en fonction du moment angulaire total maximum J_{MAX} à 165 meV pour $N + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow NH + H$.

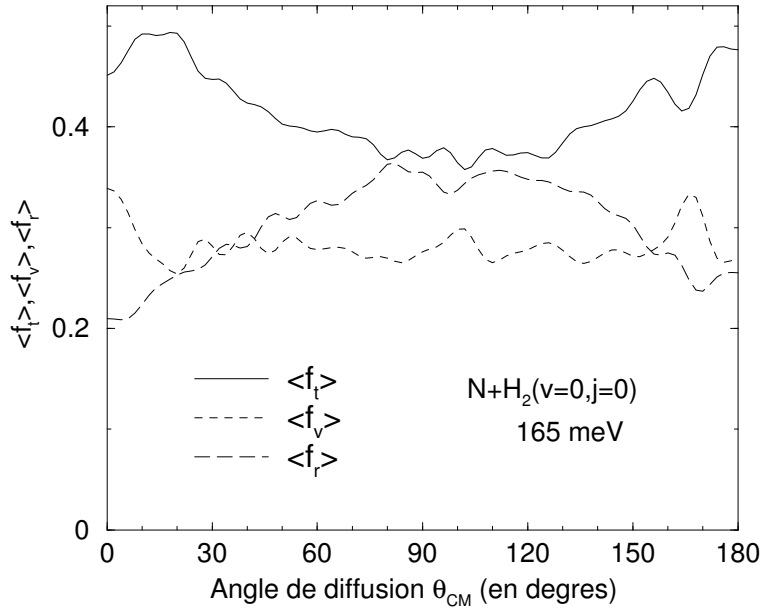


Figure 9: Dépendance angulaire de la fraction moyenne de l'énergie totale disponible qui va en énergie de translation $\langle f_t \rangle$, de vibration $\langle f_v \rangle$ ou de rotation $\langle f_r \rangle$ des produits à 165 meV pour $N + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow NH(v') + H$.

En examinant les distributions en énergie de translation des produits pour un angle de diffusion donné, nous avons trouvé que les distributions angulaires et en énergie de translation des produits sont fortement couplées, voir par exemple la figure 12 de la référence [20]. Un tel couplage a aussi été mis en évidence expérimentalement pour les réactions $O(^1D) + D_2$ [169] et $S(^1D) + H_2$ [170]. Un autre moyen de mettre en évidence ce couplage est d'examiner la dépendance angulaire de la fraction moyenne de l'énergie totale disponible qui va en énergie de translation, de vibration ou de rotation des produits, soit respectivement $\langle f_t \rangle_\theta$, $\langle f_v \rangle_\theta$ et $\langle f_r \rangle_\theta$, qui est présentée dans la figure 9. On voit que $\langle f_t \rangle_\theta$ est plus petite (0.35) pour les produits diffusés vers les côtés que pour les produits diffusés vers l'avant ou vers l'arrière (0.45). Donc les produits les plus rapides (ceux de $\langle f_t \rangle_\theta$ grande) présenteront une distribution angulaire plus piquée vers l'avant ou l'arrière que les plus lents. Ce résultat, d'après le modèle statistique de Herschbach [171, 173], semble être général pour une réaction à complexe intermédiaire de longue durée de vie, dans le cas $J \simeq l \simeq l'$ (ce qui est le cas ici pour les produits rapides) où l et l' sont respectivement les moments angulaires orbitaux relatifs initial et final.

Nous avons comparé nos sections efficaces différentielles à une énergie de collision de 110 meV avec les sections QCT pour $N + H_2$ [28]. Un désaccord très net apparaît : le rapport diffusion avant/diffusion arrière vaut 1.2 tandis qu'il vaut 0.3 en QCT, ce qui pourrait être la manifestation d'un effet quantique comme dans $F + H_2$. A 110 meV, le pic vers l'avant est légèrement plus haut que le pic vers l'arrière. C'est le contraire à 165 meV comme le montre la figure 8. Une étude que nous avons menée sur la hauteur des pics avant et arrière en fonction de l'énergie de collision a montré que la diffusion à $\theta = 0^\circ$ et à $\theta = 180^\circ$ était très sensible à la valeur de l'énergie.

Nous avons poursuivi l'étude de cette réaction en examinant l'influence de l'état rotationnel initial j de H_2 sur diverses observables.

La figure 10a montre que les distributions vibrationnelles pour chaque état rotationnel $j = 0, 1, 2$ de H_2 à l'énergie de collision 165 meV sont similaires. Nous retrouvons pour $j = 1$ et

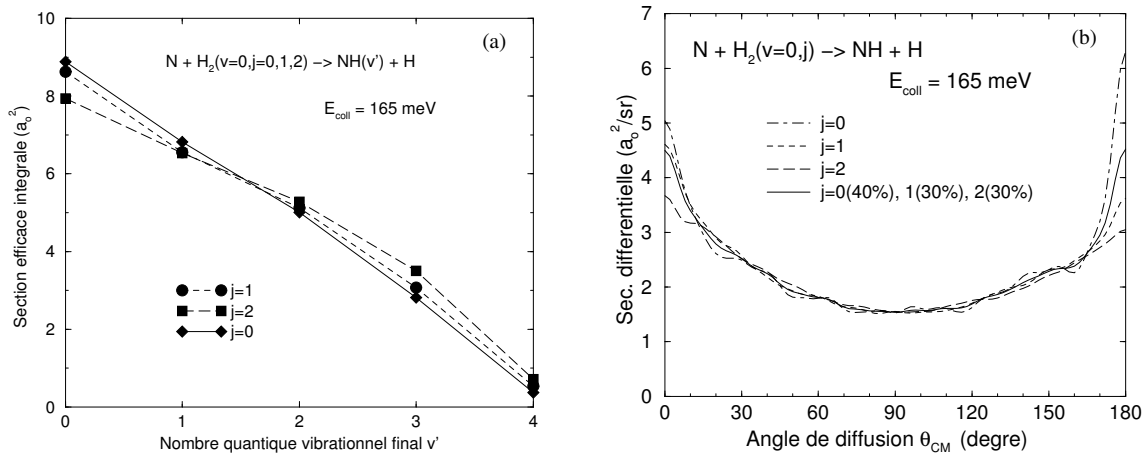


Figure 10: Influence de la rotation de H_2 pour la réaction $N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$ à 165 meV sur la distribution vibrationnelle (a) et sur la section efficace différentielle totale (b)

$j = 2$ la décroissance qui caractérise un processus d'insertion. Cependant quantitativement la réactivité n'est pas tout à fait la même pour ces différents états rotationnels j . La distribution devient plus chaude quand j augmente. L'excitation rotationnelle moléculaire initiale a plus d'effet sur les sections efficaces différentielles, comme le montre la figure 10b. Les diffusions vers l'avant ($0-20^\circ$) et vers l'arrière ($160-180^\circ$) ne sont pas du tout les mêmes pour les différents j . Les pics de diffusion vers l'avant et vers l'arrière deviennent plus petits et plus larges quand j augmente et le rapport avant/arrière est inversé quand on passe de $j = 0$ à $j = 1$ ou 2.

Cette réaction a fait l'objet d'une collaboration avec le groupe de P. Casavecchia (Perugia) qui a mesuré notamment la section efficace différentielle totale qui est totalement symétrique [29]. La courbe en trait plein de la figure 10.b représente la section efficace différentielle totale moyennée sur les 3 états rotationnels initiaux de H_2 avec les populations expérimentales (40 %, 30 %, 30 % pour $j = 0, 1, 2$). On voit qu'une symétrie parfaite avant/arrière est obtenue comme dans l'expérience. Cet accord entre la théorie et l'expérience montre qu'il est important de prendre en compte l'influence de la rotation moléculaire initiale dans les calculs théoriques, même pour une réaction indirecte comme $N(^2D) + H_2$.

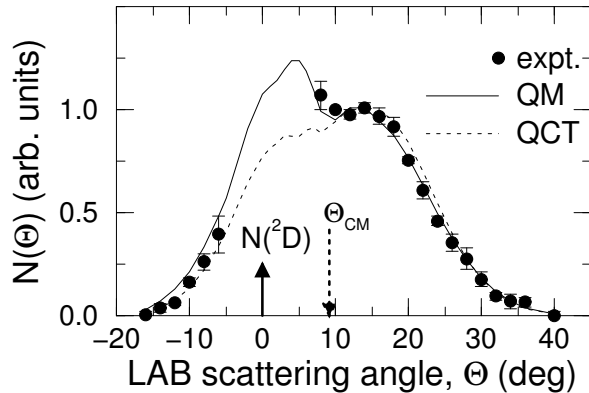


Figure 11: Comparaison entre les distributions angulaires quantiques (QM) (trait plein), QCT (trait pointillé) et expérimentale (cercles avec barres d'erreur) pour les produits NH à l'énergie de collision 165 meV.

La figure 11 montre que les calculs quantiques (QM) reproduisent la forme de la distribution angulaire expérimentale dans le système du laboratoire (Θ est l'angle entre le vecteur vitesse de N et le vecteur vitesse de NH dans le système du laboratoire) en donnant le bon rapport

des intensités entre l'angle le plus interne (8°) et tous les autres. En outre les calculs quasi-classiques (QCT) sous-estiment l'intensité des produits diffusés sur la gauche du vecteur vitesse dans le centre de masse, ce qui correspond à la diffusion vers l'avant dans le système du centre de masse, et sur-estiment l'intensité des produits sur la droite, ce qui correspond à la diffusion vers l'arrière dans le système du centre de masse.

Nous avons analysé l'origine de ces différences entre les résultats QM et QCT [29] et trouvé que les moments angulaires J les plus grands sont impliqués dans la diffusion vers l'avant pour le cas quantique (voir figure 8) mais ne le sont pas dans le cas classique. Ces différences entre résultats QCT et QM ont donc été attribuées à un effet tunnel à travers la barrière de potentiel et la barrière centrifuge. Cette conclusion avait déjà été donnée dans le cas de la réaction directe $F + D_2 \rightarrow DF + D$ pour expliquer le pic vers l'avant dû à $DF(v' = 4)$ dans les sections efficaces différentielles. Une conclusion analogue expliquait aussi le pic vers l'avant très marqué trouvé dans les produits $HF(v' = 3)$ de la réaction $F + H_2$ [116].

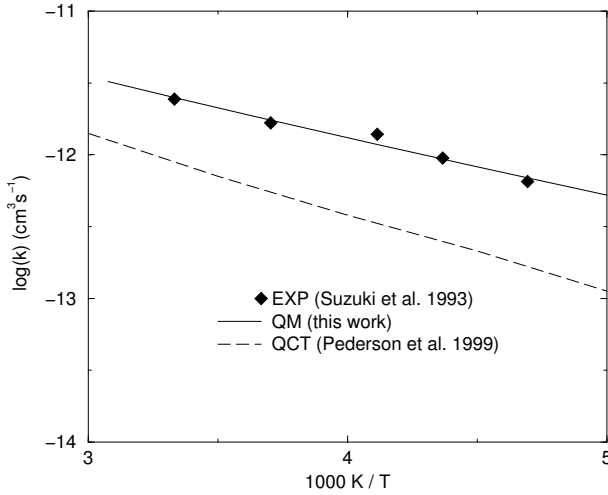


Figure 12: Comparaison entre les taux de réaction QM (ligne solide), QCT (ligne pointillée) [28] et expérimental [121] pour $N(^2D) + H_2$.

Nous avons aussi déterminé le taux de réaction présenté dans la figure 12. Nous avons calculé les sections efficaces intégrales totales pour $N(^2D) + H_2(v = 0, j)$ à cinq énergies de collision (70, 110, 137, 165 et 250 meV). Le seuil en énergie trouvé pour cette réaction est de 50 meV. Les sections efficaces intégrales totales sont quasi-indépendantes de l'état rotationnel initial j des molécules H_2 . Par exemple, pour $j = 0$ et $j = 1$, elles sont quasi-identiques (à 165 meV, $23.89 a_0^2$ pour $j = 0$ à comparer à $23.90 a_0^2$ pour $j = 1$). Des résultats QCT ont abouti à la même conclusion pour un nombre encore plus grand d'énergies de collision. La section efficace totale (QM et QCT) varie très lentement avec l'énergie de collision, donnant une fonction d'excitation très régulière similaire à celle obtenue pour $F + D_2$ (voir figure 4). Ceci nous a permis d'interpoler les sections sur une gamme d'énergie s'étendant du seuil à 250 meV. Le taux de réaction est ensuite obtenu par la formule usuelle en moyennant les sections efficaces sur l'énergie de collision par une distribution de Boltzmann. La figure 12 montre un accord excellent entre le taux expérimental mesuré par Suzuki et al.[121] et notre taux QM. En effet, le taux de réaction obtenu à 300 K par notre méthode quantique est de $2.51 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$, en très bon accord avec la valeur mesurée de $2.44 \pm 0.34 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$. Au contraire, la méthode QCT [28] conduit à une valeur beaucoup plus petite sur tout le domaine de température. Le même désaccord est trouvé avec des calculs QCT qui prennent en compte en plus la contribution de la surface d'énergie potentielle pour le premier état excité de NH_2 ($1^2A'$) qui n'intervient dans la dynamique qu'à très haute température à cause d'une barrière de 190 meV dans la voie

d'entrée en géométrie perpendiculaire [122] .

Finalement, les calculs de dynamique quantique effectués sur le seul état électronique fondamental $1^2A''$ de NH_2 reproduisent correctement les résultats expérimentaux les plus détaillés. Ceci atteste de la bonne qualité de la surface d'énergie potentielle, notamment pour la description de la barrière de la voie d'entrée et du puits à la géométrie perpendiculaire. Cela indique aussi qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte le premier état électronique excité pour reproduire les résultats expérimentaux, comme cela avait été suggéré [28, 122] suite à un mauvais accord obtenu entre le taux de réaction QCT et l'expérience. La dynamique peut donc être décrite correctement en utilisant seulement une surface d'énergie potentielle. Ceci a été confirmé ultérieurement même au niveau QCT: de nouveaux calculs QCT plus raffinés [123] avec une seule surface (nouveau fit) ont donné un taux de réaction en meilleur accord avec l'expérience mais avec toujours une sous-estimation du taux expérimental.

2.6.2 $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$

Signalons que la réaction $O(^1D) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow OH(X^2\Pi) + H$ est décrite en détail (14 pages) dans l'article de revue joint en annexe. Je rappellerai ici uniquement les résultats les plus significatifs [19, 20, 30].

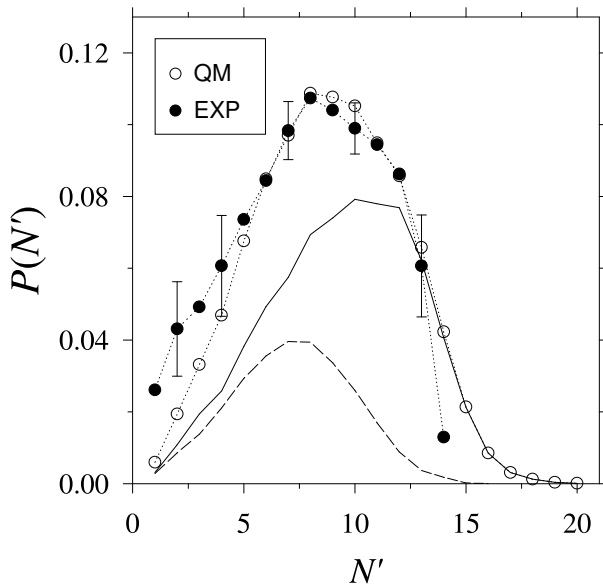


Figure 13: Comparaison entre la distribution rotationnelle expérimentale obtenue à Oxford [30] pour les produits $OH(v' = 4)$ (cercles noirs avec barres d'erreur) avec celle dérivée du calcul de dynamique quantique (cercles blancs). Les contributions de chaque surface sont indiquées. Celle de la surface $1^1A'$ est plus grande que celle de la surface $1^1A''$. N' représente le moment cinétique de rotation des noyaux du fragment OH . L'énergie de collision moyenne est 100 meV.

Les réactions $O(^1D) + H_2$, $O(^1D) + H_2O$, $O(^1D) + N_2O$ présentent un intérêt en astrophysique et en physico-chimie de l'atmosphère. Elles sont source de production des radicaux OH et NO qui sont responsables d'une réduction importante de la couche d'ozone. La réaction

$O(^1D) + H_2$ intervient aussi dans la chimie de combustion. Cette réaction a suscité de nombreuses études expérimentales depuis quelques années [124, 125, 126, 127, 128]. Des expériences récentes utilisent la technique de “Rydberg tagging time of flight” [129]. Le groupe de X. Yang (Taiwan) a pu obtenir par cette technique des sections efficaces quasiment d’état à état et des distributions rotationnelles à 56 meV [21, 20, 130]. Le groupe de M. Brouard (Oxford) a utilisé la technique de fluorescence induite par laser (LIF) avec résolution Doppler. Il a mesuré les distributions rotationnelles (à plus haute énergie que dans les précédentes expériences) et les paramètres d’alignement rotationnel du fragment OH [30, 131]. Du point de vue théorique, la réaction $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ d’exothermicité 1.92 eV met en jeu deux chemins de réaction. Un via la surface d’énergie potentielle de l’état électronique fondamental $1^1A'$, caractérisé par un puits profond (7.29 eV) qui donne lieu à un mécanisme d’insertion, et un via la surface d’énergie potentielle du premier état électronique excité $1^1A''$ avec une barrière colinéaire (100 meV) qui donne lieu à un mécanisme d’arrachement. Des surfaces d’énergie potentielle ab-initio pour ces états sont disponibles depuis peu [30, 132, 133]. L’intérêt de cette réaction est qu’elle peut faire intervenir les deux mécanismes de réaction à une énergie donnée. Avec le groupe de M. Brouard d’Oxford et le groupe d’Aoiz de Madrid, nous avons comparé en détail les distributions rotationnelles expérimentales à celles obtenues par les calculs quasi-classiques et par nos calculs quantiques [30].

Pour chaque état vibrationnel v' de OH, les distributions rotationnelles obtenues sont similaires à celles de la réaction $N + H_2$, avec toutefois une légère différence qui est une linéarité de pente différente suivant v' . Nous avons pris en compte tous les niveaux rotationnels peuplés de H_2 ($j = 0, 1, 2$). La figure 13 montre que la contribution de la surface $1^1A'$ est la plus importante et présente un maximum pour $N' = 10$. La contribution de la surface $1^1A''$ de moindre importance est maximale pour $N' = 7$.

La figure 13 illustre, à une énergie moyenne de 100 meV, la nécessité de prendre en compte *à la fois* les surfaces d’énergie potentielle $1^1A'$ et $1^1A''$ pour avoir un bon accord entre les distributions rotationnelles quantiques et expérimentales. La comparaison est mauvaise si on ne tient compte que de la surface d’énergie potentielle $1^1A'$. Par ailleurs, les calculs QCT [30] montrent aussi un meilleur accord avec l’expérience quand les deux surfaces sont prises en compte, toutefois cet accord est moins bon que dans le cas quantique. Il est donc nécessaire de faire une étude quantique de la réaction avec les deux surfaces d’énergie potentielle afin de reproduire au mieux l’expérience. En outre nous avons confirmé qu’un processus d’arrachement (via $1^1A''$) intervient sans ambiguïté à partir d’énergies de collision de l’ordre de 100 meV. Cette conclusion a été confirmée aussi en considérant les orientations du vecteur d’onde initial vis à vis de celles du moment angulaire rotationnel final [30].

Nous avons aussi calculé les distributions vibrationnelles et rotationnelles à des énergies bien inférieures à 100 meV, où seul le processus d’insertion a lieu (via $1^1A'$). Les résultats sont similaires à ceux trouvés pour la réaction $N(^2D) + H_2$. Les distributions à 56 meV sont en accord avec celles mesurées par X. Yang et ses collègues [21, 20]. Ils ont aussi mesuré les sections efficaces différentielles et les distributions en énergie de translation des produits (presque d’état à état) à 56 meV. Un accord quantitatif général est obtenu entre les résultats QM, QCT et expérimentaux [20].

Nous trouvons pour les fractions moyennes de l’énergie totale disponible qui va en translation, vibration et rotation des produits à 56 meV: $\langle f_t \rangle = 0.367$, $\langle f_v \rangle = 0.336$, $\langle f_r \rangle = 0.297$ en accord avec l’expérience. L’énergie s’est donc répartie de manière quasi-égale dans les différents degrés de liberté des produits. Une nouvelle fois comme pour $N(^2D) + H_2$, nous trouvons une valeur élevée pour $\langle f_r \rangle$ liée à la formation d’un complexe intermédiaire à longue durée de vie. Plus en détail, la figure 14 montre les distributions de l’énergie de translation

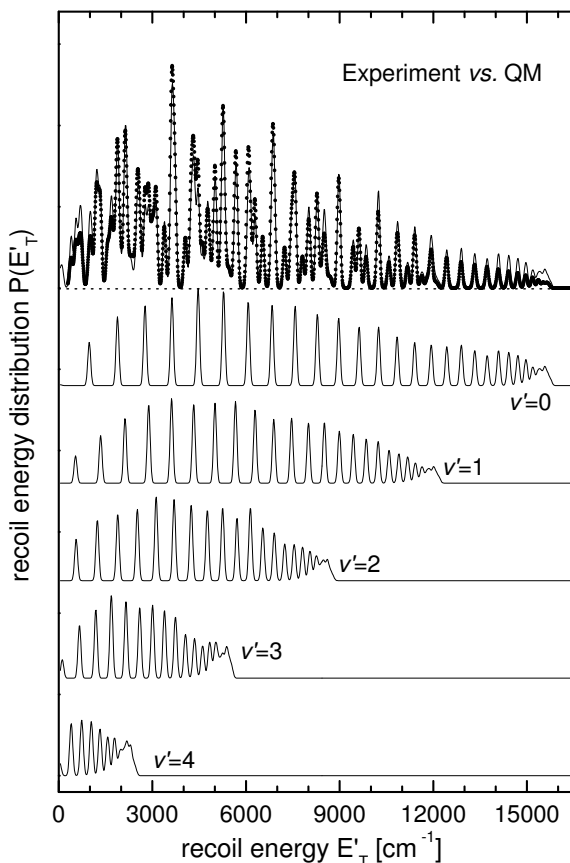


Figure 14: En haut: distributions expérimentale (cercles noirs) et quantique (trait plein) de l'énergie de translation des produits OH à 56 meV. En dessous: la distribution quantique est aussi montrée pour les produits OH dans leur état vibrationnel $v' = 0, 1, 2, 3, 4$.

des produits, $P(E'_T)$, obtenues par le calcul QM (avec l'état électronique fondamental $1^1A'$) et par l'expérience. Ces deux distributions sont très proches l'une de l'autre, mis à part la partie haute énergie de translation $E'_T = 14000$ à 16000 cm^{-1} qui est associée à la production de OH dans les états rovibrationnels ($v' = 0, j'$) avec j' petit. Signalons qu'à un niveau de détail encore plus élevé, un bon accord a aussi été obtenu en comparant les distributions théoriques et expérimentales de l'énergie de translation des produits à angle de diffusion fixé, $P(E'_T, \theta)$. Tous les résultats concernant les distributions en énergie de translation des produits sont présentés dans la référence [20]. La principale conclusion de cette étude est que la seule contribution de la surface d'énergie potentielle $1^1A'$ permet de reproduire quantitativement les résultats expérimentaux à 56 meV (donc réaction d'insertion pure), la contribution de la surface d'énergie potentielle $1^1A''$ étant nulle à cette énergie de collision.

Signalons que ces résultats représentent à ce jour la comparaison la plus détaillée entre théorie et expérience jamais obtenue pour une réaction indirecte, comparaison qui approche de très près le niveau de détail trouvé pour les réactions directes.

2.6.3 $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$

L'étude de la réaction $C(^1D) + H_2(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow CH(X^2\Pi) + H$ faiblement exothermique (0.26 eV) a été motivée par les récentes expériences [134] du groupe de P. Casavecchia (Perugia). Les calculs PST (Phase-Space Theory) de Laurent Bonnet et Jean-Claude Rayez [134] sont en accord qualitatif avec les distributions angulaires et les distributions en énergie de translation des produits mesurées. Toutefois des désaccords subsistent et il est désirable d'effectuer un calcul quantique précis pour cette réaction. Béatrice Bussery-Honvault a calculé une surface d'énergie potentielle ab-initio [31] dont les caractéristiques ont été présentées dans la section 2.2. A l'aide de cette surface, nous avons pu entreprendre une étude de la dynamique quantique de la réaction [31, 140]. Dans un premier temps, les probabilités de réaction ont été déterminées pour le moment angulaire total $J = 0$. Les calculs ont été faits dans le domaine d'énergie de collision 0 - 0.5 eV, avec une grille en énergie très dense (pas de $5 \cdot 10^{-4}$ eV).

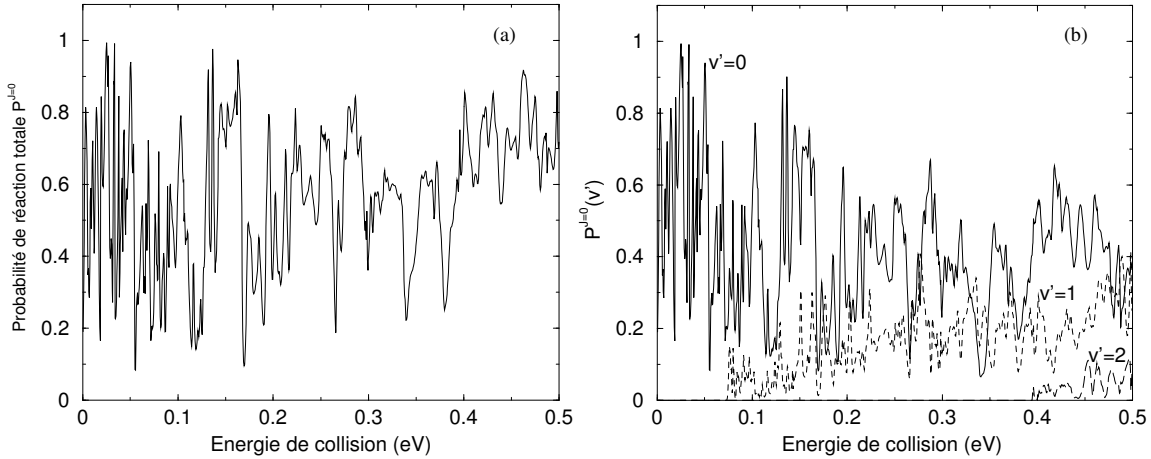


Figure 15: Probabilités de réaction totale (a) et vibrationnelles (b) en fonction de l'énergie de collision pour le moment angulaire total $J = 0$, calculées pour la réaction $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow CH(v' = 0, 1, 2) + H$.

La figure 15.a montre la probabilité de réaction totale. On voit qu'il n'y a pas de seuil de réaction en énergie, en accord avec l'absence de barrière dans la voie d'entrée $C(^1D) + H_2$, comme pour la réaction $O(^1D) + H_2$, mais en contraste avec la réaction $N(^2D) + H_2$ où un seuil existe dû à la barrière de 83 meV dans la vallée d'entrée en géométrie perpendiculaire. Les probabilités de réaction vibrationnelles sont présentées sur la figure 15b. Toutes les probabilités montrent une structure de résonances très dense, comme dans d'autres réactions telles que $He + H_2^+$ [32], $Ne + H_2^+$ [33], $N^+ + H_2$ [34, 35] et $Li + HF$ [36, 37], mais *c'est la première fois qu'une telle densité de résonances est trouvée pour une collision réactive entre atome neutre + H_2* . Ces résonances quantiques sont associés au puits profond présent dans la surface qui donne des états quasi-liés (ou résonants) de CH_2 . Dans le domaine des basses énergies de collision (< 100 meV) où les résonances sont les plus marquées, nous avons trouvé, en considérant la largeur à mi-hauteur des résonances, une durée de vie moyenne des états quasi-liés (ou résonants) d'environ 1 ps. Dans le cas de $C(^1D) + H_2$ (et aussi de $S(^1D) + H_2$), les résonances dans les probabilités de réaction à $J = 0$ sont très étroites et presque isolées les unes des autres. Au contraire, dans les réactions $N(^2D) + H_2$ et $O(^1D) + H_2$, les résonances sont larges et se chevauchent les unes les autres si bien que les probabilités varient doucement avec l'énergie de collision et qu'aucun pic de résonance n'est observé. La réaction endothermique $He + H_2^+$ qui présente un puits peu

profond de 0.3 eV est celle qui a été le plus étudiée [32, 135, 136, 137, 138, 139]. Les résonances dans ce cas sont en majorité des résonances de Feshbach et seules quelques-unes s'apparentent à des résonances de forme. Nous comptons faire une analyse détaillée des résonances rencontrées dans $C(^1D) + H_2$ et aussi dans $S(^1D) + H_2$, en ayant recours par exemple à la méthode de “time-delay” et au formalisme de la matrice de durée de vie de Smith qui ont été appliqués avec succès à $He + H_2^+$ [32, 135].

Les résonances très étroites trouvées pour $C(^1D) + H_2$ et aussi pour $S(^1D) + H_2$ (voir 2.6.4) posent une question importante. Comment se fait-il que les résonances ne soient pas si étroites dans le cas de $O(^1D) + H_2$ où le puits de potentiel est beaucoup plus profond (7.29 eV à comparer au cas de $C(^1D) + H_2$ où le puits n'est que de 4.29 eV) ? Cette question se pose aussi pour $N(^2D) + H_2$ où le puits est de 5.48 eV. En fait, les deux réactions $C(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$ sont très faiblement exothermiques. L'exothermicité est respectivement 0.26 eV et 0.29 eV. Au contraire, les deux réactions $O(^1D) + H_2$ et $N(^2D) + H_2$ sont très exothermiques (respectivement 1.92 eV et 1.33 eV). Nous voyons donc que même aux basses énergies de collision, l'excès d'énergie au dessus de la limite de dissociation du complexe intermédiaire triatomique vers les produits atome + diatome est beaucoup plus petit pour les deux premières réactions que pour les deux dernières. Le nombre de canaux ouverts pour les produits $OH + H$ et $NH + H$ formés à l'issue de cette dissociation est donc beaucoup plus important que celui pour $CH + H$ et $SH + H$. La dissociation est du coup plus lente pour les complexes CH_2 et H_2S que pour H_2O et NH_2 , ou ce qui revient au même la durée de vie des états quasi-liés ou résonants du complexe est plus longue pour CH_2 et H_2S que pour H_2O et NH_2 . Dans ces deux derniers cas, nous aurons donc des grandes largeurs de résonances tandis que les largeurs des résonances observées dans les réactions $C(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$ seront beaucoup plus petites.

En bref, les quatre réactions étant toutes des réactions d'insertion avec un puits profond, la durée de vie plus longue des complexes intermédiaires CH_2 et H_2S par rapport à H_2O et NH_2 doit être associée à la très faible exothermicité des réactions $C(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$.

Ceci est consistant avec des calculs QCT de temps de collision pour les trajectoires (voir par exemple la référence [39]). Ce temps par définition est directement une mesure de la durée de vie classique du complexe. Pour $C(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$, à une énergie de collision de 100 meV, la plupart des durées de vie sont de l'ordre de 300 fs et certaines atteignent 5 ps. Une étude similaire pour $O(^1D) + H_2$ a donné des durées de vie beaucoup plus courtes [174].

Les probabilités de réaction pour $C(^1D) + H_2$ obtenues par la méthode QCT varient lentement en fonction de l'énergie et ne montrent aucune résonance [140]. L'attribution des états quantiques des produits dans la méthode QCT a été effectuée en utilisant la procédure “Gaussian-weighted binning”(GB) qui donne de meilleurs résultats que la méthode traditionnelle des histogrammes. Nous avons ensuite calculé toutes les ondes partielles de $J = 0$ à $J = 30$ de manière à obtenir des sections efficaces intégrales et différentielles à 80 meV. La section efficace différentielle totale de réaction comporte une symétrie avant/arrière parfaite [140], ce qui est caractéristique d'une réaction avec formation d'un complexe à longue durée de vie. Les distributions rotationnelles sont représentatives elles aussi d'un mécanisme d'insertion. Une nouvelle fois, les résultats QCT sont en meilleur accord avec les résultats quantiques si la méthode GB est utilisée. En effet la méthode usuelle des histogrammes donne des distributions rotationnelles (pour un état vibrationnel fixé) qui sont nettement plus chaudes. Nos distributions rotationnelles sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement [141, 142].

Dans un second temps, après avoir pris en compte la rotation initiale de H_2 , nous avons simulé la distribution angulaire des produits dans le système du laboratoire et la distribution des vitesses (spectres de temps de vol) de l'expérience du groupe de Casavecchia à l'énergie de

collision de 80 meV [143].

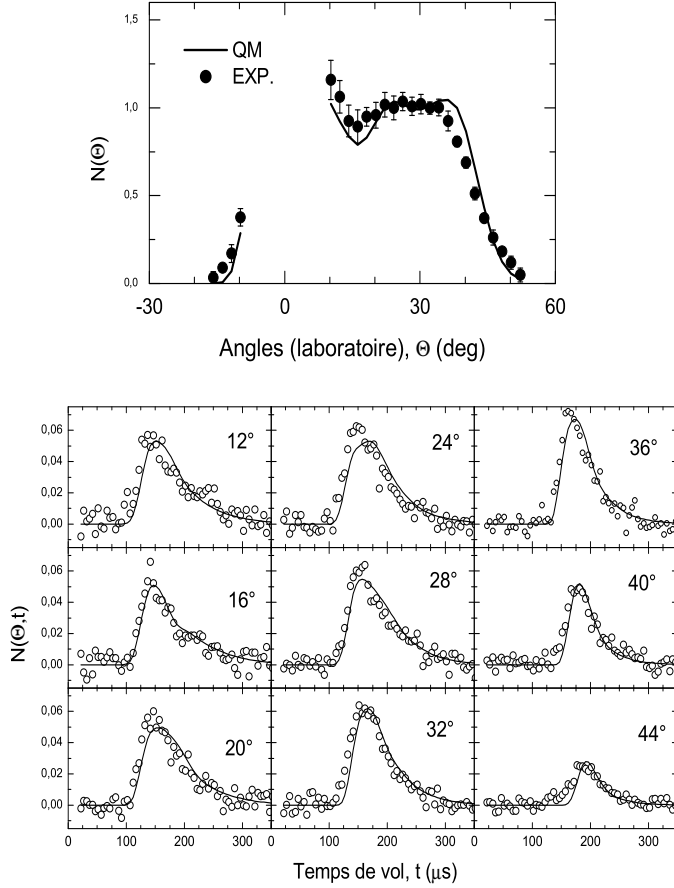


Figure 16: (a) Distributions angulaires quantiques (trait plein) et expérimentale (cercles) des produits CH. (b) Spectres de temps de vol “quantiques” (trait plein) et expérimentaux (cercles).

Comme le montre la figure 16 un accord presque quantitatif est trouvé mais il subsiste encore quelques petites différences entre théorie et expérience, à la fois dans la distribution angulaire (bosse vers 40° pour les résultats QM) et dans les spectres de temps vol pour certains angles comme 24° . Les résultats QCT, quant à eux, donnent une meilleure distribution angulaire avec notamment l’absence de la bosse, mais des spectres de temps vol en moins bon accord avec l’expérience.

Pour obtenir une meilleure comparaison entre théorie et expérience, nous pensons qu’il faut aller au delà du seul état électronique a^1A' et prendre en compte l’influence possible de l’état électronique supérieur b^1A'' . Cette idée est confortée par le fait que des résultats QCT obtenus à énergie plus haute (155 meV) sont en désaccord très net avec l’expérience. Très récemment, la surface d’énergie potentielle pour ce second état électronique excité de CH_2 a été déterminée. Des barrières très hautes aux géométries linéaire (500 meV) et perpendiculaire (3 eV) ont été mises en évidence. Toutefois, en géométrie triangle équilatéral, aucune barrière n’est visible et la surface présente un puits important d’environ 5 eV. Par conséquent, la réaction $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ peut aussi avoir lieu via cette surface $^1A''$ par un mécanisme d’insertion. Nous comptons ultérieurement étudier si la prise en compte de cette deuxième surface permet d’obtenir un accord quantitatif avec l’expérience à 80 meV et à 155 meV. Les calculs de dynamique quantique (nous) et QCT (groupe d’Aoiz) viennent tout juste de

commencer.

Récemment Liza Mouret (thèse soutenue en novembre 2002 [144]) a développé une méthode pour résoudre numériquement l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Cette méthode a d'abord été mise au point pour les collisions électron-hydrogène. Elle l'a ensuite adaptée à la description des collisions réactives, dans un premier temps restreinte au moment angulaire $J = 0$. Ce type de méthode présente dans certains cas un avantage sur les méthodes indépendantes du temps comme la méthode des coordonnées hypersphériques décrite dans la section 2.3: un seul calcul donne l'information sur toute une gamme d'énergies, ce qui est particulièrement avantageux pour les systèmes présentant une structure de résonances très dense comme $C(^1D) + H_2$. Liza Mouret a calculé avec cette méthode indépendante du temps les probabilités de réaction vibrationnelles. Ces probabilités présentent une structure de résonances très dense comme dans la figure 15. L'accord avec la méthode indépendante du temps est remarquable : les positions mais aussi les hauteurs des pics de résonances, et les seuils en énergie sont quasiment les mêmes avec les deux méthodes. Un accord semblable a aussi été trouvé pour les probabilités de réaction rotationnelles. En conclusion, les nombreuses résonances très étroites trouvées pour la première fois dans un système atome neutre + H_2 sont bien réelles et ne résultent pas d'un artéfact de la méthode indépendante du temps puisqu'elles existent aussi avec une autre méthode, dépendante du temps cette fois-ci.

2.6.4 $S(^1D) + H_2 \rightarrow SH + H$

Récemment en utilisant la technique de temps de vol avec sélection par effet Doppler, Lee et Liu [145, 146, 147, 170] ont mesuré pour plusieurs énergies de collision les sections efficaces intégrales et différentielles et les distributions d'énergie translationnelle des produits pour la réaction $S(^1D) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow SH(X^2\Pi) + H$ faiblement exothermique (0.29 eV) et ses variantes isotopiques.

Une surface d'énergie potentielle ab initio de symétrie $1^1A'$ est disponible depuis peu [148, 150]. Cette surface a un puits de potentiel profond de 4.16 eV correspondant au complexe intermédiaire H_2S . Par ailleurs, contrairement au cas de $O(^1D) + H_2$, la surface d'énergie potentielle $1^1A''$ qui conduit à un mécanisme d'arrachement donne une contribution négligeable aux énergies de collision considérées car elle présente une barrière dans la voie d'entrée de 433 meV. Donc, comme pour la réaction $C(^1D) + H_2$, la réaction $S(^1D) + H_2$ a lieu uniquement via le mécanisme d'insertion sur un grand domaine d'énergie (en dessous de 400 meV environ).

Des calculs de sections efficaces ont été effectués à l'aide de la méthode QCT [148, 149, 150]. De nombreux désaccords avec l'expérience sont apparus. Les distributions angulaires expérimentales dans le système du centre masse ont un maximum à 0° et à 180° plus prononcé que dans les distributions QCT et les effets isotopiques observés dans l'expérience ne sont pas reproduits par les calculs QCT.

Nous avons donc effectué un calcul de dynamique quantique de ces systèmes pour tenter d'élucider ces problèmes [38, 39]. Nous avons commencé par une simulation des résultats expérimentaux à 97 meV du groupe de Kopin Liu pour $S(^1D) + H_2$. Nos distributions angulaires sont en meilleur accord avec l'expérience que celles QCT. De plus nous avons trouvé que la distribution d'énergie translationnelle quantique est bimodale comme dans l'expérience, alors que la distribution quasi-classique est monomodale comme le montre la figure 17. Banares et Aoiz de Madrid ont faits de nouveaux calculs QCT plus élaborés que les précédents. Ils trouvent cette fois une bimodalité comme dans l'expérience et comme dans le cas quantique. Ceci montre combien les paramètres de convergence (nombre de trajectoires, pas d'intégration, ...) sont très délicats à manier dans une telle méthode. A ce propos, la comparaison détaillée QCT - QM

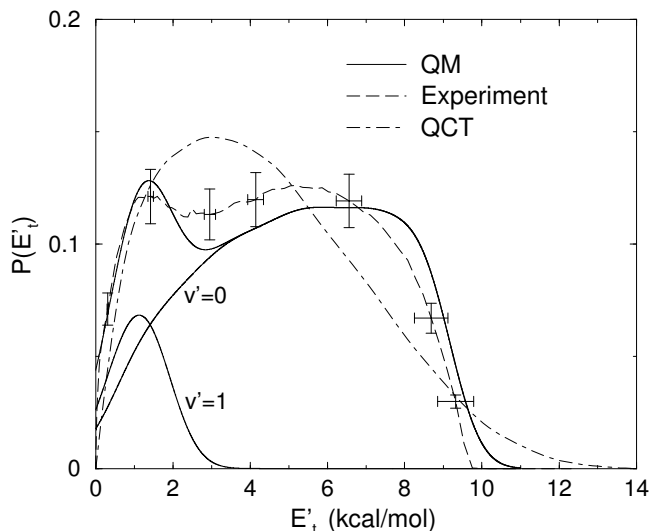


Figure 17: Distribution de l'énergie de translation du fragment SH pour une énergie de 2.24 kcal/mole (97 meV). Expérience (tirets avec barres d'erreur) [149]; calculs QCT (-.-) [149]; nos résultats QM (trait plein) avec la contribution des produits SH($v' = 0$) et SH($v' = 1$) indiquée en traits fins.

indique sans ambiguïté possible que la procédure dite de “Gaussian-weighted binning” (GB) pour l'attribution des états quantiques dans la méthode QCT est beaucoup plus précise que la traditionnelle méthode des histogrammes, comme dans le cas de $C(^1D) + H_2$.

Un test encore plus sévère de la théorie est obtenu en comparant les distributions théoriques et expérimentales en énergie de translation des produits résolues en angle de diffusion. Comme le montre la figure 11 de la référence [39], il y a un bon accord général entre les simulations théoriques et les résultats expérimentaux pour les différents domaines angulaires. La forme des distributions est bien reproduite en général, excepté pour le domaine angulaire $75^\circ - 105^\circ$ où les simulations théoriques prédisent une population plus importante pour $E'_T > 5$ kcal/mole (216 meV). La répartition en $v' = 0$ et $v' = 1$ est bien reproduite dans nos résultats quantiques.

Par ailleurs, une analyse de la section efficace différentielle suivant le moment angulaire total J a montré que tous les J contribuent aux pics vers l'avant et vers l'arrière. Un résultat intéressant est que le pic vers l'arrière pour l'état rotationnel initial $j = 0$ de H_2 est beaucoup plus marqué dans les calculs QM que QCT. Ce pic est dû en fait aux J les plus grands, notamment à $J = 27$, valeur atteinte aussi par le calcul QCT, et révèle par conséquent un effet purement quantique, qui sera bientôt analysé en détail.

2.6.5 Réactions d'insertion et caractère statistique

Nos résultats obtenus sur les réactions d'insertion peuvent servir de résultats de référence, pour tester d'autres théories qui reposent sur des méthodes classiques, quasi-classiques ou encore quantiques avec des approximations. En outre, ces réactions font intervenir des complexes intermédiaires à plus ou moins longue durée de vie, et par conséquent peuvent être étudiées a priori par les diverses théories statistiques existantes. Ces théories statistiques sont bien sûr nécessaires pour trouver les distributions angulaires et d'énergie des produits, les sections efficaces et les taux de réaction dans le cas de réactions polyatomiques qui ne peuvent pas aujourd'hui être traitées à l'aide d'une méthode quantique ou même quasi-classique.

Mais elles le sont aussi dans le cas des réactions atome-diatome afin d'évaluer le caractère statistique ou l'écart au comportement statistique de ces processus. Les premiers modèles statistiques pour des réactions qui font intervenir un complexe intermédiaire ont été publiés dans les années 50 et concernaient des collisions nucléaires. Ceux-ci ont été adaptés aux collisions moléculaires une dizaine d'années plus tard par notamment R.B. Bernstein [157], J.C.

Light [160, 161], et W.H. Miller [162].

Laurent Bonnet et Jean-Claude Rayez (Bordeaux) ont publié de nombreuses études qui reposent sur des modèles statistiques (avec un formalisme classique) [151, 152, 155, 156, 182]. Ils ont proposé par exemple un modèle statistique [152, 153, 154] dérivé de la théorie statistique PST (Phase Space Theory) [160, 161] pour caractériser et comprendre les grandes variétés de distributions d'énergie de translation des produits trouvées dans les réactions faisant intervenir des complexes triatomiques à longue durée de vie.

Si on s'intéresse aux quatre réactions d'insertion que nous avons étudiées, d'après les résultats des sections précédentes, on s'attend à ce que le modèle statistique soit mieux adapté aux réactions $C(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$ qu'aux deux autres.

Fitzcharles et Schatz [166] ont comparé les distributions vibrationnelles, rotationnelles, angulaires et de l'énergie interne des produits calculées par la méthode QCT avec les théories statistiques RRKM [167, 168] et PST pour les réactions $O(^1D) + H_2$, D_2 et HD . Leur travail indique que certaines distributions s'écartent parfois du comportement statistique, surtout pour le cas $O(^1D) + HD$. Leur conclusion sur la nature statistique ou non de ces réactions n'est pas très claire. En outre les surfaces d'énergie potentielle utilisées sont dépassées par d'autres plus récentes et beaucoup plus fiables [132, 133].

Pour la réaction $C(^1D) + H_2$, les distributions rotationnelles ont été mesurées et sont similaires à celles obtenus par la théorie statistique RRKM [142]. Les distributions angulaires et en énergie de translation des produits dérivées de l'expérience montrent un accord qualitatif avec celles obtenues par la théorie PST [134]. En outre, la fraction moyenne de l'énergie totale disponible qui va en énergie de translation, vibration et rotation des produits, respectivement $\langle f_t \rangle$, $\langle f_v \rangle$, $\langle f_r \rangle$, que nous avons calculée est en assez bon accord avec les prédictions PST [163]. Ces résultats suggèrent donc que cette réaction a un comportement quasi-statistique.

Lee and Liu ont reproduit assez bien, avec un modèle statistique PST, la distribution totale en énergie de translation des produits qu'ils ont mesurées pour $S(^1D) + D_2$ [170]. Par contre, un désaccord entre expérience et théorie est trouvé pour la distribution angulaire et pour les distributions en énergie de translation des produits à un angle de diffusion donné.

Une autre approche statistique qui repose sur la théorie RRKM a été appliquée pour la réaction $S(^1D) + H_2$, D_2 , HD et a conduit à une mauvaise interprétation du processus mis en jeu [164], en affirmant que le complexe intermédiaire avec une durée de vie courte et que cette réaction n'était pas du tout statistique.

Enfin, nous avons comparé à 165 meV nos distributions vibrationnelles et angulaire avec celles obtenues par un modèle PST [163] pour la réaction $N(^2D) + H_2$. Les distributions vibrationnelles PST et quantique sont très similaires, tandis que la distribution angulaire PST sous-estime les pics de diffusion vers l'avant et vers l'arrière. Les fractions moyennes $\langle f_t \rangle$, $\langle f_v \rangle$, $\langle f_r \rangle$ sont en assez bon accord avec les prédictions PST. Ces résultats indiquent donc un comportement quasi-statistique de cette réaction.

Très récemment, David Manolopoulos et ses collègues (Oxford) ont mis au point un modèle statistique quantique rigoureux pour les réactions d'insertion atome-diatome [158, 159] qui est une combinaison des idées de Pechukas and light [160, 161] et la théorie de capture de Clary and Henshaw [165]. L'hypothèse de base de Pechukas et Light est que le complexe formé se décompose de manière égale dans les canaux des réactants et des produits qui vérifient la conservation de l'énergie totale et du moment angulaire total. Dans leur modèle, l'interaction entre l'atome et la molécule diatomique dans chaque arrangement était supposée à symétrie sphérique. Aujourd'hui cette hypothèse n'a plus lieu d'être car d'une part le calcul de surface d'énergie potentielle globale pour les réactions atome-diatome s'est généralisé, d'autre part sont apparues des théories de capture plus sophistiquées comme celle de Clary and Henshaw

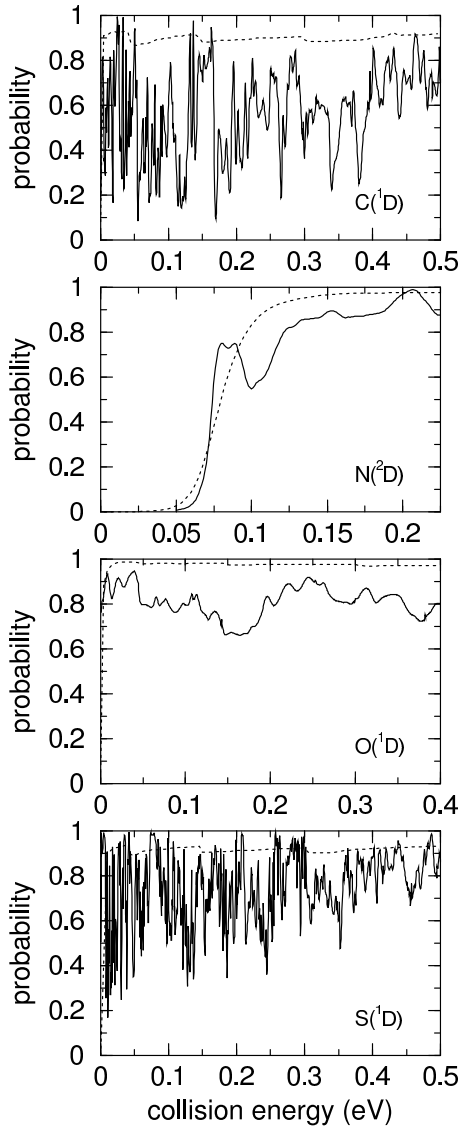


Figure 18: Probabilité de réaction totale QM (trait plein) et statistique (trait pointillé) pour $J = 0$ en fonction de l'énergie de collision pour les quatre réactions (de bas en haut) $C(^1D) + H_2$, $N(^2D) + H_2$, $O(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$ avec H_2 dans l'état rovibrationnel ($v=0, j=0$).

qui repose sur le formalisme quantique standard d'équations couplées et qui prend en compte l'anisotropie des interactions atome-diatome à longue distance. Signalons en outre que le modèle de David Manolopoulos prend en compte aussi la symétrie du système avec la conservation de la parité de permutation de deux atomes et la parité d'inversion triatomique.

Ils ont appliqué cette théorie aux réactions $C(^1D) + H_2$, $N(^2D) + H_2$, $O(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$. De manière général, ils trouvent un accord relativement bon avec nos résultats quantiques pour toutes ces réactions. De manière plus précise, un accord qualitatif, voire quantitatif dans certains cas est obtenu pour les distributions vibrationnelles et les sections efficaces différentielles totales. Soulignons que leur théorie donne les valeurs absolues des sections efficaces. Toutefois il subsiste des désaccords entre les résultats statistiques et les nôtres.

Le désaccord le plus frappant est trouvé dans la variation des probabilités de réaction en fonction de l'énergie de collision pour un moment angulaire total $J = 0$ comme le montre la figure 18. Ceci peut se comprendre car dans ce cas peu de canaux ouverts interviennent dans la réaction. Les valeurs statistiques surestiment les nôtres à toutes les énergies. En outre la riche structure de résonances trouvée dans le cas quantique n'est bien sûr pas reproduite par le

modèle statistique. Toutefois ce modèle qui utilise une théorie de capture quantique reproduit assez bien le comportement au seuil de la probabilité de réaction totale dans le cas de $N(^2D) + H_2$ qui est dû à l'effet tunnel.

Les fonctions d'opacité, ou probabilités de réaction en fonction du moment angulaire total J , calculées par le modèle statistique reproduisent très bien celles obtenues par notre méthode à grands J pour toutes les réactions (cf figure 3 de la référence [159]). Pour les petits J où peu de canaux sont ouverts, un désaccord important est constaté (comme pour $J = 0$).

Pour $N(^2D) + H_2$, les sections efficaces résolues vibrationnellement calculées par leur modèle surestiment les nôtres aux énergies de collision 70, 110, 165 meV [158]. Ces différences deviennent plus petites quand l'énergie augmente, car le nombre de canaux augmentent favorisant ainsi le caractère statistique de la réaction, et à 165 meV l'accord est presque parfait. Toutefois, à cette même énergie, un désaccord apparaît dans les sections efficaces résolues rotationnellement. En effet, à un nombre quantique vibrationnel fixé v' de NH, nos sections sont plus grandes que celles obtenues par le modèle statistique. Ceci est d'autant plus vrai que le nombre quantique vibrationnel est petit, la différence la plus importante étant obtenue pour l'état vibrationnel $v' = 0$ de NH.

Pour $O(^1D) + H_2$, les distributions vibrationnelles statistiques [158] sont en excellent accord avec les nôtres. Les distributions rotationnelles en bon accord qualitatif avec nos résultats présentent malgré tout des différences de même type que celles trouvées pour $N(^2D) + H_2$.

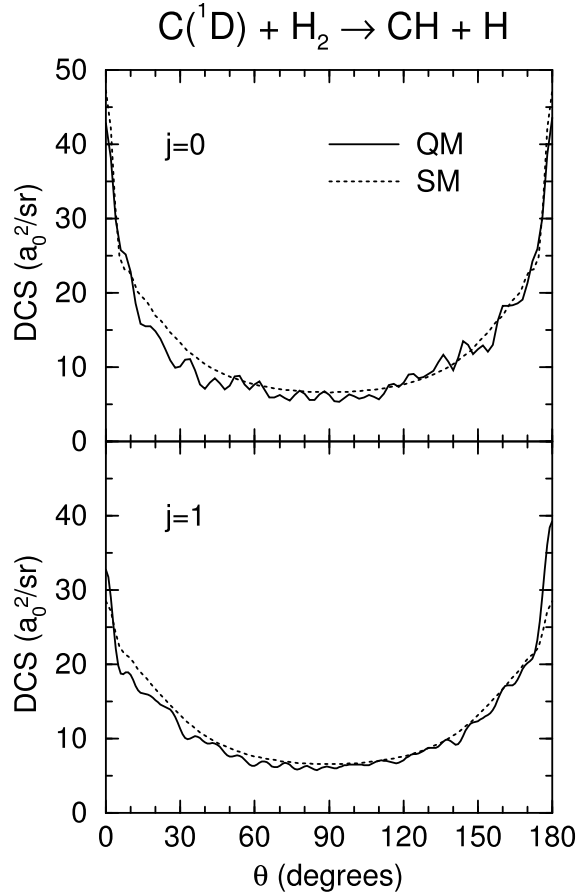


Figure 19: Section efficace différentielle QM (trait plein) et statistique (SM, trait pointillé) pour la réaction $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0, 1)$.

David Manolopoulos et ses collègues ont pu aussi déterminer les sections efficaces différentielles pour les quatre réactions précitées [159] à l'aide d'une approximation supplémentaire appelée "Random Phase Approximation". Celle-ci porte sur les phases des éléments "réactifs"

de la matrice de diffusion S [162]. Les sections efficaces différentielles totales pour $C(^1D) + H_2$ (montrées sur la figure 19) et $S(^1D) + H_2$ sont en accord quantitatif avec les nôtres. Elles reproduisent très bien la diffusion sur le côté mais aussi la forte polarisation des distributions quantiques exactes et en particulier les hauteurs des pics vers l'avant et vers l'arrière pour l'état rotationnel $j = 0$ de $H_2(v = 0)$, ce qui n'était pas le cas des calculs quasi-classiques [31, 38, 39, 140]. Pour les deux autres réactions, $N(^2D) + H_2$ et $O(^1D) + H_2$, les distributions angulaires obtenues par notre méthode présentent une légère asymétrie (plus de diffusion soit vers l'avant, soit vers l'arrière suivant l'énergie de collision) tandis que le modèle statistique par nature donne toujours des distributions symétriques. On peut interpréter ce résultat comme un écart au comportement statistique pour ces deux réactions. Enfin des désaccords importants sont trouvés pour toutes les réactions dans les sections différentielles résolues vibrationnellement et encore plus dans celles résolues rotationnellement.

En conclusion, on peut dire que les quatre réactions d'insertion $C(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$, $N(^2D) + H_2$ et $O(^1D) + H_2$ présentent un caractère statistique certain qui est encore plus marqué pour les deux premières à cause d'une durée de vie plus longue du complexe intermédiaire. Toutefois, on peut parler de réaction statistique tant qu'on s'intéresse à des quantités suffisamment moyennées comme les sections efficaces intégrales totales ou résolues vibrationnellement, ou encore comme les sections efficaces différentielles totales.

2.6.6 Chaos quantique

Le chaos quantique a été étudié en physique moléculaire surtout dans les spectres des niveaux d'énergie vibronique de molécules comme NO_2 [175]. Les niveaux d'énergie d'un système régulier sont répartis au hasard, tandis que ceux d'un système chaotique sont fortement corrélés. Par contre, le chaos quantique a été peu étudié dans le cadre des collisions, réactives ou non réactives. Durant ces dix dernières années, des critères sur la matrice de diffusion S ont été établis [176, 177, 178], indiquant si une collision obéit à un régime chaotique, régulier ou intermédiaire. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux réactions directes $F + H_2$ et $F + D_2$. Ensuite, nous avons considéré les trois réactions indirectes $N(^2D) + H_2$, $O(^1D) + H_2$ et $C(^1D) + H_2$. Pour caractériser le régime de ces collisions, nous avons tracé l'histogramme des probabilités d'état à état (module au carré des éléments de la matrice S , $|S_{ij}|^2$), et analysé la statistique des plus proches voisins pour les valeurs propres de la matrice S . Les résultats sont assez nets. Le régime caractérisant les réactions directes (à complexe intermédiaire à courte durée de vie) est régulier, tandis que celui caractérisant les réactions indirectes (à complexe intermédiaire à longue durée de vie) est chaotique [40].

Nous avons aussi procédé à d'autres tests sur la distribution des niveaux d'énergie adiabatiques hypersphériques $\epsilon_i(\rho)$ pour la réaction $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ à 80 meV, dépendant paramétriquement de l'inertie totale à trois corps évaluée par le rayon hypersphérique ρ . Une transition a été identifiée. A grand ρ (ce qui correspond à $C(^1D) + H_2$ ou $CH + H$), la statistique est proche de la loi de Poisson (comportement régulier), tandis qu'à petit ρ (correspondant au complexe intermédiaire CH_2) la statistique suit plutôt la loi de Wigner qui caractérise dans ce cas le chaos quantique.

La figure 20a présente l'histogramme des éléments $|S_{ij}|^2$ pour l'onde partielle $J = 15$ à une énergie de collision de 140 meV pour la réaction directe $F + D_2$. Il est très éloigné de la distribution de Poisson (représentée par la courbe en trait plein) qui caractérise le régime chaotique pour les collisions. Au contraire, l'histogramme des éléments $|S_{ij}|^2$ pour l'onde partielle $J = 15$ à une énergie de collision de 165 meV pour la réaction indirecte $N(^2D) + H_2$ (figure 20b) est très proche de la distribution de Poisson, indiquant donc la nature chaotique

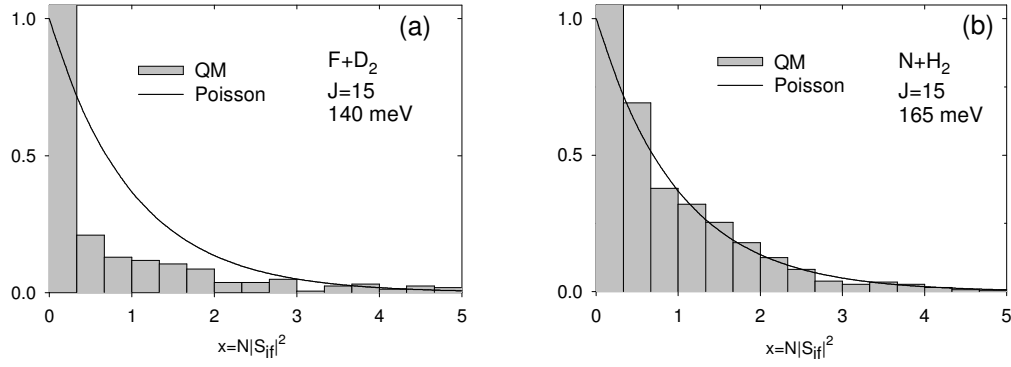


Figure 20: (a) Histogramme de $|S_{ij}|^2$ pour la réaction directe $F + D_2 \rightarrow DF + D$. (b) Histogramme de $|S_{ij}|^2$ pour la réaction indirecte $N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$

de cette réaction.

Nos résultats rejoignent ceux obtenus auparavant par des méthodes QCT [179, 180, 181, 182]. En physique classique le régime régulier est caractérisé par des trajectoires simples et de courtes durée de vie, correspondant à la formation d'un complexe intermédiaire de courte durée de vie. Au contraire, le régime chaotique caractérisé par des trajectoires compliquées et de longues durée de vie correspond à la formation d'un complexe intermédiaire de longue durée vie. Ces études ont montré aussi que l'anisotropie du puits de potentiel est un paramètre clé qui est responsable de la transition du régime régulier (anisotropie faible) vers le régime chaotique (anisotropie forte).

3 COLLISIONS INELASTIQUES ATOME-ATOME

3.1 Relaxation spin-orbite de l'aluminium avec l'argon

Le taux de relaxation spin-orbite de l'aluminium correspondant au processus $\text{Al}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{Ar} \rightarrow \text{Al}(^2\text{P}_{1/2}) + \text{Ar}$ a été mesuré par l'équipe d'Astrochimie Expérimentale [41]. Afin d'entreprendre l'étude de la dynamique de l'interaction aluminium-argon, il a fallu tout d'abord construire les courbes d'énergie potentielle des états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ [41] mises en jeu lorsque les deux atomes sont dans l'état $\text{Al}(^2\text{P})$ et $\text{Ar}(^1\text{S})$. Béatrice Bussery-Honvault de notre équipe a traité cette interaction de type van der Waals suivant une approche semi-perturbative. Elle a utilisé un développement multipolaire du potentiel dans la région asymptotique et calculé les coefficients C_n ($n=6,8,\dots$) correspondants jusqu'à l'ordre 2 des perturbations. La région à courte portée a été traitée suivant une approche moléculaire de type CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) construite sur un espace actif minimum. Le potentiel total s'obtient en sommant cette dernière contribution avec les contributions de dispersion précédentes pondérées par des fonctions d'atténuation. La distance d'équilibre, R_e , et l'énergie de dissociation, D_e valent, respectivement pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, 9.2 a_0 , 7.2 a_0 et 74.9 cm^{-1} , 171.1 cm^{-1} .

Le calcul des sections efficaces de relaxation spin-orbite [41] a été effectué à l'aide d'un programme close-coupling [44]. Les taux de collision ont été déterminés en faisant la moyenne de Boltzmann des sections efficaces. Les valeurs des taux calculées montrent un bon accord avec l'expérience dans la gamme de température mesurée (44 - 140 K). Elles reproduisent l'évolution du taux en fonction de la température mais quantitativement restent supérieures aux valeurs expérimentales. Elles se montrent par ailleurs très sensibles à la profondeur du puits de potentiel de l'état $^2\Sigma^+$. Une variation de 15 cm^{-1} (16 %) de la profondeur conduit à une variation de 350 % du taux de réaction.

3.2 Relaxation spin-orbite du carbone et du silicium avec l'hélium

3.2.1 Courbes d'énergie potentielle

L'interaction d'un atome de gaz rare avec un atome d'état ^3P donne lieu à deux états électroniques, un état $^3\Sigma^-$ non dégénéré et un état $^3\Pi$ doublement dégénéré. Ces potentiels ont été obtenus par Béatrice Bussery-Honvault en utilisant deux méthodes différentes : une approche entièrement ab initio (CASPT2) et une approche hybride (CASSCF + Dispersion comme dans AlAr). Nous ne rentrerons pas ici dans le détail du calcul des courbes d'énergie potentielle qui est exposé dans la référence [42]. Pour les deux systèmes, l'état fondamental est l'état $^3\Sigma^-$ avec un puits d'une profondeur de 25 cm^{-1} à 6.0 a_0 pour CHe et de 40 cm^{-1} à 6.5 a_0 pour SiHe tandis que l'état $^3\Pi$ a une énergie de liaison beaucoup plus petite (quelques cm^{-1}) à une distance interatomique plus élevée qui vaut 7.5 a_0 pour CHe et 9 a_0 pour SiHe .

3.2.2 Sections efficaces et taux de transition

Le taux de relaxation spin-orbite de $\text{Si}(^3\text{P})$ avec l'hélium a été mesuré à basse température par l'équipe d'Astrochimie expérimentale [42]. Nous avons utilisé les courbes d'énergie potentielle décrites plus haut pour calculer les sections efficaces de relaxation spin-orbite à l'aide d'un programme close-coupling [44]. Les résultats théoriques des taux de relaxation spin-orbite du silicium [42] pour les transitions $^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{P}_0$ et $^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{P}_1$ sont en assez bon accord avec les données expérimentales (figure 21) et reproduisent l'évolution en température des taux mesurés. Ce n'est pas le cas pour la transition $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$ où la courbe théorique est incurvée en sens inverse de la courbe expérimentale.

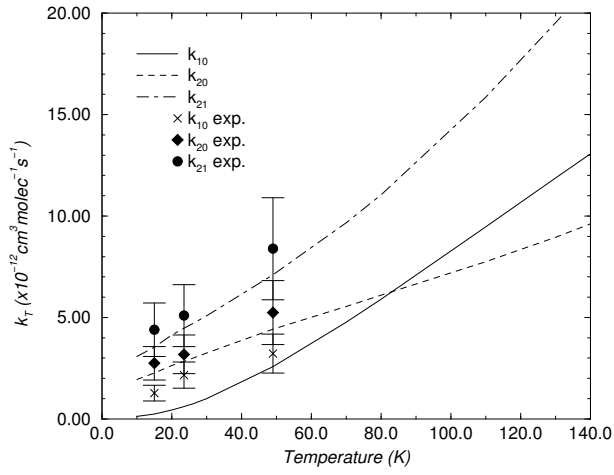


Figure 21: Taux de relaxation $k_{jj'}$ du silicium 3P_j par collision avec l'hélium. Les taux mesurés par l'équipe d'Astrochimie Expérimentale du laboratoire PALMS sont indiqués par des symboles avec les barres d'erreur.

Les taux de collision calculés pour C + He [42] sont en bon accord avec les taux théoriques obtenus par d'autres groupes [183, 184], mais l'accord avec l'expérience est assez mauvais, surtout pour les transitions $2 \rightarrow 0$ et $2 \rightarrow 1$. Pour ces transitions, les taux théoriques sont jusqu'à 3 fois plus grands que les taux expérimentaux. Ces différences sont surprenantes vu que la technique expérimentale employée est la même que pour Si + He. Elles demeurent non expliquées pour l'instant, mais de nouvelles expériences sont prévues à Rennes dans l'équipe d'Astrochimie Expérimentale.

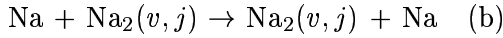
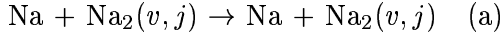
Les références [41, 42] présentent pour tous ces systèmes les résultats théoriques en détail et leur comparaison avec l'expérience.

4 COLLISIONS A ULTRA-BASSE ENERGIE

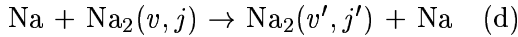
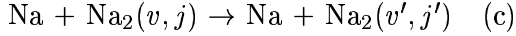
4.1 Théorie

4.1.1 Adaptation aux énergies de collision ultra-basses

Nous nous intéressons à la formation de molécules d'alcalin diatomique comme Na_2 à partir d'atomes froids ou condensés. La collision étudiée est du type alcalin-dialcalin comme $\text{Na}(^2\text{S}) + \text{Na}_2(a^3\Sigma_u^+)$. Nous avons vu plus haut dans la section 1.3 que les processus collisionnels élastiques, inélastiques et réactifs jouent un rôle important dans la formation de molécules froides et la stabilité d'un condensat moléculaire. Toutefois, leur rôle sont très différents. Tout d'abord, les collisions élastiques sont de "bonnes" collisions parce qu'elles permettent la thermalisation du gaz dans le piège et par suite permettent le refroidissement évaporatif qui est l'étape finale nécessaire pour obtenir la condensation. Il faut distinguer deux sortes de collisions énergétiquement élastiques, celles sans échange d'atomes (a) et celles avec échange d'atomes (b), par exemple :



Le processus (b) est en fait une collision réactive (dite aussi de réarrangement) énergétiquement élastique. Au contraire, les collisions non énergétiquement élastiques ne sont pas favorables à la formation de molécules froides car elles sont sources de chaleur. Elles convertissent l'énergie interne en énergie cinétique, menant à l'éjection des molécules hors du piège. Encore une fois, il faut distinguer deux types de processus, les collisions inélastiques (sans échange d'atomes) (c) et les collisions réactives (avec échange d'atomes) (d), par exemple :



Dans les processus (c) et (d), l'état final (v', j') de Na_2 a une énergie rovibrationnelle qui est plus petite que celle de l'état initial (v, j) . Ces processus détruisent donc l'état quantique initiale de la molécule Na_2 . En fait, les contributions inélastiques (c) et réactives (d) ne peuvent pas être distinguées. Le processus dit de "quenching" en anglais (que l'on pourrait traduire par "destruction"), résulte d'interférences entre ces deux types de collision.

Nous avons choisi un formalisme indépendant du temps qui s'avère être le bon choix pour les énergies ultra-basses. Bien sûr, il est essentiel d'inclure les trois dimensions de l'espace et les symétries adéquates pour décrire les quatre processus ci-dessus en incluant les trois arrangements possibles qui sont indiscernables les uns des autres pour trois particules identiques. Notre méthodologie permet d'obtenir les sections efficaces et les taux de réaction pour les processus élastiques et de quenching. A priori, on peut penser que les calculs de dynamique quantique sont plus faciles à ultra-basse énergie puisque seul l'onde partielle s ($l = 0$) intervient à la limite énergie nulle. Toutefois la fonction d'onde est influencée par le potentiel jusqu'à de très grandes distances (jusqu'à $10000 a_0$) et donc le domaine d'intégration des équations couplées doit être étendu. Nous avons utilisé deux méthodes complémentaires. A courte distance, c'est-à-dire pour un rayon hypersphérique inférieur à $50 a_0$, suffisant pour obtenir une séparation nette des voies d'entrée et de sortie (on pourrait aller plus loin mais le temps de calcul devient trop grand), la méthode des coordonnées hypersphériques décrite dans la section 2.3 est employée.

Dans la région externe, nous avons utilisé le formalisme standard de Arthurs-Dalgarno [185] qui est basé sur les coordonnées de Jacobi. Pour l'instant, nous considérons uniquement le canal de la voie d'entrée en négligeant les couplages avec les autres canaux. Ceci conduit à une équation de Schrödinger radiale avec un potentiel isotropique $U(R)$:

$$\left(-\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} + U(R)\right)F(R) = \frac{k^2}{2\mu}F(R) \quad (10)$$

où μ est la masse réduite du système Na-Na₂, k le vecteur d'onde relatif et l le moment angulaire orbital relatif. Le potentiel $U(R)$ a un comportement en C/R^6 avec un coefficient asymptotique (de l'interaction isotropique de dispersion à longue portée) $C = 3174$ au qui est proche de la valeur ab-initio 3216 au récemment obtenue [186].

Ouvrons une petite parenthèse à ce propos. Le comportement à longue portée des potentiels interatomiques ou intermoléculaires est très important pour décrire les collisions à ultra basse énergie (longueurs de diffusion, sections efficaces,...). Pour cela, on peut considérer le développement multipolaire du potentiel qui permet d'obtenir une grande précision à grande distance. Béatrice Bussery-Honvault de notre équipe et Michel Rérat de l'université de Pau ont calculé les coefficients de ce développement pour des systèmes atome-diatome et diatome-diatome formés d'alcalins [186, 187]. Ils ont utilisé la méthode TDGI (Time Dependent Gauge Invariant) pour calculer les polarisabilités multipolaires dynamiques des monomères perturbés par un champ électrique de fréquence variable. Ces quantités permettent ensuite d'obtenir les coefficients à longue portée du potentiel d'interaction. Récemment, ils ont calculé les coefficients asymptotiques C_6 et C_8 des interactions Li + Li₂, Li + Na₂, Na + Li₂, Na + Na₂, K + K₂ et les C_6 des interactions Li₂ + Li₂, Na₂ + Li₂, Na₂ + Na₂ et K₂ + K₂. Ils ont également étudié la dépendance des polarisabilités statiques et des C_6 en fonction de la distance interatomique de la diatomique, ce qui nous sera utile ultérieurement.

L'équation 10 est résolue numériquement par une méthode de différence finie dans l'intervalle 50-10 000 a_0 . La projection des fonctions d'onde dans les parties internes et externes est effectuée sur une frontière qui est une hypersphère de rayon 50 a_0 . Cela conduit à la matrice de réactance K et à la matrice de diffusion S .

4.1.2 Lois de Wigner

En 1948, Wigner étudia les sections efficaces pour différents processus collisionnels à des énergies de collision voisines de zéro [188]. Il montra que dans ce régime ultra-froid les sections efficaces suivent des lois en énergie qui sont générales et très simples. Toutes les grandeurs données dans la suite de ce paragraphe sont en unité atomique.

Pour les collisions élastiques (a) et (b) de la section précédente 4.1.1, les sections efficaces pour la transition i vers f s'écrivent

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{elas} \sim k_i^{4l_i} \quad (11)$$

avec $i = f$ ici car le processus est élastique, l_i moment cinétique orbital initial du mouvement relatif atome/molécule, et k_i le vecteur d'onde relatif initial qui s'écrit :

$$k_i = (2\mu E)^{1/2} \quad (12)$$

avec μ = masse réduite atome-diatome et E énergie de collision. Cette section peut donc se réécrire en fonction de l'énergie de collision

$$\sigma^{elas} \sim E^{2l_i} \quad (13)$$

A énergie quasi-nulle, seul $l_i = 0$ intervient, et pour cette valeur du moment cinétique relatif, la section devient :

$$\sigma^{elas} \sim \text{constante} \quad (14)$$

Le taux de collision élastique K^{elas} en fonction de l'énergie de collision est donné par

$$K^{elas} = \sigma^{elas} v \quad (15)$$

ce qui donne

$$K^{elas} \sim E^{2l_i+1/2} \quad (16)$$

et donc pour $l_i = 0$,

$$K^{elas} \sim E^{1/2} \quad (17)$$

Les lois ne sont pas les mêmes pour les collisions non-élastiques ou de quenching (c) et (d) de la section précédente 4.1.1. Nous nous sommes intéressés en particulier à la relaxation vibrationnelle d'une molécule par un atome (ex: $\text{Na}_2(v, j)$ par Na).

Les sections efficaces de quenching s'écrivent (avec les mêmes notations) :

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{qu} \sim E^{l_i-1/2} \quad (18)$$

ce qui donne pour $l_i = 0$,

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{qu} \sim E^{-1/2} \quad (19)$$

On en déduit le taux de collision de quenching pour $l_i = 0$:

$$K_{i \rightarrow f}^{qu} \sim \text{constante} \quad (20)$$

4.1.3 Longueur de diffusion

On définit la longueur de diffusion a par :

$$a = \lim_{k \rightarrow 0} \left(-\frac{\delta(k)}{k} \right) \quad (21)$$

où $\delta(k)$ est le déphasage dû au potentiel. La longueur de diffusion est un paramètre cruciale dans les processus atomiques et moléculaires à ultra-basse énergie. Nous avons vu dans la section 1.3 qu'elle caractérise les interactions entre particules et intervient dans l'équation de Gross-Pitaevskii qui gouverne la fonction d'onde d'un condensat de Bose-Einstein. La longueur de diffusion est une grandeur microscopique qui est lié directement à des grandeurs macroscopiques comme la taille, la stabilité ou la durée de vie du condensat. Quand la collision atome-atome est purement élastique, la longueur de diffusion a est un nombre réel. Si a est positif, le condensat est toujours stable, et si a est négatif, le condensat peut devenir instable si le nombre d'atomes dépassent un certain nombre critique, par exemple 1000 pour le lithium 7. Au contraire quand la collision est non-élastique, la longueur de diffusion est complexe (à cause du déphasage $\delta(k)$ qui devient complexe). La partie réelle $Re(a)$, la partie imaginaire $Im(a)$ et le module de a vont jouer des rôles différents.

A ultra-basse énergie, les sections efficaces sont entièrement déterminées par la connaissance de la longueur de diffusion:

$$\sigma^{elas} = 4\pi|a|^2 \quad (22)$$

$$\sigma^{qu} = -\frac{4\pi Im(a)}{k} \quad (23)$$

Les taux de collision ont alors pour expression:

$$K^{elas} = \frac{4\pi|a|^2}{\mu} k \quad (24)$$

$$K^{qu} = -\frac{4\pi}{\mu}Im(a) \quad (25)$$

Nous voyons par exemple que la partie imaginaire est liée directement au taux de collision de quenching.

4.2 Na + Na₂

Nous avons entrepris l'étude des collisions entre atomes et molécules d'alcalins à ultra-basse énergie car les systèmes d'alcalins sont les plus étudiés dans les expériences de molécules froides. Nous avons considéré [87, 189] le système Na + Na₂($v = 1, 2, 3, j = 0$) pour lequel une surface d'énergie potentielle était disponible pour l'état quartet $1^4A'$ de Na₃ [190]. Cette collision fait intervenir notamment un réarrangement d'atomes avec un mécanisme d'insertion. J'ai pu vérifier les lois de seuil en énergie et leur domaine de validité, déterminer les longueurs de diffusion, les sections efficaces et les taux de réaction à ultra-basse énergie. C'est la première étude de dynamique quantique de ce type dans ce domaine d'énergie. Goulven Quémener vient de commencer en septembre 2003 une thèse (dont j'assure la direction) au sein de l'équipe SIMPA sur cette thématique.

Nous avons considéré les collisions où les atomes sont dans leur état de spin maximum $F = F_{max} = 2$ en utilisant une fonction d'onde nucléaire totalement symétrique (symétrie A_1 du groupe de permutation nucléaire P_3). Plus précisément, on a pour chaque atome de sodium, un spin électronique $S = 1/2$ et $M_S = +1/2$, un spin nucléaire $I = 3/2$ et $M_I = +3/2$ et donc un spin total $F = I + S = F_{max} = 2$ et $M_F = +2$. Dans cette première étude, les interactions magnétiques ont été négligées. Par conséquent, le spin électronique et le spin nucléaire demeurent inchangés durant la collision.

La figure 22 montre qu'aux énergies plus basses que 100 μ K, les taux de relaxation vibrationnelle sont beaucoup plus grands que les taux élastiques, ce qui est défavorable pour la formation de molécules froides à l'aide de la technique de refroidissement évaporatif. Les lois de seuil de Wigner sont vérifiées en dessous de 10^{-5} K. Nous nous sommes aussi intéressés aux effets du terme à trois corps. Le potentiel total V_{tot} pour l'état quartet $1^4A'$ de Na₃ est construit de façon usuelle comme la somme de deux contributions, une première due aux potentiels additifs de paires atome-atome et une seconde due au terme non-additif à trois corps.

$$V_{tot}(r_1, r_2, r_3) = V(r_1) + V(r_2) + V(r_3) + W_{3Higgins}(r_1, r_2, r_3) \quad (26)$$

où les r_i sont les distances interatomiques, V le potentiel $^3\Sigma_u^+$ de Na₂ et $W_{3Higgins}$ est le terme d'interaction à trois corps.

Une caractéristique majeure de ce potentiel est l'importance du terme à trois corps. Le groupe de J.M. Hutson a montré [191] que le terme à trois corps doit être pris en compte pour décrire correctement la surface d'énergie potentielle. Ceci est vrai pour le système Na₃, mais aussi pour les autres systèmes d'alcalins. Par exemple, 80 % du potentiel total autour du minimum absolu (géométrie triangle équilatéral) provient du terme à trois corps. La figure 22 montre que l'effet du terme à trois corps est très important aussi sur la dynamique, surtout pour les collisions élastiques, et qu'en aucun cas il ne faudra négliger les contributions de ce terme dans les futures études de ce type. Les oscillations visibles dans les taux de collision élastique à des énergies plus grandes que 1 mK sont dues aux petits déphasages complexes δ . En fait, ces oscillations proviennent des sections efficaces élastiques qui rappelons-le sont proportionnelles à $\sin^2\delta$ pour $l = 0$. Bien sûr, si l'on tient compte des autres valeurs de l , la section efficace élastique totale ne présentera plus de telles oscillations.

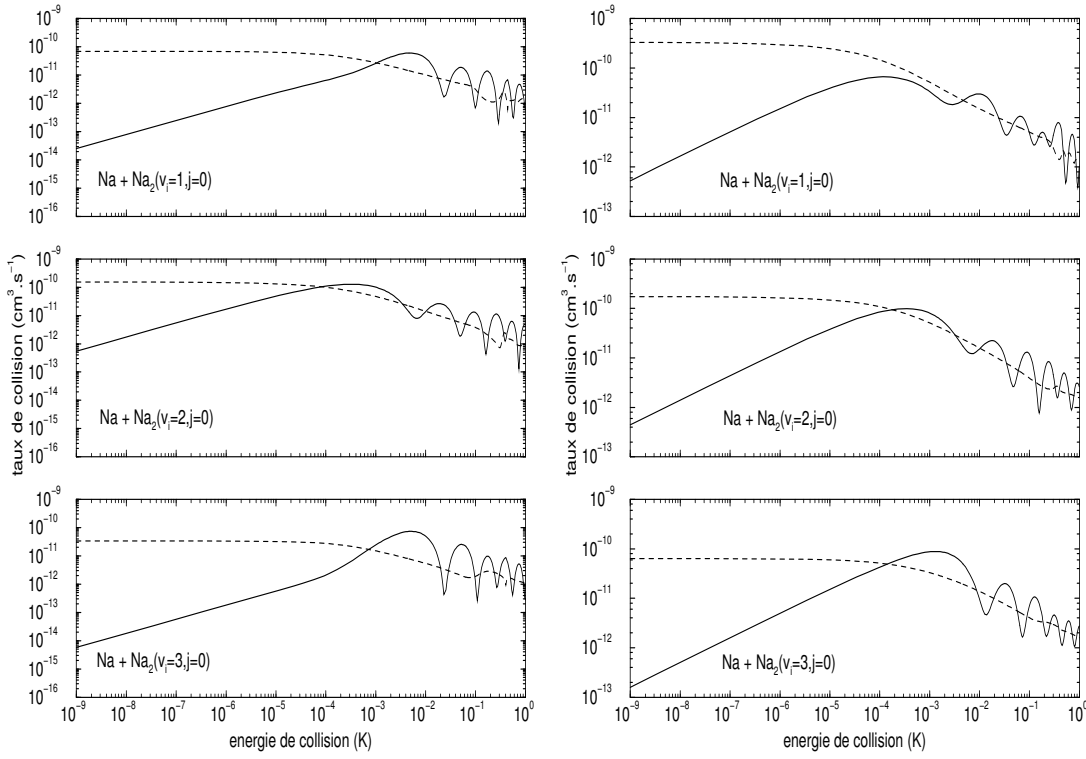


Figure 22: Taux de collision élastique (trait plein) et de relaxation vibrationnelle (pointillés) pour la réaction $\text{Na} + \text{Na}_2(v = 1, 2, 3, j = 0)$. A gauche, potentiel sans terme à trois corps. A droite, potentiel complet avec terme à trois corps.

Vu l'effet important du terme à trois corps sur la dynamique, nous avons souhaité étendre notre étude à la sensibilité des longueurs de diffusion, des sections efficaces et des taux de réaction vis à vis du terme à trois corps. On écrit le terme d'interaction à trois corps W_3 de la façon suivante :

$$W_3 = \lambda W_{3\text{Higgins}} \quad (27)$$

Dans cette expression λ désigne un paramètre sans dimension qui simule l'importance du terme à 3 corps sur la surface d'énergie potentielle.

Nous remarquons sur la figure 23 que les sections efficaces élastiques et de quenching pour l'état vibrationnel initial $v_i = 1$, sont très sensibles au paramètre λ , donc au terme à 3 corps. Une variation de 1% du paramètre λ correspondant à une variation d'environ 10 cm^{-1} sur le minimum de la surface d'énergie potentielle de $\text{Na}_3(1^4A')$. Actuellement, les calculs ab-initio ne sont pas assez précis pour donner la valeur correcte des sections efficaces pour cet état vibrationnel. La sensibilité est moindre pour l'état vibrationnel initial $v_i = 2$, et surtout $v_i = 3$ où la section efficace totale de quenching est quasiment constante. Toutefois, les sections efficaces de quenching résolues vibrationnellement varient un peu plus en fonction de λ . Par exemple, pour $v_i = 2$, la section pour $v_f = 1$ domine pour $\lambda = 0.98$ et 1.02 , tandis que la section pour $v_f = 0$ domine quand $\lambda = 1$. Nous voyons que pour $v_i = 3$, les sections résolues en v_f restent quand même quasi-constantes. Ceci peut s'expliquer soit par un comportement analogue (indépendance vis à vis de λ) des sections efficaces résolues rotationnellement, ou au

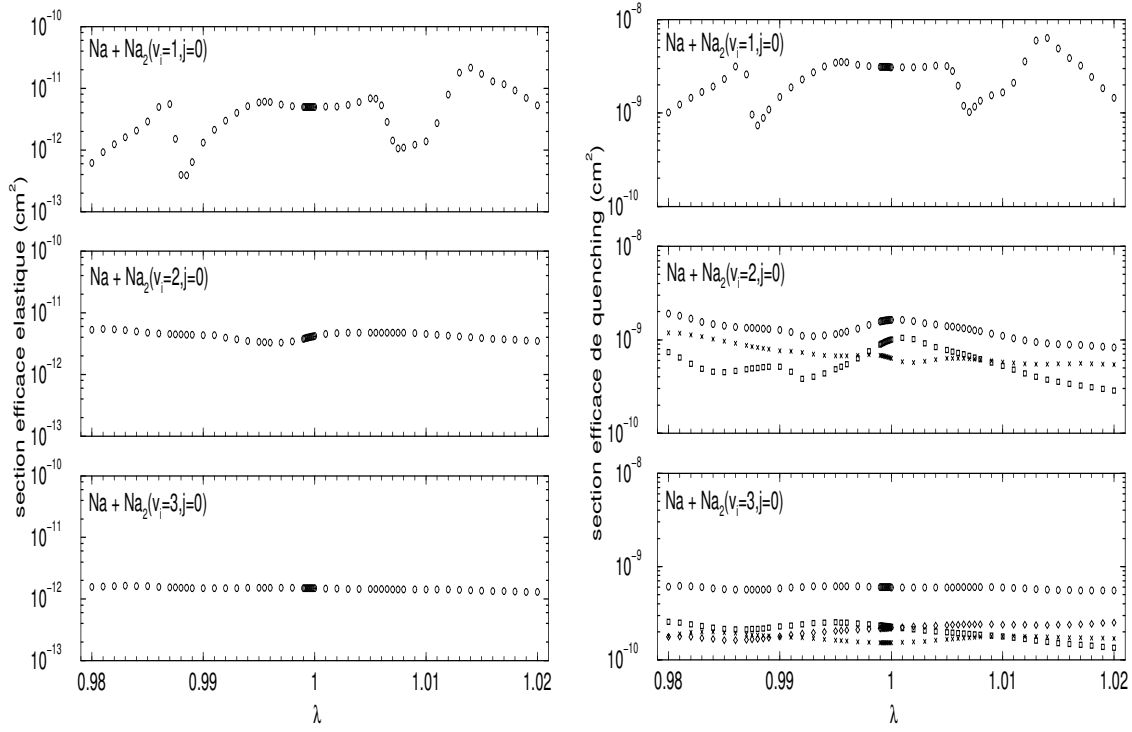


Figure 23: Influence du paramètre λ sur les sections efficaces élastiques (à gauche) et de quenching (à droite) à $E_{coll} = 1$ nK pour $v_i = 1, 2, 3$. Pour les sections efficaces de quenching, les carrés, croix et losanges donnent les sections en fonction du niveau vibrationnel final possible, respectivement $v_f = 0, 1, 2$, les cercles donnent les sections sommées sur tous ces niveaux.

contraire soit par un effet de compensation des différents minima et maxima trouvés dans les sections efficaces résolues rotationnellement.

C'est pourquoi nous avons calculé ces dernières sections efficaces. La figure 24 montre les distributions rotationnelles pour $\text{Na} + \text{Na}_2(v_i = 3, j = 0) \rightarrow \text{Na} + \text{Na}_2(v_f = 0, 1, 2, j_f)$. Beaucoup de structures sont présentes, ce qui traduit une grande sensibilité des distributions rotationnelles vis à vis de λ , ce qui n'était pas le cas de la distribution vibrationnelle. Par exemple, pour $v_f = 2$ (figure 24a), la section efficace est piquée à $j_f = 6$ pour $\lambda = 0.98$ et 1.02 , tandis qu'elle est piquée à $j_f = 4$ pour $\lambda = 1$. Des résultats similaires sont valables pour $v_f = 0$ et 1 . En conclusion, nous avons trouvé que les distributions rotationnelles pour $v_i = 3$ (il en est de même pour $v_i = 1$ et 2) ne sont pas régulières avec λ , et pour un λ fixé dépendent fortement de l'état vibrationnel final.

Nous avons aussi étudié la sensibilité de la longueur de diffusion vis à vis du terme à trois corps. En fait, la partie réelle et imaginaire reproduisent des variations similaires à celles de la figure 23. Un modèle simple qui utilise un potentiel puits-carré complexe [192] donne des variations de la partie réelle et imaginaire de la longueur de diffusion qui ont quasiment les mêmes formes que les nôtres. Ces variations sont dues à un abaissement de l'énergie de l'état résonnant qui se rapproche du seuil puis le traverse quand λ augmente.

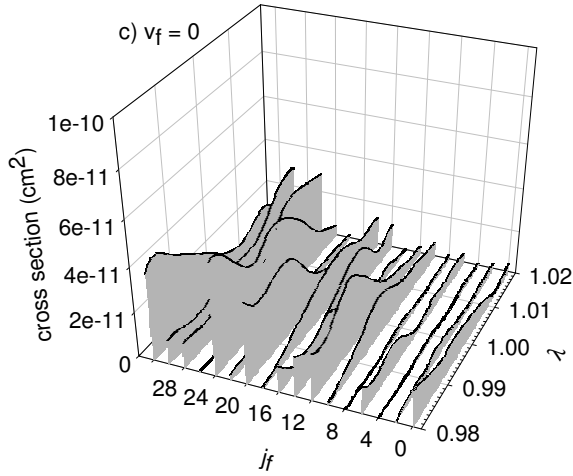
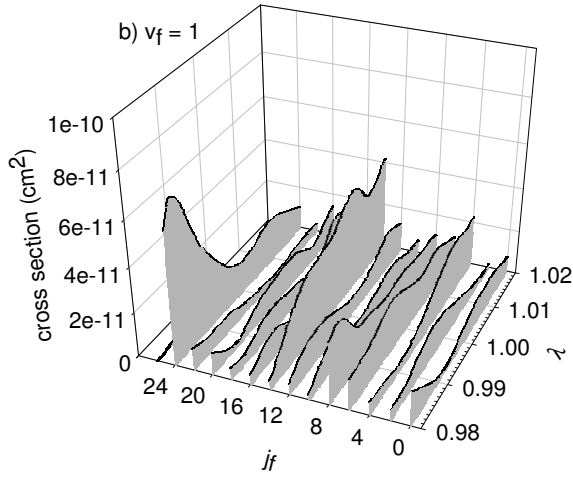
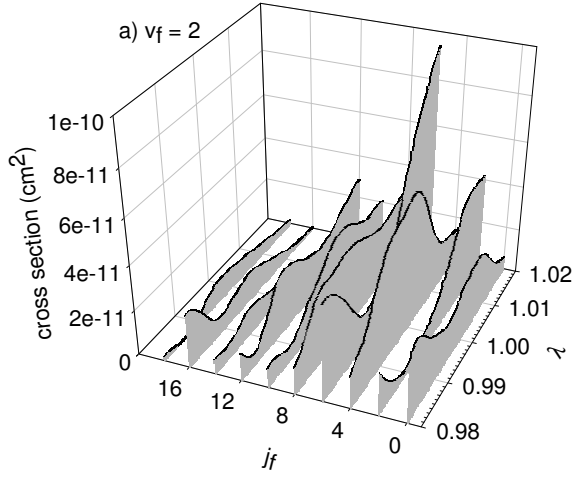


Figure 24: Tracés en trois-dimensions des distributions rotationnelles pour la relaxation vibrationnelle $\text{Na} + \text{Na}_2(v_i = 3, j = 0) \rightarrow \text{Na} + \text{Na}_2(v_f, j_f)$ ou $\text{Na}_2(v_f, j_f) + \text{Na}$ avec $v_f = 2$ (panel a), $v_f = 1$ (panel b) et $v_f = 0$ (panel c) en fonction de λ à l'énergie de collision de 1 nK.

4.3 K + K₂

Les expériences formant les molécules froides K₂ sont très nombreuses [64, 71, 72, 193, 194, 195, 196] et ont motivé notre étude de la collision K + K₂(³Σ_u⁺). En outre, la collision entre potassium atomique K et moléculaire K₂ est très intéressante car elle peut faire intervenir soit les bosons ³⁹K ou ⁴¹K, soit les fermions ⁴⁰K, soit enfin un mélange des deux formes bosoniques et fermioniques. Le groupe de J.M. Hutson, avec qui l'équipe collabore depuis deux ans sur les molécules froides, a déterminé une surface d'énergie potentielle ab-initio pour l'état quartet de K₃. Un fit vient juste d'être disponible et sera publié prochainement avec les résultats de dynamique [197].

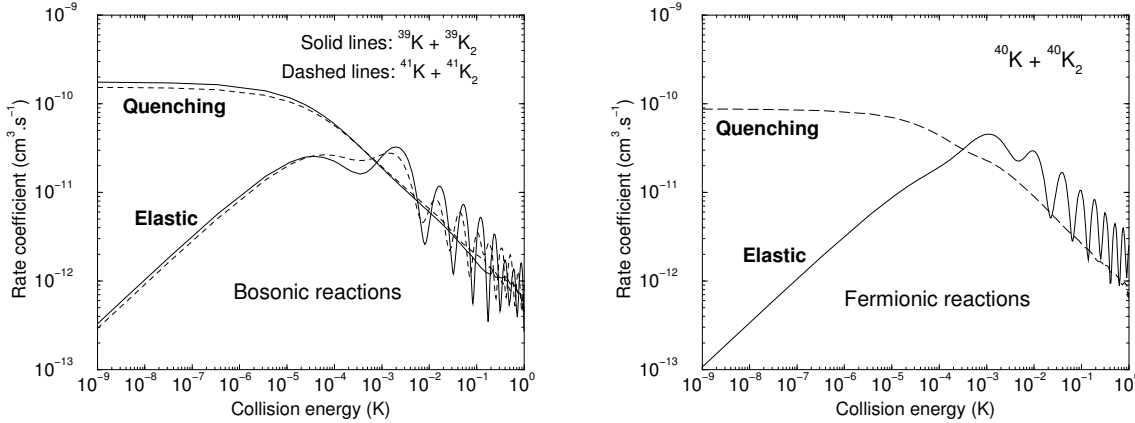


Figure 25: A gauche, taux de collision élastiques et de quenching en fonction de l'énergie de collision pour les réactions K + K₂ avec les bosons ³⁹K (ligne solide) ou ⁴¹K (ligne brisée). A droite, taux de collision élastiques et de quenching en fonction de l'énergie de collision pour la réaction K + K₂ avec les fermions ⁴⁰K

Comme dans le cas de Na₂, nous avons pris les valeurs maximales de spin électronique et de spin nucléaire : pour les atomes ^{39,41}K (bosons), $S = 1/2$ et $m_S = +1/2$, $I = 3/2$ et $m_I = +3/2$ et pour les atomes ⁴⁰K (fermions), $S = 1/2$ et $m_S = +1/2$, $I = 4$ et $m_I = +4$, ce qui donne un spin total maximum $F = F_{MAX} = 2$ et $M_F = +2$ pour les bosons ^{39,41}K et $F = F_{MAX} = 9/2$ et $M_F = +9/2$ pour les fermions ⁴⁰K.

Pour les bosons, les symétries sont les mêmes que pour le cas du sodium. Par contre, pour les fermions, la fonction d'onde nucléaire totale doit être antisymétrique ce qui correspond à la symétrie A₂ du groupe de permutation P₃. Cela donne des nombres quantiques rotationnels j impairs. Nous nous sommes pour l'instant limités à un moment angulaire orbital total J qui vaut 0 pour les réactions bosoniques et 1 pour les réactions fermioniques. Signalons que pour ces deux types de réaction (même les fermioniques), l'onde s ($l = 0$), qui est prépondérante à ultra-basse énergie, est permise.

Les figures 25a et 25b montrent qu'une nouvelle fois les taux de quenching sont beaucoup plus grands que les taux élastiques dans la zone de Wigner dont la limite supérieure est 10⁻⁶ K. Les taux de collision à la fois pour les processus élastiques et de quenching sont similaires pour les deux variantes bosoniques ^{39,41}K. Ces taux sont supérieurs d'un facteur 10 aux taux de collision pour les fermions ⁴⁰K dans le régime de Wigner qui a la même limite supérieure de 10⁻⁶ K. Toutefois le rapport élastique/quenching ne change pas et demeure toujours très en dessous de 1. Par contre en dehors de ce régime pour des énergies supérieures au millikelvin, ce sont cette fois les taux pour les fermions qui sont plus grands. Notons aussi que dans ce domaine d'énergie les taux élastiques et de quenching pour les bosons sont à peu près les mêmes tandis

que pour les fermions le taux élastique est un peu au-dessus du taux de quenching. Cependant, aux énergies supérieures au millikelvin, il faudrait prendre en compte d'autres ondes partielles J pour converger les sections efficaces et les taux de collision (jusqu'à $J = 10$ environ pour converger à 1 K par exemple). Cette remarque est valable aussi dans le cas de $\text{Na} + \text{Na}_2$.

4.4 $\text{Li} + \text{Li}_2$

Un grand nombre d'expériences récentes s'intéresse à la formation de molécules froides de lithium Li_2 [66, 67, 69, 68, 70, 198]. Nous avons commencé l'étude de la réaction $\text{Li} + \text{Li}_2(^3\Sigma_u^+)$ en collaboration avec le groupe de J.M. Hutson (Durham). Celle-ci fait en effet l'objet d'une partie de la thèse de doctorat de Marko Cvitas (dirigée par J.M. Huston) qui a fait plusieurs séjours à Rennes pour effectuer les calculs de dynamique pour ce système. Tous les résultats concernant le lithium seront publiés prochainement [199]. Une surface d'énergie potentielle ab-initio pour l'état quartet $1^4A'$ de Li_3 est paru récemment [200]. Une surface pour le même état $1^4A'$ a aussi été obtenue par le groupe de J.M. Hutson (Durham) [201]. Une caractéristique majeure de cette surface est l'importance des effets du terme à trois corps qui sont beaucoup plus significatifs que dans le cas de Na_3 et K_3 . Marko Cvitas a dans un premier temps déterminé les sections efficaces et les taux de collision à ultra-basse énergie, les limites supérieures des seuils en énergie de Wigner, et enfin la longueur de diffusion. Ce travail a été fait pour les réactions bosoniques faisant intervenir les atomes ^7Li et pour les réactions fermioniques avec les atomes ^6Li , mais aussi pour les réactions impliquant à la fois les deux espèces. Dans un deuxième temps, Marko Cvitas a étudié la sensibilité des sections et taux vis à vis de l'interaction à trois corps, comme cela a été fait pour le sodium. Les résultats pour $\text{Li} + \text{Li}_2$ sont similaires à ceux obtenus pour $\text{Na} + \text{Na}_2$.

4.5 $\text{C}(^3\text{P}) + \text{He}$, $\text{O}(^3\text{P}) + \text{He}$ et $\text{Si}(^3\text{P}) + \text{He}$

J'ai aussi étendu l'étude des processus collisionnels à ultra-basse énergie au cas des transitions de structure fine se produisant lors de collisions entre un atome d'état $^3\text{P}_j$ (oxygène, carbone et silicium) et l'atome d'hélium ($^1\text{S}_0$) à ultra-basse énergie.

À ultra-basse énergie, nous devons distinguer les processus de relaxation des processus d'excitation pour aboutir aux formules de Wigner [188].

De manière générale, la section efficace pour une transition $i \rightarrow f$ est proportionnelle aux vecteurs d'onde initial k_i et final k_f :

$$\sigma_{i \rightarrow f} \sim k_i^{2l_i-1} k_f^{2l_f+1} \quad (28)$$

où l_i et l_f désignent respectivement le moment angulaire orbital relatif initial et final. On rappelle que le moment angulaire total J s'écrit $\mathbf{J} = \mathbf{j}_i + \mathbf{l}_i = \mathbf{j}_f + \mathbf{l}_f$ avec j_i ou $j_f = 0, 1$ ou 2 . j est le moment angulaire électronique total de l'atome en collision avec l'hélium. i et f se rapportent respectivement à l'état initial ou final.

a) Relaxation

Dans le cas de la relaxation, puisque l'énergie cinétique initiale E_i est très faible (régime ultra-basse énergie) par rapport à l'énergie cinétique finale E_f , on a $E_f - E_i \simeq E_f$ et on peut considérer celle-ci comme une constante quand on fait varier E_i . On peut donc faire l'approximation que k_f est constant. Dans ce cas, la section efficace d'interaction varie comme $k_i^{2l_i-1}$ ou encore comme $E_i^{l_i-1/2}$. On en déduit la variation en énergie pour le taux de relaxation.

b) Excitation

Dans le cas de l'excitation, c'est l'énergie cinétique finale E_f qui est très faible par rapport à l'énergie cinétique initiale E_i . On peut considérer celle-ci comme une constante quand E_f varie et donc faire l'approximation que k_i est constant.

Dans ce cas, la section efficace d'excitation varie comme $k_f^{2l_f+1}$ ou encore comme $E_f^{l_f+1/2}$. De même, la variation en énergie pour le taux d'excitation est obtenue en multipliant la section efficace par $\sqrt{E}$.

c) Cas particuliers des transitions $1 \rightarrow 0$ et $0 \rightarrow 1$

On montre facilement [43, 46] que l'onde partielle $J = 0$ n'est pas permise pour les transitions $1 \rightarrow 0$ et $0 \rightarrow 1$. Ceci aura une conséquence importante dans le régime de Wigner : pour ces transitions la section efficace tend vers 0 quand l'énergie de collision tend vers 0 (voir figure 26), même pour la relaxation.

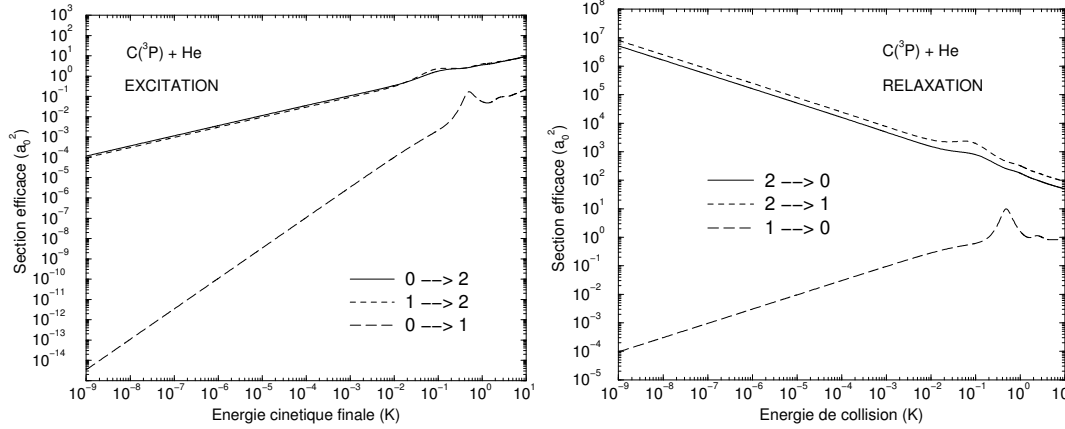


Figure 26: Section efficace d'excitation (à gauche) et de relaxation (à droite) spin-orbite pour les transitions $j \rightarrow j'$ pour la collision $C(^3P_j) + He \rightarrow C(^3P_{j'}) + He$

Nous avons intégré les équations couplées entre $3 a_0$ et $500 a_0$. La valeur maximale du moment angulaire J est 70. Ces paramètres donnent des sections efficaces convergées à 1% près. Nous trouvons que la limite supérieure du régime de Wigner n'est pas la même suivant les transitions. Pour illustration, citons le cas du silicium, où la limite supérieure en énergie de collision est 10^{-2} K pour les transitions $1 \leftrightarrow 0$, tandis qu'elle est 10^{-3} K pour les transitions $0 \leftrightarrow 2$ et $1 \leftrightarrow 2$. Pour les systèmes $Si(^3P) + He$ et $C(^3P) + He$, les sections efficaces d'excitation pour les trois transitions $0 \rightarrow 1$ ($l = 1$ prédomine dans le régime de Wigner), $0 \rightarrow 2$ et $1 \rightarrow 2$ ($l = 0$ prédomine pour ces deux transitions) tendent vers zéro quand l'énergie diminue comme le montre la figure 26 (pour le carbone). Les sections efficaces de relaxation au contraire se comportent différemment suivant la transition considérée. Les sections efficaces de relaxation $2 \rightarrow 0$ et $2 \rightarrow 1$ tendent vers l'infini (car $l = 0$ domine dans le régime de Wigner) tandis que celle pour la relaxation $1 \rightarrow 0$ s'annule quand l'énergie de collision tend vers zéro (car $l = 1$ domine alors).

Dans le régime de Wigner, les seules différences entre les deux systèmes se situent au niveau quantitatif. Ainsi, les sections efficaces du système $C(^3P) + He$ sont plus grandes que celles de $Si(^3P) + He$. Par exemple, pour la transition $0 \rightarrow 1$, on a $\sigma^{J=1}(C+He) = 10^{-14} a_0^2$ tandis que $\sigma^{J=1}(Si+He) = 10^{-17} a_0^2$.

L'atome $O(^3P)$ présente une structure électronique différente de $Si(^3P)$ et $C(^3P)$, à savoir que l'ordre des niveaux d'énergie de structure fine est inversé. Nous avons montré que la limite supérieure du régime de Wigner pour $O(^3P) + He$ est semblable aux deux autres systèmes.

Par contre l'évolution des sections efficaces et des taux de réaction avec l'énergie de collision est différente.

Un article sera bientôt écrit [202] pour résumer les résultats obtenus sur les trois systèmes en précisant notamment pour chaque transition, les couplages mis en jeu, l'onde partielle J prédominante et le moment angulaire orbital relatif l correspondant, le régime de Wigner et les différentes lois en énergie associées.

5 RECOMBINAISON DES IONS MULTICHARGES PAR ECHANGE DE CHARGE

5.1 Introduction

L'échange de charge est important, non seulement pour comprendre les mécanismes de réarrangement atomique lors de la collision, mais aussi pour son rôle essentiel en astrophysique (régions HII, novae, restes de supernovae, nébuleuses planétaires, comètes) et dans les plasmas de laboratoire (fusion contrôlée, source d'ions, construction de lasers). La caractéristique principale de l'échange de charge ion-atome est son caractère sélectif. Seuls certains états de l'ion final formé pourront exister. Durant ma thèse, j'ai étudié théoriquement les réactions de transfert de charge $O^{2+} + H \rightarrow O^+ + H^+$ [88, 89] et $Si^{3+} + He \rightarrow Si^{2+} + He^+$ [90]. Ce choix a été motivé par deux raisons principales, d'une part d'un point de vue physique atomique et moléculaire pour la complexité des processus mis en jeu (capture et excitation simultanées pour le système O^{2+} / H , réaction inverse, dite ionisation par transfert de charge, possible pour le système Si^{3+} / He), d'autre part par l'intérêt astrophysique majeur de ces deux réactions. Après ma thèse, j'ai terminé l'étude de la réaction $Si^{3+} + He \rightarrow Si^{2+} + He^+$ notamment à basse énergie [90]. Puis, je me suis intéressé aux réactions de transfert de charge $B^{2+} + H \rightarrow B^+ + H^+$ et $B^{2+} + He \rightarrow B^+ + He^+$ [91, 92]. Les deux systèmes B^{2+}/H et B^{2+}/He complètent les études sur les ions du Bore (systèmes B^{3+}/H , B^{3+}/He , B^{4+}/H , B^{4+}/He) menées expérimentalement par M. Druetta (TSI, St Etienne) et théoriquement par M.C. Bacchus-Montabonel (LASIM, Lyon I) et R. McCarroll (LDMA, Paris 6). Les études mettant en jeu les ions du Bore sont appliquées aux plasmas de fusion thermonucléaire ou plus précisément aux plasmas de Tokamak (confinement magnétique). En effet, les ions du Bore figurent parmi les impuretés les plus abondantes dans ces plasmas. La démarche adoptée dans tous les cas est la suivante. Dans un premier temps, nous déterminons les courbes d'énergie potentielle, puis les couplages dynamiques. Dans un deuxième temps, à l'aide de ces données moléculaires, nous résolvons les équations couplées de collision afin d'en déduire les sections efficaces, et à partir de ces dernières les taux de réaction.

5.2 Structure moléculaire

La plus grande partie de ce travail s'est faite avec M.C. Bacchus-Montabonel au Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM) de l'université Lyon I avec qui j'ai collaboré activement jusqu'en 2000. Le traitement moléculaire repose sur l'hypothèse de la quasi-molécule. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir les courbes d'énergie potentielle de cette quasi-molécule, comme par exemple les méthodes de potentiel modèle et les méthodes abinitio (SCF+CI, MCSCF+CI, CASSCF+MRCI...). Actuellement, la méthode CASSCF+MRCI et ses variantes est l'une des plus puissantes parmi les méthodes ab-initio: la fonction d'onde à l'ordre 0 est obtenue avec une interaction de configurations (CI) totale dans un espace d'orbitales actives (CAS). Les effets de corrélation sont pris en compte par une CI multi-référence (MRCI). Les théoriciens qui déterminent les niveaux rovibrationnels d'une molécule et les grandeurs spectroscopiques utilisent cette méthode car la précision obtenue est très grande. Toutefois cette méthode donne de bons résultats pour l'état fondamental mais des résultats incertains voire incorrects pour les états excités. C'est pourquoi, j'ai décidé d'avoir recours aux méthodes SCF +CI et MCSCF +CI plus adaptées à notre problème où les niveaux excités intervenant dans la dynamique sont nombreux, la précision sur tous les niveaux étant suffisante pour des calculs de dynamique. Celles-ci font partie d'une chaîne de programmes où l'on trouve ensuite des codes pour calculer le couplage radial, le couplage rotationnel. Afin d'étudier les

niveaux excités et de tenir compte de l'énergie de corrélation, notre méthode ab-initio repose sur un calcul d'interaction de configuration ou CI (Configuration Interaction). Nous avons tronqué l'Interaction de Configurations en gardant uniquement les configurations les plus importantes, les autres étant traitées par perturbation: c'est la méthode CIPSI (Configuration Interaction by Perturbation of a multiconfiguration wave function Selected Iteratively) développée à l'origine par B. Huron, J.P. Malrieu et P. Rancurel de Toulouse [203, 204] et qui repose essentiellement sur un procédé itératif. Elle permet de trouver les courbes d'énergie potentielle et les éléments de matrice des couplages dynamiques (radial et rotationnel) qui apparaissent dans les équations couplées de collision. Le couplage radial, qui couple des états de même symétrie et de même multiplicité de spin, tient compte de la variation de la fonction d'onde électronique due au mouvement radial des noyaux. J'ai utilisé deux techniques de calcul, l'une fondée sur les différences finies qui était déjà contenue dans la chaîne de programmes, l'autre fondée sur une variante du théorème d'Hellmann-Feynman que j'ai incluse dans cette chaîne. Le recours à deux techniques permet de minimiser les erreurs car la détermination des éléments de matrice du couplage radial en représentation adiabatique est très délicate. Le couplage rotationnel est un terme angulaire qui couple des états de symétrie différente et de même multiplicité de spin. Il joue aussi un rôle essentiel dans la dynamique comme nous le verrons.

5.3 Dynamique

Le traitement dynamique constitue la deuxième grande étape. Nous avons utilisé trois méthodes différentes et complémentaires pour calculer les sections efficaces. La première est la plus simple, c'est la méthode Landau-Zener. Elle permet en très peu de temps d'avoir une idée de ce que l'on cherche (par exemple, l'ordre de grandeur des sections) sous réserve de sévères contraintes (croisements bien distincts...). Une autre méthode utilise le formalisme et les hypothèses semi-classique (mouvement des noyaux traité classiquement, celui des électrons traité quantiquement). Elle est limitée à des énergies de 100 eV environ et ne permet donc pas d'obtenir des sections efficaces aux énergies thermiques astrophysiques (de l'ordre de l'eV et en dessous). Dans mon travail, j'ai étudié tout d'abord la dynamique des collisions ion-atome à moyenne énergie (100 eV à 30 keV) à l'aide du programme EIKONXS écrit par R.J. Allan de Daresbury (Royaume-Uni) [206]. La méthode semi-classique est très bien adaptée pour les énergies de l'ordre du keV. A plus basse énergie, et notamment aux énergies astrophysiques, de l'ordre de l'eV et moins, l'approximation semi-classique n'est plus valable. Une étude quantique de la collision s'avère alors plus adéquate pour déterminer les sections efficaces de capture. Nous avons adapté à notre problème la théorie quantique de résolution des équations couplées développée par M. Gargaud et P. Valiron (passage à une représentation diabatique et décomposition en ondes partielles) qui nous a permis de calculer les taux de réaction à faible énergie. Ceci a fait l'objet de nombreux séjours à l'observatoire de Bordeaux pour travailler avec M. Gargaud. Ces différents traitements, moléculaires et dynamiques, Landau-Zener, semiclassique et quantique, ont été adaptés et appliqués aux systèmes O^{2+}/H , Si^{3+}/He , B^{2+}/H et B^{2+}/He [88, 89, 90, 91, 92].

5.4 Applications astrophysiques

La plus grande difficulté théorique inhérente au système O^{2+}/H est la complexité du processus lui-même. En effet, la voie principale implique à la fois, de manière simultanée, la capture d'un électron vers une orbitale 2p et l'excitation d'une orbitale 2s. L'unique étude théorique était celle menée au début des années 80 par l'équipe de A. Dalgarno (Harvard, USA) à l'aide de calculs Landau-Zener et de calculs quantiques. Ils montraient que la capture électronique

sur l'état fondamental de l'ion O^{2+} est la voie principale grâce aux croisements évités des courbes d'énergie potentielle des états $^4\Sigma^-$ et $^4\Pi$, le tout aboutissant à la formation de l'état $(2s2p^4)^4P$ de O^+ . Cette première étude négligeait toutefois des phénomènes physiques fondamentaux comme le couplage rotationnel. En outre, comme le suggère le travail de M.C. Bacchus-Montabonel, M. Gargaud et R. McCarroll sur le système O^{2+}/He [208], les couplages radiaux faisant intervenir les états $^4\Sigma^-$ et $^4\Pi$ semblaient incorrects. Ces premiers calculs sur O^{2+}/H fournissaient des données, notamment des taux de réaction, qui étaient incapables de reproduire correctement les intensités des raies de [OII] ou l'équilibre d'ionisation comme par exemple dans la nébuleuse planétaire NGC 7027. Du point de vue expérimental, les mesures de sections efficaces sont perturbées par la présence d'ions métastables de l'oxygène. Comme l'indiquent les mesures de spectres de gain d'énergie de l'équipe de Belfast [209], la fraction d'ions métastables O^{2+} qui capturent de manière non négligeable les électrons, est inconnue. Finalement, la comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux est incomplète. Pour toutes ces raisons, nous avons entrepris l'étude complète du système O^{2+}/H afin d'en clarifier les processus internes et de tenter de fournir des données utilisables en astrophysique notamment, les expériences actuelles parvenant avec difficulté à atteindre des énergies de l'ordre de l'eV et en dessous.

Les raies du silicium (SiII, SiIII, SiIV) sont présentes dans de nombreux spectres d'objets astrophysiques. Citons les quasars et les galaxies de Seyfert, les novae, les atmosphères d'étoiles, les nébuleuses planétaires, la région UV du spectre solaire. Le rapport des intensités des raies du SiIII est utilisé pour déterminer la température et la densité d'électrons dans des régions émissives. Le système Si^{3+}/He joue un rôle fondamental dans l'équilibre d'ionisation de ces objets. En effet, comme le système O^{2+}/H , la réaction de transfert de charge $Si^{3+} + He \rightarrow Si^{2+} + He^+$ a un taux de recombinaison important, mais surtout le système Si^{3+} / He est une source importante d'ionisation. La réaction inverse à la recombinaison par transfert de charge est la réaction d'ionisation par transfert de charge. En général, elle n'a pas lieu, ou alors à des taux de réaction très faibles, car les états excités se désexcitent trop rapidement. Toutefois, si cette dernière réaction a lieu via l'état fondamental (produit par la réaction de recombinaison), alors le taux de réaction d'ionisation peut atteindre l'ordre de grandeur du taux de réaction de recombinaison.

Nous avons choisi des bases d'orbitales atomiques optimisées pour les ions de l'oxygène et ceux du silicium, puis fourni les courbes d'énergie potentielle des quasi-molécules $(OH)^{2+}$ et $(SiHe)^{3+}$ nécessaires à la description des réactions par transfert de charge $O^{2+} + H \rightarrow O^+ + H^+$ et $Si^{3+} + He \rightarrow Si^{2+} + He^+$. Nous confirmons que la capture électronique se fait essentiellement sur l'état fondamental 3P , mais aussi pour une part non négligeable sur les états métastables 1D et 1S de l'ion O^{2+} , ainsi que sur les états fondamental 2S et excité 2P de l'ion Si^{3+} . Nous avons pris en compte, en plus du couplage radial, le couplage rotationnel. Ce dernier avait été négligé dans les études antérieures. Nous avons calculé ensuite les sections efficaces partielles et totales pour les deux systèmes à l'aide du formalisme semi-classique. Celles-ci se révèlent très élevées, jusqu'à $14 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ pour le système Si^{3+}/He . Pour le système O^{2+}/H , la section efficace totale pour la capture sur l'état fondamental 3P est grande et quasiconstante, de l'ordre de $4.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, sur un vaste domaine d'énergie (3-30 keV). En outre, elle est environ trois fois supérieure à celles obtenues par capture sur les états métastables (qui, notons-le, ne sont pas pour autant négligeables, bien au contraire). De manière générale, les effets du couplage rotationnel sont importants. Ils modifient sensiblement la valeur des sections efficaces. Pour les captures par l'ion dans son état fondamental $O^{2+}(^3P)$ et par l'ion dans l'état métastable $O^{2+}(^1D)$, non seulement l'introduction du couplage rotationnel modifie considérablement la valeur des sections efficaces (jusqu'à plus de 50 %), mais elle change

radicalement l'allure des courbes représentant ces sections efficaces (forme en cloche remplacée par une quasi-constante). L'effet est moindre pour le système $\text{Si}^{3+} / \text{He}$ (ici forme classique en cloche), mais non négligeable. Ce résultat entraîne une certaine méfiance vis à vis des études où le couplage rotationnel a été tout simplement omis. Dorénavant, il apparaît impossible de le négliger dans d'autres études, son effet, à priori, pouvant être important. A titre de comparaison, nous avons calculé aussi les sections efficaces partielles et totales à l'aide de la méthode Landau-Zener. Dans la plupart des cas, le désaccord avec les calculs semi-classiques est grand. Ces différences montrent combien il faut être prudent avec la méthode Landau-Zener dès lors qu'on s'intéresse à des systèmes complexes où les croisements évités sont multiples et pas forcément toujours bien distincts les uns des autres.

D'un point de vue astrophysique, l'intérêt des réactions étudiées est indéniable. Les taux de réaction, correspondant aux sections efficaces précédentes mais cette fois obtenues quantiquement, sont en effet très élevés. Aux énergies en dessous du keV, la capture électronique pour les réactions $\text{O}^{2+} + \text{H} \rightarrow \text{O}^+ + \text{H}^+$ et $\text{Si}^{3+} + \text{He} \rightarrow \text{Si}^{2+} + \text{He}^+$ a lieu principalement sur les états fondamentaux ^3P et ^2S des ions respectifs O^{2+} et Si^{3+} . Les états métastables ^1D et ^1S de l'ion O^{2+} et l'état excité ^2P de l'ion Si^{3+} perdent totalement l'importance qu'ils avaient à plus haute énergie. Les taux calculés sont en bon accord avec les modèles de photoionisation. Pour $\text{O}^{2+} (^3\text{P}) + \text{H}$, aux environs de 50 000 K (4 eV), notre taux de collision est comparable à celui obtenu par le groupe de Dalgarno (Harvard) [210]. Par contre, des désaccords apparaissent à plus faible température. Ils augmentent au fur et à mesure que la température décroît. Par exemple à 5000 K (0.4 eV), notre taux est de 70% supérieur à celui de Dalgarno. Péquignot, dans une étude récente de la nébuleuse planétaire NGC 7027 [211], qui intègre les dernières données atomiques et les dernières observations, a recalculé un taux de réaction empirique. A 13 000 K (1.1 eV), ce dernier est compris entre $1.1 \cdot 10^{-9}$ et $1.7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. A cette température, notre taux est en bon accord ($1.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$).

Pour $\text{Si}^{3+} / \text{He}$, nous pouvons comparer directement nos taux de collision à ceux du groupe de Dalgarno [212]. Leurs valeurs sont toutes supérieures aux nôtres. Les différences sont très fortes à basses températures (à 1000 K, 88 % d'écart !) pour devenir plus petites à plus hautes températures (à 30 000 K, 27 % d'écart). Ces désaccords peuvent s'expliquer par une raison essentielle: Butler et Dalgarno ont utilisé des calculs Landau-Zener pour obtenir les paramètres moléculaires (croisements évités, minima d'énergie) et les taux de réaction. Enfin, et c'est une particularité notable de ce système, le taux d'ionisation par transfert de charge est élevé, de l'ordre du taux de recombinaison pour des températures supérieures à 20 000 K.

5.5 Applications aux plasmas de fusion

Après avoir étudié des systèmes d'intérêt astrophysique comme $\text{O}^{2+} + \text{H}$ et $\text{Si}^{3+} + \text{He}$, j'ai abordé l'étude de systèmes mettant en jeu les ions du bore [91, 92] qui jouent un rôle important dans les diagnostics de plasmas de fusion. Avant d'exposer les résultats, faisons une introduction concernant ces diagnostics.

a) Fusion thermonucléaire contrôlée

Aujourd'hui, deux voies sont envisagées pour la fusion thermonucléaire contrôlée. La première est la fusion par confinement inertiel (irradiations violentes avec des lasers et des faisceaux d'ions), la seconde est la fusion par confinement magnétique (combustible piégé à l'aide de champs magnétiques appropriés) qui est la plus avancée et la plus répandue, pour l'instant du moins. L'un des buts premiers de cette recherche est de produire un plasma chaud contenant des isotopes de l'hydrogène (ou de l'hélium). Un problème apparaît tout de suite. Le faisceau d'atomes neutres d'hydrogène (ou d'hélium), utilisé pour chauffer le plasma, interagit

avec les parois du matériel. Des impuretés se forment: ce sont des ions lourds très chargés de nombreuses espèces, les plus courantes étant B, C, O et Fe. Malgré leur faible concentration, un échange de charge conséquent a lieu entre ces ions et les atomes d'hydrogène neutre (ou d'hélium), avec comme produits d'autres ions, dans des niveaux fondamentaux et excités spécifiques, et les ions H^+ (ou He^+) qui donneront à leur tour d'autres impuretés en réagissant avec les parois, d'où finalement une instabilité du plasma. La réaction de transfert de charge entraîne donc une perte d'énergie et joue un rôle déterminant dans l'établissement des propriétés du plasma comme la température maximale à atteindre par chauffage. Au début des recherches thermonucléaires, ce mécanisme de refroidissement alors inconnu était responsable, par les instabilités et la diminution de température qu'il produisait, de l'échec des premières expériences de fusion thermonucléaire contrôlée.

b) Spectroscopie d'échange de charge

Toutefois, l'échange de charge n'a pas que des inconvénients dans ces plasmas de laboratoire. En effet, il peut être utilisé, grâce à sa sélectivité, comme moyen de contrôle et de diagnostic. Il sert, par exemple, à déterminer la température électronique et le profil de densité des impuretés ioniques dans les plasmas chauds de tokamak (chambre torique à bobine magnétique). Ces diagnostics sont importants pour la connaissance du fonctionnement de la machine et l'élaboration des futurs générateurs d'énergie. On injecte par exemple un faisceau d'atomes neutres d'hydrogène. Ceux-ci vont réagir avec les ions impuretés. Puisque l'ion final se forme préférentiellement de manière sélective dans un état de niveau excité d'énergie donné et se désexcite par transition radiative, la radiation qui en résulte peut être identifiée. On peut alors calculer la densité de ces impuretés et celle des éléments neutres à partir de la connaissance de la section efficace d'échange de charge.

c) Expérience et théorie

De manière générale, la détermination des paramètres du plasma (température, densité, ...) afin de le modéliser nécessite la connaissance des sections efficaces d'échange de charge. Contrairement aux deux systèmes précédents O^{2+}/H , Si^{3+}/He , les systèmes collisionnels B^{2+}/H , B^{2+}/He ne sont pas d'importance astrophysique. Par contre, ils jouent un rôle majeur dans les plasmas de fusion. Cette étude fait suite à celles sur d'autres ions du Bore chargés 3 et 4 fois et complète notre connaissance des sections efficaces mettant enjeu les ions du Bore. La méthode est la même que précédemment. Les courbes d'énergie potentielle présentent des croisements évités efficaces pour la quasi-molécule $(BH)^{2+}$, mais aucun pour la quasi-molécule $(BHe)^{2+}$. L'expérience montre en outre que les sections efficaces pour B^{2+}/He sont très faibles, inférieures à 10^{-17} cm^2 en dessous de 10 keV. Par conséquent, j'ai entrepris l'étude dynamique semi-classique uniquement pour le premier système B^{2+}/H dans le domaine d'énergie 100 eV – 40 keV. On voit que les basses énergies ne sont pas atteintes car elles n'interviennent pas dans les plasmas de fusion. Les sections efficaces obtenues sont assez élevées, supérieures à 10^{-15} cm^2 le plus souvent. L'examen des sections efficaces partielles indique un effet très important du couplage rotationnel: les sections partielles dues à ce couplage (et non pas au couplage radial) atteignent les $7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$! Ceci confirme à nouveau la prise en compte obligée du couplage rotationnel pour obtenir des résultats correctes. En comparant nos résultats aux résultats expérimentaux existants, l'accord se révèle satisfaisant.

6 CONCLUSION ET PROJET

6.1 Collisions inélastiques et réactives

– Collisions inélastiques

Cette thématique continuera dans le cadre d'une collaboration existante avec l'équipe d'Astrochimie Expérimentale. L'étude de la relaxation spin-orbite atome-atome pourra être étendue à des systèmes atome-molécule en relation avec l'équipe d'Astrochimie Expérimentale. Nous comptons dans un premier temps étudier le système $\text{Si}(^3\text{P}) + \text{H}_2$ à basse température. Une surface d'énergie potentielle ab-initio sera générée puis l'étude de dynamique sera entreprise en gelant dans un premier temps la coordonnée d'élongation de H_2 . D'autres systèmes similaires d'intérêt astrophysique (avec les atomes de carbone ou d'oxygène) pourront être aussi traités.

– Collisions réactives

Après le succès ces 10 dernières années des études quantiques des collisions réactives et des expériences de très haute résolution qui ont permis la caractérisation et la compréhension approfondie de la dynamique des réactions d'arrachement atome-diatome comme $\text{F} + \text{H}_2$, l'intérêt aujourd'hui est d'étudier une autre classe de réactions chimiques, celles qui sont caractérisées par un mécanisme d'insertion. Je pense avoir montré qu'une étude poussée de dynamique quantique pour les réactions d'insertion entre un atome et H_2 est aujourd'hui possible en utilisant une surface d'énergie potentielle ab-initio de grande précision. Nous avons obtenu le même degré de comparaison avec l'expérience que pour les réactions d'arrachement. Il faut souligner que sans des super-ordinateurs de plus en plus puissants, ces études n'auraient pu voir le jour, $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ étant environ 100 fois plus coûteux en temps de calcul que $\text{F} + \text{H}_2$.

J'ai décrit principalement la dynamique quantique de quatre réactions où le mécanisme d'insertion joue un rôle fondamental : $\text{C}(^1\text{D}) + \text{H}_2$, $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2$, $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ et $\text{S}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ avec la molécule d'hydrogène dans l'état vibrationnel $v = 0$. Ceci nous permet de dégager des systématiques.

Les caractéristiques communes entre ces quatre réactions sont nombreuses:

- La surface d'énergie potentielle la plus importante mise en jeu dans chacune de ces réactions a toujours un puits très profond correspondant à l'existence d'un complexe triatomique de longue durée de vie.
- Distributions vibrationnelles : les sections efficaces résolues vibrationnellement décroissent régulièrement avec le nombre quantique final v' de la diatomique produite.
- Distributions rotationnelles : les sections efficaces résolues rotationnellement pour un v' fixé augmentent de manière régulière avec le nombre quantique rotationnel final j' jusqu'à une limite dictée par la conservation de l'énergie où elles chutent brutalement à zéro.
- Distributions des vitesses des produits : nous avons trouvé que les distributions en énergie de translation des produits étaient fortement couplées aux distributions angulaires.
- Les distributions angulaires dans le système du centre de masse, ou sections efficaces différentielles présentent une quasi-symétrie avant/arrière et de petites ondulations. En outre, le degré de polarisation, ou rapport de la diffusion vers l'avant (arrière)/diffusion sur le côté, est très élevé. Plus précisément, les distributions angulaires sont toujours très piquées vers l'avant et vers l'arrière pour l'état rotationnel initial $j = 0$ et le sont encore mais de moins en moins quand j augmente. Une étude détaillée montre qu'en fait les pics

vers l'avant et vers l'arrière sont présents pour tous les états vibrationnels finaux v' (au contraire de $F + H_2$) tout en étant rotationnellement spécifiques. En outre, nous avons montré que tous les moments angulaires totaux J (ou paramètres d'impact b) participent à la section efficace différentielle pour tous les angles de diffusion, notamment aux pics de diffusion vers l'avant et vers l'arrière.

Toutefois, certaines caractéristiques sont propres à chaque réaction.

- La fonction d'excitation, c'est à dire la section efficace intégrale totale en fonction de l'énergie de collision, varie d'un système à l'autre. Plus exactement, les fonctions d'excitation pour les réactions $O(^1D) + H_2$, $C(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$ sont semblables. La section efficace augmente quand l'énergie diminue. En effet ces trois réactions mettent en jeu principalement une surface d'énergie potentielle qui ne présente pas de barrière dans la voie d'entrée. Au contraire pour $N(^2D) + H_2$, la surface présente une barrière dans la voie d'entrée et la section efficace présente un seuil en énergie. Celle-ci augmente régulièrement avec l'énergie, donnant ainsi une fonction d'excitation similaire à celle d'une réaction directe comme $F + H_2$.
- Pour $O(^1D) + H_2$, le premier état électronique excité de symétrie $1^1A''$ doit être pris en compte dans la dynamique pour des énergies de collision supérieures à 100 meV afin de reproduire quantitativement les résultats expérimentaux. Le mécanisme de réaction via cette surface correspond à un mécanisme d'arrachement comme dans $F + H_2$. Au contraire, les trois autres réactions sont très bien décrites à l'aide d'une seule surface d'énergie potentielle sur une grande gamme d'énergie et via uniquement un processus d'insertion. En effet, prenons l'exemple de H_2S , la barrière pour l'approche linéaire de la surface $1^1A''$ est très élevée, 440 meV, à comparer à la hauteur de barrière pour l'état $1^1A''$ de H_2O qui est seulement de 100 meV.
- Pour $N(^2D) + H_2$, un effet tunnel très important surtout à basse énergie a été mis en évidence. Il est dû à la présence d'une barrière d'environ 80 meV dans la voie d'entrée de la surface d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental de NH_2 .
- Pour $C(^1D) + H_2$ et $S(^1D) + H_2$, de nombreuses résonances étroites dans les probabilités de réaction d'état à état mais aussi dans la probabilité de réaction totale ont été trouvées. Elles sont dues à la combinaison de la présence d'un puits profond (et donc d'états quasi-liés de CH_2 et H_2S) et d'une très faible exothermicité de ces deux réactions (seulement 0.26 eV et 0.29 eV à comparer à 1.92 eV et 1.33 eV pour $O(^1D) + H_2$ et $N(^2D) + H_2$). Une étude détaillée sur le mécanisme précis de ces résonances est prévue à court terme.

A chaque fois que cela était possible, nous avons comparé nos résultats QM avec les résultats issus des méthodes QCT (notamment celle du groupe d'Aoiz à Madrid). En général, un bon accord est trouvé, sauf bien sûr quand des effets quantiques sont présents. A ce propos, il faut souligner le fait que nos résultats servent de résultats de référence pour tester avec rigueur et améliorer les méthodes non quantiques comme les méthodes QCT, semi-classiques ou encore statistiques. Nos travaux permettent aussi de valider les fits et les calculs des surfaces d'énergie potentielle mises en jeu. Par ailleurs, nous avons montré sans ambiguïté le caractère statistique des réactions d'insertion et son lien étroit avec le chaos quantique.

En ce qui concerne les collisions réactives, nous terminerons l'étude de la réaction $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$. Une première comparaison de nos résultats de dynamique sur le premier état excité de CH_2 avec les expériences de P. Casavecchia (Perugia) montre un accord qualitatif

et presque quantitatif. Nous pensons que pour obtenir encore un meilleur accord avec les expériences, il faut aller au delà de la dynamique à une seule surface de potentiel, à savoir faire un traitement multisurface en prenant en compte le deuxième état électronique excité de CH_2 et les couplages entre les deux états électroniques considérés. Le développement du code actuel pour prendre en compte les couplages entre deux états électroniques servira bien sûr pour d'autres systèmes comme $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$.

Nous aborderons l'étude des effets isotopiques dans les réactions d'insertion, notamment les réactions $\text{S}(^1\text{D}) + \text{H}_2$, D_2 , HD qui ont été étudiées expérimentalement dans le groupe de K. Liu (Taiwan). Ces systèmes sont très intéressants car les calculs quasi-classiques sont en désaccord avec ces expériences, comme par exemple les rapports isotopiques des produits, les différences obtenues étant attribuées à de possibles effets quantiques. Nous confirmerons ou infirmerons cette hypothèse. En outre, la méthode dépendante du temps mise au point durant la thèse de Liza Mouret pourra être utilisée comme outil complémentaire de compréhension de ces effets isotopiques. Elle servira entre autres à analyser la fonction d'onde du complexe d'insertion.

L'étude du chaos quantique dans les collisions réactives sera abordée plus en détail en collaboration avec Maurice Monnerville (Lille) pour la réaction entre atomes lourds $\text{C}(^3\text{P}) + \text{NO}(\text{X}^2\Sigma^+) \rightarrow \text{CN}(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P})$ [213]. Cette réaction indirecte n'est pas une réaction d'insertion car elle met en jeu une surface d'énergie potentielle avec un puits profond (4.2 eV) qui correspond à la géométrie linéaire du complexe intermédiaire CNO .

La transition entre régime régulier et régime chaotique sera examinée en rapport avec les différents paramètres clés qui interviennent dans la dynamique. En lien direct avec le chaos quantique, nous continuerons notre analyse des effets statistiques dans les réactions d'insertion, en collaboration avec Laurent Bonnet et Jean-Claude Rayez de Bordeaux et David Manolopoulos d'Oxford. Les premiers sont spécialistes des théories statistiques comme la théorie PST (Phase-Space Transition), le second a mis au point une théorie quantique-statistique avec équations couplées pour les réactions d'insertion atome-diatome.

Les premiers résultats ont été appliqués à $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2$ et $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ et, comme nous l'avons vu, sont en assez bon accord avec les résultats quantiques pour les quantités moyennées comme la section efficace intégrale ou différentielle totale.

Des systèmes plus lourds qui commencent tout juste à intéresser les expérimentateurs mais dont l'étude théorique est inexistante ou faite avec des méthodes d'approximations seront étudiés. Citons simplement les réactions atome + radical comme $\text{N} + \text{OH}$, $\text{O} + \text{OH}$ qui jouent un rôle important dans les milieux interstellaires ou encore la réaction $\text{H} + \text{O}_2$ qui intervient en chimie de combustion.

Toutes les réactions présentées jusqu'ici sont à deux ou trois atomes et par conséquent pas plus de deux voies de sortie existent. Cependant, la plupart des réactions intervenant en astrophysique, en physique de l'atmosphère ou encore en chimie de combustion font intervenir des molécules polyatomiques avec au moins quatre atomes. Ces réactions mettent en jeu plusieurs surfaces d'énergie potentielle et conduisent le plus souvent à de nombreuses voies de sortie possibles avec des rapports de branchements différents. De telles réactions font l'objet de nombreuses expériences mais peu d'études de dynamique quantique ont vu le jour, la plupart portant sur les systèmes $\text{C} + \text{CH}_4$, $\text{O} + \text{CH}_4$ et $\text{Cl} + \text{CH}_4$. Nous nous intéresserons aux réactions atomes + hydrocarbures les moins étudiées ou non étudiées comme F , C ou $\text{N} + \text{CH}_4$. Ceci nécessitera la mise en oeuvre de nouvelles méthodes (approximées comme par exemple un modèle de dimensionalité réduite) qui devront prendre en compte les surfaces d'énergie potentielle majeures et leurs couplages et qui devront aussi s'affranchir si possible de l'augmentation du nombre de degrés de liberté qu'imposent de telles réactions.

A l'avenir nous espérons qu'avec des surfaces d'énergie potentielle de plus en plus précises,

des expériences de mieux en mieux résolues et des ordinateurs de plus en plus puissants, les comparaisons entre les résultats de dynamique classique et quantique et les expériences permettront de mieux comprendre les réactions clés et de percer le mystère qui demeure encore aujourd'hui pour beaucoup d'entre elles.

6.2 Recombinaison des ions multichargés par échange de charge

Mes travaux sur les deux réactions de recombinaison par transfert de charge avec ions à couches ouvertes, $O^{2+} + H$ et $Si^{3+} + He$, ont montré que les taux de collision sont très élevés à basse énergie et donc l'importance de ces réactions pour les modèles astrophysiques afin de comprendre l'évolution et d'expliquer les propriétés des plasmas astrophysiques comme les nébuleuses planétaires. Les résultats sur la recombinaison par transfert de charge de B^{2+} avec H s'inscrivent dans une étude systématique des ions du Bore qui recouvrent la plupart des parois internes des réacteurs nucléaires à l'étude dans les laboratoires qui font leur recherche en fusion par confinement magnétique.

Depuis 5 ans environ, j'ai arrêté mes recherches dans cette thématique. Toutefois, le transfert de charge ion-atome suscite encore un vif intérêt, toujours pour les modèles astrophysiques, et de plus en plus pour la fusion thermonucléaire contrôlée. Citons quelques papiers récents qui illustrent cela.

En 1999 pour la réaction $Si^{3+} + He$, P.C. Stancil et al. [214] ont trouvé des résultats (courbes d'énergie potentielle, couplages, sections efficaces) très proches des miens par une méthode quantique similaire. Une expérience en 2001 [215] a fourni des sections efficaces en bon accord avec ces calculs.

Les études sur les ions du bore en liaison avec les expériences de fusion se poursuivent. Citons un seul papier parmi les nombreux parus depuis mon arrivée à Rennes, celui de Turner et al. de 2003 [216] qui ont étudié par une méthode purement quantique la réaction de recombinaison par transfert de charge $B^{2+} + H$. Leurs résultats sont très similaires aux miens. Seule une différence est visible à basse énergie entre leur section efficace quantique et la mienne obtenue par une méthode semi-classique, ce qui met en évidence les limites de cette dernière à basse énergie.

Les expériences arrivent enfin à obtenir des énergies de collision qui relèvent en partie de celles propres aux objets astrophysiques où le transfert de charge a lieu. En 2000, Lubinski et al. [217] ont pu mesurer des sections efficaces de transfert de charge pour $N^{5+} + H_2$ à des énergies aussi basses que quelques eV. Toutefois il reste encore des progrès à faire pour atteindre les quelques meV rencontrés parfois en astrophysique.

Enfin finissons par trois papiers originaux sur l'échange de charge ion-atome. Un premier de 2000 [218] traite la réaction $H + H^+$ avec une méthode dépendante du temps et de paquets d'onde. Un second de 2000 [219] traite du transfert de charge ion-atome ($Na + Na^+$) à ultra-basse énergie. Enfin un troisième très récent de 2003 [220] traite du transfert de charge ion-atome $Si^{4+} + H$ en utilisant une méthode de coordonnées hyperphériques pour un système à trois espèces (Si^{4+} , H^+ et un électron) comme dans les collisions réactives atome-diatome!

6.3 Collisions moléculaires à ultra-basse énergie

Concernant les systèmes atome-atome, nous avons effectué l'étude de dynamique quantique de $C(^3P) + He$, $O(^3P) + He$ et $Si(^3P) + He$ à ultra-basse énergie. Pour ces trois systèmes, nous avons dégagé des systématiques et les caractéristiques importantes. Nous avons ainsi vérifié la validité du régime de Wigner, déterminé sa limite supérieure en énergie et trouvé la dépendance en énergie de chacune des sections efficaces partielles. En projet, nous avons

trois études complémentaires qui se différencient par le domaine d'énergie considéré. En premier, nous souhaitons concentrer notre effort sur le domaine d'énergie 0.1 K - 10 K où se manifestent de nombreuses résonances. Ensuite, nous comptons entreprendre dans le régime de Wigner (énergie de collision inférieure au micro-kelvin environ) une étude détaillée de la sensibilité des observables (comme les sections efficaces et les taux de réaction) au potentiel d'interaction atome-atome. Les énergies intermédiaires (100 microkelvin à quelques centaines de millikelvin) ne seront pas négligées car elles correspondent aux énergies typiques rencontrées dans les expériences prometteuses de "Buffer gas cooling" et dans celles de ralentissement par effet Stark. Le domaine de transition entre régime de Wigner et régime ordinaire (autour de quelques microkelvin) sera lui aussi considéré.

Dans une première étude de collision moléculaire à ultra-basse énergie, nous avons considéré le système $\text{Na} + \text{Na}_2$ qui comme tous les systèmes d'alcalin est d'intérêt expérimental. Le résultat le plus marquant est que le taux de collision de quenching est nettement supérieur au taux de collision élastique pour des énergies de collision en dessous du millikelvin. Donc les processus de relaxation vibrationnelle l'emportent largement à ultra-basse énergie. Cette situation n'est pas favorable à la formation d'un condensat de Bose-Einstein moléculaire Na_2 par la technique de refroidissement évaporatif largement utilisée dans les expériences actuelles.

Dans l'immédiat, nous continuerons l'étude de $\text{Li} + \text{Li}_2$ et étendrons notre étude à des niveaux vibrationnels très excités. En effet, les molécules formées avec la technique de photoassociation ou de résonances de Feshbach sont dans des états vibrationnels très élevés, souvent proches de la limite de dissociation. En outre, il en est de même dans les expériences qui ont donné le premier condensat de Bose-Einstein moléculaire. Nous nous intéresserons aussi aux processus de relaxation rotationnelle (dans un état vibrationnel donné) qui ont été pour l'instant très peu étudiés. Ceci implique que les ondes partielles $J > 0$ devront être prises en compte dans le calcul de dynamique. L'intérêt fondamental de telles études est bien sûr très important. L'un des buts des études de ces systèmes alcalin-dialcalin est de comparer les résultats pour chacun de ces systèmes afin de dégager des lois générales pour les collisions à ultra-basse énergie. Un autre but est d'aider les expérimentateurs à trouver des voies pouvant mener à la formation de nombreuses molécules froides et aussi à les guider pour obtenir des condensats de Bose-Einstein moléculaires.

A moyen et long terme, notre équipe envisage de se tourner de plus en plus vers les processus moléculaires à ultra-basse énergie. Celle-ci est notamment bien placée pour continuer l'étude théorique des collisions moléculaires froides. Nous disposons de plusieurs méthodes pour l'étude des surfaces d'énergie potentielle (méthode perturbative avec le logiciel **SAPT** [221], méthode supermoléculaire avec le logiciel **MOLCAS** [99], méthode de pseudopotentiels), pour leur représentation analytique et pour le calcul des coefficients du potentiel à grande distance. Cette première partie de travail se fera en collaboration avec Béatrice Bussery-Honvault de l'équipe SIMPA, de Robert Moszynski de l'université de Varsovie et de Michel Rérat de l'université de Pau. Nous disposons aussi de codes numériques pour l'étude des collisions élastiques, inélastiques ou réactives. Les conditions physiques particulières des processus étudiés nécessiteront des investissements méthodologiques que ce soit dans le domaine de la structure (adaptation des méthodes de pseudopotentiel et perturbatives aux systèmes triatomiques à couche ouverte) ou dans le domaine de la dynamique quantique comme par exemple l'intégration d'équations couplées à très grande distance (en coordonnées de Jacobi) avec les coefficients asymptotiques adéquates.

Nous étudierons l'effet de l'interaction hyperfine dans les collisions alcalin-dialcalin qui nécessite, en plus des états quartets, la connaissance des états doublets. Les surface d'énergie potentielle doublet sont beaucoup plus profondes que les surfaces quartet (typiquement un

facteur 10) et les calculs de dynamique quantique sont beaucoup plus coûteux. Nous utiliserons donc des méthodes d'approximation moins coûteuse en temps de calcul pour évaluer l'importance de l'interaction hyperfine.

De nombreuses expériences tentent de former des molécules froides d'atomes d'alcalin plus lourds comme le rubidium ou le césium. Les collisions impliquant ces atomes sont cependant plus difficiles à étudier avec les méthodes quantiques de dynamique à cause du très grand nombre d'états rovibrationnels mis en jeu. Les surfaces d'énergie potentielle globales pourront être déterminées par la méthode SAPT ou les codes de chimie quantiques MOLPRO ou MOLCAS. Nous prévoyons d'utiliser des potentiels absorbants pour représenter globalement le flux allant dans les canaux réactifs. La section efficace totale pour par exemple relaxer un état rovibrationnel particulier du dimère (Rb_2 ou Cs_2) peut alors être obtenue en utilisant un formalisme de collision inélastique atome-diatome avec un potentiel absorbant imaginaire. Cette technique sera validée avec les systèmes plus légers comme $\text{Li} + \text{Li}_2$ pour lesquels des calculs exacts de dynamique existent. Par ailleurs, la formation de molécules froides hétéronucléaires (RbCs , KRb , ...) par les techniques utilisées pour produire les molécules homonucléaires est de plus en plus courante et une étude de ces systèmes est envisagée. Cela conduira à des arrangements différents, par exemple $\text{Rb} + \text{RbCs}$ et $\text{Rb}_2 + \text{Cs}$. Les collisions entre atomes et molécules en rapport avec les expériences de "Buffer gas cooling" sont aussi envisagées. Nous utiliserons des surfaces d'énergie potentielle déterminées au sein de l'équipe. Les sections efficaces et les taux de réaction pour la relaxation spin-orbite d'espèces comme CaH et O_2 par collision avec les atomes d'Hélium seront déterminées. Les énergies de collision étant de quelques centaines de millikelvin, il faudra prendre en compte les ondes partielles autre que l'onde s . Nous envisageons aussi d'étudier la collision $\text{O}_2 + \text{O}_2$ qui a fait l'objet de nombreuses études à température ambiante. L'effet du champ magnétique sur les sections efficaces d'état à état et sur les taux de réaction sera aussi examiné.

A plus long terme, nous entreprendrons l'étude des collisions dialcalin-dialcalin comme $\text{Li}_2 + \text{Li}_2$ qui sont bien sûr présentes dans les pièges. Les surfaces d'énergie potentielle pour ces systèmes dimère d'alcalin-dimère d'alcalin pourraient être générées à Rennes par Béatrice Bussery-Honvault en collaboration avec Robert Moszynski de l'université de Varsovie.

La recombinaison à trois corps pour les atomes pourrait être aussi abordée. Ce processus produit un atome et une molécule qui peuvent s'échapper du piège magnétique et limite donc la densité des atomes piégés. Cette étude demande un investissement important car un code entièrement nouveau devra être écrit. Il utilisera cependant la méthode des coordonnées hypersphériques employée dans le code de collisions réactives atome-diatome.

Un vaste champ d'activités s'ouvre donc pour moi dans ce nouveau domaine qui impliquent deux mondes, celui des collisions et celui des molécules et atomes froids, avec comme méthodes celles de la physique atomique, moléculaire et optique, de la chimie quantique et de la matière condensée. Une meilleure compréhension des processus collisionnels à ultra-basse énergie est essentiel au développement de nouvelles sources de molécules et d'atomes froids et de condensats de Bose-Einstein ou de gaz de Fermi dégénérés, et peut aussi être exploitée pour développer une recherche plus appliquée à travers l'utilisation de ces sources (interférométrie atomique et moléculaire, horloges atomiques, lasers à atomes, cryptographie quantique, ordinateurs quantiques ...).

7 REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce dossier de synthèse a bénéficié de nombreuses discussions fructueuses et enrichissantes avec par ordre alphabétique : Javier Aoiz, Marie-Christine Bacchus-Montabonel, Nadia Balucani, Luis Bañares, Laurent Bonnet, Mark Brouard, Béatrice Bussery-Honvault, André Canosa, Piero Casavecchia, Marko Cvitas, Dario De Fazio, Muriel Gargaud, Robert Georges, Fermin Huarte, Jeremy Hutson, Jean-Michel Launay, Sébastien Le Picard, Kopin Liu, David Manolopoulos, Bruno Martinez-Haya, Ronald McCarroll, Maurice Monnerville, Goulven Quémener, Pavel Soldan, Xueming Yang.

8 REFERENCES

- [1] F. London, *Quantenmechanische deutung des vorgangs der aktivierung*, Z. Elektrochem, **35**, 552 (1929).
- [2] J.O. Hirschfelder, H. Eyring, B. Topley, *Reactions involving hydrogen molecules and atoms*, J. Chem. Phys. **4** 170 (1936).
- [3] M. Karplus, R.N. Porter, R.D. Sharma, *Exchange reactions with activation energy. I. Simple barrier potential for (H , H_2)*, J. Chem. Phys. **43** 3259 (1965).
- [4] E.H. Taylor, S. Datz, *Study of chemical reaction mechanisms with molecular beams. The reaction of K with HBr* , J. Chem. Phys. **23** 1711 (1955).
- [5] D. Dai, C.C. Wang, S.A. Harich, X. Wang, X. Yang, S. Der Chao, R.T. Skodje, *Interference of quantized transition-state pathways in the $H + D_2 \rightarrow D + HD$ chemical reaction*, Science **300** 1730 (2003).
- [6] S.L. Mielke, K.A. Peterson, D.W. Schwenke, B.C. Garrett, D.G. Truhlar, J.V. Michael, M.C. Su, J.W. Sutherland, *$H + H_2$ thermal reaction: a convergence of theory and experiment*, Phys. Rev. Lett. **91** 063201 (2003).
- [7] R. T. Skodje, D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, S-H. Lee, F. Dong and K. Liu, *Resonance-mediated chemical reaction: $F + HD \rightarrow HF + D$* , Phys. Rev. Lett. **85**, 1206 (2000).
- [8] M. H. Alexander, G. Capecchi, and H.-J. Werner, *Theoretical study of the validity of the Born-Oppenheimer approximation in the $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ Reaction* Science, **296**, 715-718 (2002).
- [9] N. Balucani, D. Skouteris, L. Cartechini, G. Capozza, E. Segoloni, P. Casavecchia, M.H. Alexander, G. Capecchi, H.-J. Werner, *Differential cross sections from quantum calculations on coupled ab initio potential energy surfaces and scattering experiments for $Cl(^2P) + H_2$ reactions*, Phys. Rev. Lett. **91** 013201 (2003).
- [10] D.R. Herschbach, *Reactive scattering in molecular beams*, Adv. Chem. Phys. **10** 319 (1966).
- [11] D.M. Neumark, A.M. Wodtke, G.N. Robinson, C. Hayden, Y.T. Lee, *Molecular beam studies of the $F + H_2$ reaction*, J. Chem. Phys. **82** 3045 (1985); D.M. Neumark, A.M. Wodtke, G.N. Robinson, C. Hayden, R. Shobatake, R.K. Sparks, T.P. Shafer, Y.T. Lee, *Molecular beam studies of the $F + D_2$ and $F + HD$ reactions*, J. Chem. Phys. **82** 3067 (1985).
- [12] J.C. Polanyi, *Some concepts in reaction dynamics*, Acc. Chem. Res. **5** 181 (1972).
- [13] J.C. Polanyi, *Some concepts in reaction dynamics*, Science **236** 680 (1987).
- [14] E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, and A. H. Zewail, *Femtosecond laser control of a chemical reaction*, Nature **355** 66 (1992); A.H. Zewail, *Femtochemistry: chemical reaction dynamics and their control*, Adv. Chem. Phys. **101** 3 (1997).
- [15] Casavecchia P. (2000) *Chemical reaction dynamics with molecular beams*, Rep. Prog. Phys. **63**, 355-514.

- [16] C. Althorpe, F. Fernandez-Alonso, B.D. Bean, J.D. Ayers, A.E. Pomerantz, R.N. Zare, E. Wrede, *Observation and interpretation of a time-delayed mechanism in the hydrogen exchange reaction*, Nature **416** 67 (2002).
- [17] R.J. Buss, P. Casavecchia, T. Hirooka, S.J. Sibener, and Y.T. Lee, *Reactive scattering of atomic oxygen(1D) + diatomic hydrogen*, Chem. Phys. Lett. **82** 386-391 (1981).
- [18] P. Honvault, J.-M. Launay, *A quantum-mechanical study of the dynamics of the $N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$ reaction*, J. Chem. Phys. **111**, 6665 (1999).
- [19] P. Honvault, J.-M. Launay, *A quantum-mechanical study of the dynamics of the $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ insertion reaction*, J. Chem. Phys. **114**, 1057(2001).
- [20] F.J. Aoiz, L. Bañares, J.F. Castillo, V.J. Herrero, B. Martinez-Haya, P. Honvault, J.-M. Launay, X. Lin, J.J. Lin, S.A. Harich, C.C. Wang, X. Yang, *The $O(^1D) + H_2$ reaction at 56 meV collision energy : a comparison between quantum mechanical, quasi classical trajectory and crossed beam results*, J. Chem. Phys. **116**, 10692 (2002).
- [21] X. Liu, J.J. Lin, S. Harich, G.C. Schatz, X. Yang, *A Quantum State-Resolved Insertion Reaction: $O(^1D) + H_2(J = 0) \rightarrow OH(v, N) + H(^2S)$* , Science **289**, 1536 (2000).
- [22] J.-M. Launay, M. Le Dourneuf, *Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross-sections for the reaction $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$* , Chem. Phys. Lett. **163** 178 (1989).
- [23] P. Honvault, J.-M. Launay, *Quantum mechanical study of the $F + D_2 \rightarrow DF + D$ reaction*, Chem. Phys. Letters **287**, 270 (1998).
- [24] P. Honvault, J.-M. Launay, *Effect of spin-orbit corrections on the $F + D_2 \rightarrow DF + D$ reaction*, Chem. Phys. Letters **287**, 270 (1998).
- [25] T. Peng, D.H. Zhang, J.Z.H. Zhang, R. Schinke, *Reaction of $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$. A three-dimensional quantum dynamics study*, Chem. Phys. Lett., **248**, 37 (1996).
- [26] J. Dai, *Quantum state-resolved dynamics study for the reaction $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ ($J = 0$)*, J. Chem. Phys. **107**, 4934 (1997).
- [27] S.K. Gray, E.M. Goldfield, G.C. Schatz, G.G. Balint-Kurti, *Helicity decoupled quantum dynamics and capture model cross sections and rate constants for $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$* , Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 1141 (1999).
- [28] L.A. Pederson, G.C. Schatz, T.S. Ho, T. Hollebeek, H. Rabitz, L.B. Harding, G. Lendvay, *Potential energy surface and quasiclassical trajectory studies of the $N(^2D) + H_2$ reaction*, J. Chem. Phys. **110**, 9091 (1999).
- [29] N. Balucani, L. Cartechini, G. Capozza, E. Segoloni, P. Casavecchia, G.G. Volpi, F.J. Aoiz, L. Bañares, P. Honvault, J.-M. Launay, *Quantum effects in the differential cross sections for the insertion reaction $N(^2D) + H_2$* , Phys. Rev. Lett. **89** 013201 (2002).
- [30] F.J. Aoiz, L. Bañares, J.F. Castillo, M. Brouard, W. Denzer, C. Vallance, P. Honvault, J.-M. Launay, A.J. Dobbyn and P. Knowles, *Insertion and Abstraction Pathways in the Reaction $O(^1D_2) + H_2 \rightarrow OH + H$* , Phys. Rev. Lett. **86**, 1729-1732 (2001).

- [31] B. Bussery-Honvault, P. Honvault, J.-M. Launay, *A study of the $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ reaction: Global potential energy surface and quantum dynamics*, J. Chem. Phys. **115**, 10701 (2001).
- [32] B. Lepetit, J.-M. Launay, *Quantum mechanical study of the reaction $He + H_2^+ \rightarrow HeH^+ + H$ with hyperspherical coordinates*, J. Chem. Phys. **95**, 5159 (1991).
- [33] F. Huarte-Larrañaga, X. Giménez, J.M. Lucas, A. Aguilar, J.-M. Launay, *Detailed energy dependences of cross sections and rotational distributions for the $Ne + H_2^+ \rightarrow NeH^+ + H$ reaction*, J. Phys. Chem. A **104**, 10227 (2000).
- [34] C.L. Russel, D.E. Manolopoulos, *Time-dependent wave packet study of the $N^+ + H_2$ reaction*, J. Chem. Phys. **110**, 177 (1999).
- [35] Y.C. Zhang, L.X. Zhan, Q.G. Zhang, W. Zhu, J.Z.H. Zhang, *Quantum wavepacket calculation for the ion-molecule reaction $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$* , Chem. Phys. Lett. **300**, 27 (1999).
- [36] M. Lara, A. Aguado, M. Paniagua, O. Roncero, *State-to-state reaction probabilities using bond coordinates: Application to the $Li + HF(v, j)$ collision*, J. Chem. Phys. **113**, 1781 (2000).
- [37] A. Lagana, A. Bolloni, S. Crocchianti, G.A. Parker, *On the effect of increasing the total angular momentum on $Li + HF$ reactivity*, Chem. Phys. Lett. **324**, 466 (2000).
- [38] P. Honvault, J.-M. Launay, *Dynamics of the $S(^1D) + H_2 \rightarrow SH + H$ reaction : a quantitative description using an accurate quantum method*, Chem. Phys. Lett. **370**, 371 (2003).
- [39] L. Banares, F.J. Aoiz, P. Honvault, J.-M. Launay, *The dynamics of the $S(^1D) + H_2$ insertion reaction. A combined quantum mechanical and quasi-classical trajectory study*, J. Phys. Chem. A **108**, 1616 (2004).
- [40] P. Honvault, J.-M. Launay, *Quantum chaos in atom-diatom reactive collisions*, Chem. Phys. Lett. **329** 233 (2000).
- [41] S.D. Le Picard, B. Bussery-Honvault, C. Rebrion-Rowe, P. Honvault, A. Canosa, J.-M. Launay, B.R. Rowe, *Fine structure relaxation of aluminium by atomic argon between 30 and 300 K: An experimental and theoretical study*, J. Chem. Phys. **108** 10319 (1998).
- [42] S.D. Le Picard, P. Honvault, B. Bussery-Honvault, A. Canosa, S. Laubé, J.-M. Launay, B.R. Rowe, D. Chastaing, I.R. Sims, *Experimental and theoretical study of intramultiplet transitions in collisions of $C(^3P)$ and $Si(^3P)$ with He*, J. Chem. Phys. **117** 10109 (2002).
- [43] R.V. Krems, A.A. Buchachenko, *Quantum and semi-classical study of the intramultiplet transitions in collisions of $Cl(^2P)$ and $O(^3P)$ with He, Ar and Xe*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33** 4551 (2000).
- [44] J.-M. Launay, E. Roueff, *Fine-structure excitation of ground-state C^+ ions by hydrogen atoms*, J. Phys. B **10** 879 (1977); J.-M. Launay, *Molecular collision processes. I. Body-fixed theory of collisions between two systems with arbitrary angular momenta* J. Phys. B **10** 3665 (1977); D R Flower and J M Launay, *Molecular collision processes. II. Excitation of the fine-structure transition of C^+ in collisions with H_2 (interstellar medium application)*, J. Phys. B **10** 3673 (1977).

- [45] R.V. Krems, A.A. Buchachenko, *Ultracold inelastic atomic collisions: threshold relaxation of $O(^3P_0)$ by He*, Phys. Rev. A **64** 024704 (2001).
- [46] R.V. Krems, D. Zgid, G. Chalasinski, J. Klos, A. Dalgarno, *Possibility of buffer-gas cooling of paramagnetic carbon to ultracold temperatures* Phys. Rev. A **66** 030702 (2002).
- [47] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell, *Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor*, Science **269** 198 (1995).
- [48] K. B. Davis, M. -O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, W. Ketterle, *Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms*, Phys. Rev. Lett. **75** 3969 (1995).
- [49] C. C. Bradley, C. A. Sackett, J. J. Tollett, and R. G. Hulet *Evidence of Bose-Einstein Condensation in an Atomic Gas with Attractive Interactions*, Phys. Rev. Lett. **75** 1687 (1995).
- [50] B. DeMarco and D. S. Jin, *Onset of Fermi Degeneracy in a Trapped Atomic Gas*, Science **285** 1703 (1999).
- [51] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, P. Pillet, *Formation of cold Cs_2 molecules through photoassociation*, Phys. Rev. Lett. **80** 4402 (1998).
- [52] R. Wynar, R.S. Freeland, D.J. Han, C. Ryu, D.J. Heinzen, *Molecules in a Bose-Einstein condensate*, Science **287** 1016 (2000).
- [53] F.K. Fatemi, K.M. Jones, P.D. Lett, E. Tiesinga, *Ultracold ground-state molecule production in sodium*, Phys. Rev. A **66** 053401 (2002).
- [54] N. Vanhaecke, W. de Souza Melo, B. Laburthe Tolra, D. Comparat, P. Pillet, *Accumulation of cold cesium molecules via photoassociation in a mixed atomic and molecular trap*, Phys. Rev. Lett. **89**, 063001 (2002).
- [55] L.E.E. de Araujo, J.D. Weinstein, S.D. Gensemer, F.K. Fatemi, K.M. Jones, P.D. Lett, E. Tiesinga, *Two-color photoassociation spectroscopy of the lowest triplet potential of Na_2* , J. Chem. Phys. **119**, 2062 (2003).
- [56] J. Léonard, M. Walhout, A.P. Mosk, T. Muller, M. Leduc, C. Cohen-Tannoudji, *Giant Helium dimers produced by photoassociation of ultracold metastable atoms*, Phys. Rev. Lett. **91**, 073203 (2003)
- [57] J. D. Weinstein, R. deCarvalho, T. Guillet, B. Friedrich, J. M. Doyle, *Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures*, Nature **395** 148 (1998).
- [58] H.L. Bethlem, G. Berden, F.M.H. Crompvoets, R.T. Jongma, A.J.A. Van Roij, G. Meijer, *Electrostatic trapping of ammonia molecules*, Nature **406** 491 (2000).
- [59] S. Inouye, M.R. Andrews, J. Stenger, H.-J. Miesner, D.M. Stamper-Kurn, W. Ketterle, *Observation of Feshbach resonances in a Bose-Einstein condensate*, Nature **392**, 151 (1998).
- [60] E.A. Donley, N.R. Claussen, S.T. Thompson, C.E. Wieman, *Atom-molecule coherence in a Bose-Einstein condensate*, Nature **417**, 529 (2002).

- [61] C. Chin, A.J. Kerman, V. Vuletic, S. Chu, *Sensitive detection of cold Cesium molecules formed on Feshbach resonances*, Phys. Rev. Lett. **90**, 033201 (2003).
- [62] J. Herbig, T. Kraemer, M. Mark, T. Weber, C. Chin, H.-C. Nagerl, R. Grimm, *Preparation of a pure molecular quantum gas*, Science **301**, 1510 (2003).
- [63] K. Xu, T. Mukaiyama, J.R. Abo-Shaeer, J.K. Chin, D.E. Miller, W. Ketterle, *Formation of quantum-degenerate Sodium molecules*, Phys. Rev. Lett. **91**, 210402 (2003).
- [64] C.A. Regal, C. Ticknor, J.L. Bohn, D.S. Jin, *Creation of ultracold molecules from a Fermi gas of atoms*, Nature **424**, 47 (2003).
- [65] C.A. Regal, D.S. Jin, *Measurement of positive and negative scattering lengths in a Fermi gas of atoms*, Phys. Rev. Lett. **90**, 230404 (2003).
- [66] K.E. Strecker, G.B. Partridge, R.G. Hulet, *Conversion of an atomic Fermi gas to a long-lived molecular Bose gas*, Phys. Rev. Lett. **91**, 080406 (2003).
- [67] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. Hecker Denschlag, R. Grimm, *Pure gas of optically trapped molecules created from fermionic atoms*, Phys. Rev. Lett. **91**, 240402 (2003).
- [68] J. Cubizolles, T. Bourdel, S.J.J.M.F. Kokkelmans, G.V. Shlyapnikov, C. Salomon, *Production of long-lived ultracold Li_2 molecules from a Fermi gas*, Phys. Rev. Lett. **91**, 240401 (2003).
- [69] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. Hecker Denschlag, R. Grimm, *Bose-Einstein condensation of molecules*, Science **302**, 2101 (2003).
- [70] M.W. Zwierlein, C.A. Stan, C.H. Schunck, S.M.F. Raupach, S. Gupta, Z. Hadzibabic, W. Ketterle, *Observation of Bose-Einstein condensation of molecules*, Phys. Rev. Lett. **91**, 250401 (2003).
- [71] M. Greiner, C.A. Regal, D.S. Jin, *Emergence of a molecular Bose-Einstein condensate from a Fermi gas*, Nature **426**, 537 (2003).
- [72] M. Pichler, H.M. Chen, H. Wang, W.C. Stwalley, A.J. Ross, F. Martin, M. Aubert-Frécon, I. Russier-Antoine, *Photoassociation of ultracold K atoms: Observation of high lying levels of the $1g \sim^1 \Pi_g$ molecular state of K_2* , J. Chem. Phys. **118**, 7837 (2003).
- [73] C.J. Williams, P.S. Julienne, *Ultracold matter: molecules at rest*, Science **287**, 986 (2000).
- [74] J.M. Hutson and S. Green, *MOLSCAT computer program, version 14*, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the UK Engineering and Physical Sciences Research Council, 1994.
- [75] N. Balakrishnan, R. C. Forrey, and A. Dalgarno, *Threshold phenomena in ultracold atom-molecule collisions*, Chem. Phys. Lett. **280**, 1 (1997).
- [76] N. Balakrishnan, V. Kharchenko, R. C. Forrey, and A. Dalgarno, *Complex scattering lengths in multi-channel atom-molecule collisions*, Chem. Phys. Lett. **280**, 5 (1997).
- [77] N. Balakrishnan, R. C. Forrey, and A. Dalgarno, *Quenching of H_2 vibrations in ultracold 3He and 4He collisions*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3224 (1998).

- [78] T. Stoecklin, A. Voronin, J.C. Rayez, *Vibrational quenching of $N_2(v = 1, j_{rot} = j)$ by 3He : Surface and close-coupling calculations at very low energy*, Phys. Rev. A **66**, 042703 (2002).
- [79] A. Volpi, J.L. Bohn, *Magnetic-field effects in ultracold molecular collisions*, Phys. Rev. A **65**, 052712 (2002).
- [80] T. Stoecklin, A. Voronin, J.C. Rayez, *Vibrational deactivation of $F_2(v = 1, j = 0)$ by 3He at very low energy: A comparative study with the $He-N_2$ collision*, Phys. Rev. A **68**, 032716 (2003).
- [81] C. Zhu, N. Balakrishnan and A. Dalgarno, *Vibrational relaxation of CO in ultracold 3He collisions*, J. Chem. Phys. **115**, 1335 (2001).
- [82] E. Bodo, F.A. Gianturco, A. Dalgarno, *Quenching of vibrationally excited $CO(v=2)$ molecules by ultra-cold collisions with 4He atoms*, Chem. Phys. Lett. **353**, 127 (2002).
- [83] N. Balakrishnan, G.C. Groenenboom, R.V. Krems, A. Dalgarno, *The $He-CaH(^2\Sigma^+)$ interaction. II. Collisions at cold and ultracold temperatures*, J. Chem. Phys. **118**, 7386 (2003).
- [84] I. Simbotin, R. Côté, à paraître.
- [85] N. Balakrishnan and A. Dalgarno, *Chemistry at ultracold temperatures*, Chem. Phys. Lett. **341**, 652 (2001).
- [86] E. Bodo, F.A. Gianturco, A. Dalgarno, *$F + D_2$ reaction at ultracold temperatures*, J. Chem. Phys. **116**, 9222 (2002).
- [87] P. Soldan, M. T. Cvitas, J.M. Hutson, P. Honvault, J.-M. Launay, *Quantum dynamics of ultracold $Na + Na_2$ collisions*, Phys. Rev. Lett. **89**, 153201 (2002).
- [88] P. Honvault, M.C. Bacchus-Montabonel, R. McCarroll, *Electron capture by state-selected O^{2+} ions from atomic hydrogen*, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **27**, 3115 (1994).
- [89] P. Honvault, M. Gargaud, M.C. Bacchus-Montabonel, R. McCarroll, *Recombination of O^{2+} ions by electron capture from atomic hydrogen in photo-ionized nebulae*, Astron. Astrophys. **302**, 931 (1995).
- [90] P. Honvault, M.C. Bacchus-Montabonel, M. Gargaud, R. McCarroll, *Charge transfer between Si^{3+} and helium at thermal and low energies*, Chem. Phys. **238**, 401 (1998).
- [91] P. Honvault, M. C. Bacchus-Montabonel, M. Druetta, *Ab-initio molecular treatment of electron capture processes in the $B^{2+} + H$ collision*, Mol. Phys. **91**, 223 (1997).
- [92] M.C. Bacchus-Montabonel, P. Honvault, *Single and double electron capture in boron collision systems*, in "New Trends in Quantum Systems in Chemistry and Physics" Volume 2, p. 133-142, Kluwer Academic Publishers (2000).
- [93] J.-M. Launay, M. Le Dourneuf, *Quantum-mechanical calculation of integral cross-sections for the reaction $F + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow FH(v' = 2, 3, j') + H$ by the hyperspherical method*, Chem. Phys. Lett. **169**, 473-481 (1990).
- [94] B. Lepetit, J.-M. Launay, M. Le Dourneuf, *Quantum mechanical study of electronically non-adiabatic collinear reactions. I. Hyperspherical description of the electronuclear dynamics*, Chem. Phys. **106**, 103-110 (1986).

- [95] Whitten R.C. and Smith F.T., *Symmetric representation for three-body systems : II. Motion in space*, J. Math. Phys. **9**, 1103 (1968).
- [96] B. Martinez-Haya, F.J. Aoiz, L. Banares, P. Honvault, J.-M. Launay, *Quantum mechanical and quasiclassical trajectory study of state-to-state differential cross sections for the $F + D_2 \rightarrow DF + D$ reaction in the center-of-mass and laboratory frames*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 3415 (1999).
- [97] J.-M. Launay, S.B. Padkjaer, *Quantum-dynamical study of the $Cl + H_2 \rightarrow ClH + H$ reaction*, Chem. Phys. Lett. **181**, 95 (1991).
- [98] S.E. Branchett, S.B. Padkjaer, J.-M. Launay, *Quantum dynamical study of the $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ reaction*, Chem. Phys. Lett. **208**, 523 (1993).
- [99] K. Andersson, M.R.A. Blomberg, M.P. Flscher, G. Karlstrm, R. Lindh, P.Å. Malmqvist, P. Neogrdy, J. Olsen, B.O. Roos, A.J. Sadlej, M. Schtz, L. Seijo, L. Serrano-Andrs, P.E.M. Siegbahn, P.-O. Widmark, *MOLCAS, Version 4.1, a package of ab initio programs*, Lund University, Sweden (1997).
- [100] A. Aguado, M. Paniagua, *Global fit of ab-initio potential energy surfaces : I. Triatomic systems*, J. Chem. Phys. **96** 1265 (1992).
- [101] D.E. Manolopoulos, *An improved log derivative method for inelastic scattering*, J. Chem. Phys. **85**, 6425 (1986).
- [102] K. Stark, H.J. Werner, *An accurate multireference configuration interaction calculation of the potential energy surface for the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction*, J. Chem. Phys. **104**, 6515 (1996).
- [103] R. Steckler, D.G. Truhlar, B.C. Garrett, *Variational transition state theory calculations of the reaction rates of F with H_2 , D_2 , and HD and the intermolecular and intramolecular kinetic isotope effects*, J. Chem. Phys. **82**, 5499 (1985).
- [104] F.J. Aoiz, L. Banares, V.J. Herrero, V. Saez Rabanos, *Classical dynamics calculations for the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction on two recent potential energy surfaces*, Chem. Phys. Lett. **218**, 422 (1994).
- [105] J.F. Castillo, B. Hartke, H.-J. Werner, F.J. Aoiz, L. Banares, B. Martinez-Haya, *Quantum mechanical and quasiclassical simulations of molecular beam experiments for the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction on two ab-initio potential energy surfaces*, J. Chem. Phys. **109**, 7224 (1998).
- [106] F.J. Aoiz, L. Banares, V.J. Herrero, K. Stark, H.J. Werner, *Reaction cross sections and rate constants for the $F + H_2(D_2) \rightarrow HF(DF) + H(D)$ reactions from quasiclassical trajectory calculations on an ab-initio potential energy surface*, Chem. Phys. Lett. **254**, 341 (1996).
- [107] E. Wurzberg, P.L. Houston, *The temperature dependence of absolute rate constants for the $F + H_2$ and $F + D_2$ reactions*, J. Chem. Phys. **72**, 4811 (1980).
- [108] P.S. Stevens, W.H. Brune, J.G. Anderson, *Kinetic and mechanistic investigations of $F + H_2O/D_2O$ and $F + H_2/D_2$ over the temperature range 240-373 K*, J. Phys. Chem. **93**, 4068 (1989).

- [109] V. Aquilanti, S. Cavalli, D. De Fazio, A. Volpi, A. Aguilar, X. Gimenez, J.M. Lucas, *Reactivity enhanced by under-barrier tunneling and resonances: the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction*, Chem. Phys. Lett. **371**, 504 (2003).
- [110] M.H. Alexander, H.-J. Werner, D.E. Manolopoulos, *Spin-orbit effects in the reaction of $F(^2P)$ with H_2* , J. Chem. Phys. **109**, 5710 (1998).
- [111] M.H. Alexander, D.E. Manolopoulos, H.-J. Werner, *An investigation of the $F + H_2$ reaction based on a full ab initio description of the open-shell character of the $F(^2P)$ atom*, J. Chem. Phys. **113**, 11084 (2000).
- [112] M. Faubel, B. Martinez-Haya, L. Y. Rusin, U. Tappe, and J. P. Toennies, *Experimental absolute cross-sections for the reaction $F + D_2$ at collision energies 90-240 meV*, J. Phys. Chem. A **101**, 6415 (1997).
- [113] M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, U. Tappe, J.P. Toennies, F.J. Aoiz, L. Banares, *Rotational state-resolved differential cross sections for the reaction $F + D_2 \rightarrow DF + D$ at collision energies 140-240 meV*, J. Phys. Chem. A **102**, 8695 (1998).
- [114] F.J. Aoiz, L. Banares, B. Martinez-Haya, J.F. Castillo, D.E. Manolopoulos, K. Stark, H.J. Werner, *Ab Initio simulation of molecular beam experiments for the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction*, J. Phys. Chem. A **101**, 6403 (1997).
- [115] M. Alagia, N. Balucani, L. Cartechini, P. Casavecchia, G.G. Volpi, L.A. Pederson, G.C. Schatz, G. Lendvay, L.B. Harding, T. Hollebeek, T.S. Ho, H. Rabitz, *Exploring the reaction dynamics of nitrogen atoms: A combined crossed beam and theoretical study of $N(^2D) + D_2 \rightarrow ND + D$* , J. Chem. Phys. **110**, 8857 (1999).
- [116] J.F. Castillo, D.E. Manolopoulos, K. Stark, H.-J. Werner, *Quantum mechanical angular distributions for the $F + H_2$ reaction*, J. Chem. Phys. **104**, 6531 (1996).
- [117] B.Hartke, H.-J.Werner, *Time-dependent quantum simulations of FH_2^- photoelectron spectra on new ab-initio potential energy surfaces for the anionic and the neutral species*, Chem.Phys.Lett. **280** 430 (1997).
- [118] H. Umemoto, T. Asai, Y. Kimura, *Nascent rotational and vibrational state distributions of $NH(X^3\Sigma^-)$ and $ND(X^3\Sigma^-)$ produced in the reactions of $N(^2D)$ with H_2 and D_2* , J. Chem. Phys. **106** 4985 (1997).
- [119] H. Umemoto, N. Terada, K. Tanaka, *Verification of the insertion mechanism of $N(^2D)$ into H-H bonds by the vibrational state distribution measurement of $NH(X^3\Sigma^-, 0 < v < 3)$* , J. Chem. Phys. **112** 5762 (2000).
- [120] H. Umemoto, *Leaving-atom isotope effect in the reactions of $N(^2D)$ with isotopic hydrogens*, Chem. Phys. Lett. **292** 594 (1998).
- [121] T. Suzuki, Y. Shihira, T. Dato, H. Umemoto, S. Tsunashima, *Reaction of $N(^2D)$ and $N(^2P)$ with H_2 and D_2* , J. Chem. Soc. Faraday Trans. **89**, 995 (1993).
- [122] L.A. Pederson, G.C. Schatz, T. Hollebeek, T.S. Ho, H. Rabitz, L.B. Harding, *Potential Energy Surface of the State of NH_2 and the Role of Excited States in the $N(^2D) + H_2$ Reaction*, J. Phys. Chem. A **104**, 2301 (2000).

- [123] T.-S. Ho, H. Rabitz, F.J. Aoiz, L. Bañares, S.A. Vazquez, L.B. Harding, *Implementation of a fast analytic ground state potential energy surface for the $N(^2D) + H_2$ reaction*, J. Chem. Phys. **119**, 3063 (2003).
- [124] A.J. Alexander, F.J. Aoiz, M. Brouard, I. Burak, Y. Fujimura, J. Short, J.P. Simons, *An experimental and quasiclassical study of the product state resolved stereodynamics of the reaction $O(^1D_2) + H_2(v=0) \rightarrow OH(v=0, N, f) + H$* , Chem. Phys. Lett. **262**, 589 (1996).
- [125] A.J. Alexander, F.J. Aoiz, L. Bañares, M. Brouard, V.J. Herrero, J.P. Simons, *Classical reaction probabilities, cross sections and rate constants for the $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ reaction*, Chem. Phys. Lett. **278**, 313 (1997).
- [126] Y.-T. Hsu, J.-H. Wang, K. Liu, *Reaction dynamics of $O(^1D) + H_2$, D_2 , and HD : Direct evidence for the elusive abstraction pathway and the estimation of its branching*, J. Chem. Phys. **107**, 2351-2356 (1997).
- [127] M. Alagia, N. Balucani, L. Cartechini, P. Casavecchia, E.H. van Kleef, G.G. Volpi, P.J. Kuntz, J.J. Sloan, *Crossed molecular beams and quasiclassical trajectory studies of the reaction $O(^1D) + H_2(D_2)$* , J. Chem. Phys. **108**, 6698 (1998).
- [128] S.H. Lee, K. Liu, *Effect of reagent rotation in $O(^1D) + H_2 (v=0, j)$: A sensitive probe of the accuracy of the ab initio excited surfaces ?*, J. Chem. Phys. **111**, 4351 (1999).
- [129] L. Schnieder, K. Seekamp-Rahn, E. Wrede, K. Welge, *Experimental determination of quantum state resolved differential cross sections for the hydrogen exchange reaction $H + D_2 \rightarrow HD + D$* , J. Chem. Phys. **107**, 6175 (1997).
- [130] X. Liu, J.J. Lin, S. Harich, X. Yang, *Quantum state specific dynamics for the $O(^1D) + HD \rightarrow OD + H$ reaction*, J. Chem. Phys. **113**, 1325 (2000).
- [131] A.J. Alexander, F.J. Aoiz, L. Bañares, M. Brouard, J.P. Simons, *Product rotational angular momentum polarization in the reaction $O(^1D_2) + H_2 \rightarrow OH + H$* , Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 571 (2000).
- [132] A.J. Dobbyn, P. Knowles, *A comparative study of methods for describing non-adiabatic coupling: diabatic representation of the $^1\Sigma^+ / ^1\Pi$ HOH and HHO conical intersections*, Mol. Phys. **91**, 1107 (1997).
- [133] A.J. Dobbyn, P. Knowles, *General Discussion*, Faraday Discuss. **110**, 247 (1998).
- [134] A. Bergeat, L. Cartechini, N. Balucani, G. Capozza, L.F. Phillips, P. Casavecchia, G.G. Volpi, L. Bonnet, J.C. Rayez, *A crossed-beam study of the reaction $C(^1D) + H_2 (X^1\Sigma^+, v=0) \rightarrow CH(X^2\Pi, v') + H(^2S)$* , Chem. Phys. Lett. **327**, 197 (2000).
- [135] J.D. Kress, R.B. Walker, E.F. Hayes *Accurate three-dimensional quantum reactive scattering studies of long-lived resonances for the reaction $He + H_2^+ \rightarrow HeH^+ + H$* , J. Chem. Phys. **93**, 8085 (1990).
- [136] F.M. Chapman, E.F. Hayes, *Resonances in the collinear inelastic scattering of He by H_2^+ below the reaction threshold*, J. Chem. Phys. **62**, 4400 (1975).
- [137] F.M. Chapman, E.F. Hayes, *Open and closed channel resonances in the collinear inelastic scattering of He by H_2^+* , J. Chem. Phys. **65**, 1032 (1976).

- [138] *The $He + H_2^+$ reaction: a dynamical test on potential energy surfaces for a system exhibiting a pronounced resonance pattern*, Chem. Phys. Lett. **318**, 619 (2000).
- [139] B. Maiti, C. Kalyanaraman, A.N. Panda, N. Sathyamurthy, *Reaction probabilities and reaction cross sections for three-dimensional $He + H_2^+(v)$ collisions: a time-independent quantum mechanical study*, J. Chem. Phys. **117**, 9719 (2002).
- [140] L. Banares, F.J. Aoiz, P. Honvault, B. Bussery-Honvault, J.-M. Launay, *Quantum mechanical and quasi-classical trajectory study of the $C(^1D) + H_2$ reaction dynamics*, J. Chem. Phys. **118**, 565 (2003).
- [141] G.M. Jursich, J.R. Wiesenfeld, *Product energetics of the reaction $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$* , Chem. Phys. Lett. **110**, 14 (1984).
- [142] K. Sato, N. Ishida, T. Kurakata, A. Iwasaki, S. Tsunashima, *Reactions of $C(^1D)$ with H_2 , HD and D_2 : kinetic isotope effect and the CD/CH branching ratio*, Chem. Phys. **237**, 195 (1998).
- [143] N. Balucani, P. Casavecchia, communication privée (2004).
- [144] L. Mouret, *Dynamique quantique par une méthode de paquets d'ondes. Etude des collisions électron-hydrogène et atome-dihydrogène*, Thèse de Doctorat en Physique de l'Université de Rennes 1, 2002.
- [145] S.-H. Lee, K. Liu, *Isotope effects and excitation functions for the reactions of $S(^1D) + H_2$, D_2 and HD* , Chem. Phys. Lett. **290**, 323 (1998).
- [146] S.-H. Lee, K. Liu, *erratum to: "Isotope effects and excitation functions for the reactions of $S(^1D) + H_2, D_2$ and HD [Chem. Phys. Lett. 290 (1998) 323]*, Chem. Phys. Lett. **317**, 516 (2000).
- [147] S.-H. Lee, K. Liu, *Advances in Molecular Beam Research and Applications*, edited by R. Campargue (Springer-Verlag, Berlin 2000).
- [148] A. S. Zyubin, A. M. Mebel, S. D. Chao, R. T. Skodje, *Reaction dynamics of $S(^1D) + H_2/D_2$ on a new ab initio potential surface*, J. Chem. Phys. **114**, 320 (2001).
- [149] S. D. Chao, R. T. Skodje, *Quasi-classical trajectory studies of the insertion reactions $S(^1D) + H_2$, HD , and D_2* , J. Phys. Chem. A **105**, 2474 (2001).
- [150] T.-S. Ho, T. Hollebeek, H. Rabitz, S. D. Chao, R. T. Skodje, A. S. Zyubin, A. M. Mebel, *A globally smooth ab initio potential surface of the $1A'$ state for the reaction $S(^1D) + H_2$* , J. Chem. Phys. **116**, 4124 (2002).
- [151] L. Bonnet, J.C. Rayez, *Statistical behaviour of elementary collinear exchange reactions $A + BC \rightarrow AB + C$* , J. Chem. Phys. **99**, 1771 (1993).
- [152] L. Bonnet, J.C Rayez, *Main factors influencing the recoil energy distribution in the products of three-atom reactions governed by long-range forces and proceeding through long-lived complexes*, J. Chem. Phys. **102**, 9512 (1995).
- [153] L. Bonnet, J.C Rayez, *The classical statistical theory of three-atom reactions governed by short-range forces: energy transfers and recoil energy distribution*, J. Chem. Phys. **103**, 2929 (1995).

- [154] L. Bonnet, J.C. Rayez, *Some keys factors of energy distributions in the products of complex-forming elementary reactions*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 2383 (1999).
- [155] P. Larregaray, L. Bonnet, J.C. Rayez, *On product state distributions in triatomic unimolecular reactions: beyond phase space theory and the adiabatic assumption*, J. Chem. Phys. **114**, 3349 (2001).
- [156] Ph. Halvick, M. Boggio-Pasqua, L. Bonnet, A.I. Voronin, J.C. Rayez, *Trajectory surface hopping study of the $C + CH$ reaction*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 2560 (2002).
- [157] R.B. Bernstein, A. Dalgarno, H. Massey, I.C. Percival, *Thermal scattering of atoms by homonuclear diatomic molecules*, Proc. R. Soc. London A **274**, 427 (1963).
- [158] E.J. Rackham, F. Huarte-Larranaga, D.E. Manolopoulos, *Coupled-channel statistical theory of the $N(^2D) + H_2$ and $O(^1D) + H_2$ insertion reactions*, Chem. Phys. Lett. **343**, 356 (2001).
- [159] E.J. Rackham, T. Gonzalez-Lezana, D.E. Manolopoulos, *A rigorous test of the statistical model for atom-diatom insertion reactions*, J. Chem. Phys. **119**, 12895 (2003).
- [160] P. Pechukas, J.C. Light, *On detailed balancing and statistical theories of chemical kinetics*, J. Chem. Phys. **42**, 3281 (1965).
- [161] P. Pechukas, J.C. Light, C. Rankin, *Statistical theory of chemical kinetics: application to neutral atom-molecule reactions*, J. Chem. Phys. **44**, 794 (1966).
- [162] W.H. Miller, *Study of the statistical model for molecular collisions*, J. Chem. Phys. **52**, 543 (1970).
- [163] Travail effectué avec Laurent Bonnet. Résultats non publiés.
- [164] A.H.H. Chang, S.H. Lin, *A theoretical study of the reactions of $S(^1D) + H_2$, HD , D_2* , Chem. Phys. Lett. **320**, 161 (2000).
- [165] D.C. Clary, J.P. Henshaw, *Chemical reactions dominated by long-range intermolecular forces*, Faraday Discuss. Chem. Soc. **84**, 333 (1987).
- [166] M.S. Fitzcharles, G.C. Schatz, *A theoretical study of complex formation, isotope effects, and energy partitioning in the $O(^1D) + H_2$ (D_2, HD) reaction* J. Phys. Chem. **90**, 3634 (1986).
- [167] R.A. Marcus, *On the theory of energy distributions of products of molecular beam reactions involving transient complexes*, J. Chem. Phys. **62**, 1372 (1975).
- [168] J.D. McDonald, R.A. Marcus, *Classical trajectory study of internal energy distributions in unimolecular processes*, J. Chem. Phys. **65**, 2180 (1976).
- [169] P. Hermine, Y.-T. Hsu, K. Liu, *A crossed-beam study of the reaction $O(^1D) + D_2$: collisional energy dependence of differential cross section*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 581 (2000).
- [170] S.-H. Lee, K. Liu, *Exploring insertion reaction dynamics: a case study of $S(^1D) + D_2 \rightarrow SD + D$* , J. Phys. Chem. A **102**, 8637 (1998).
- [171] D.A. Case, D.R. Herschbach, *Statistical theory of angular distributions and rotational orientation in chemical reactions*, J. Chem. Phys. **64**, 4212 (1976).

- [172] R.D. Levine, R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, New York (1987).
- [173] S.K. Kim, D.R. Herschbach, *Angular momentum disposal in atom exchange reactions*, Faraday Discuss. Chem. Soc. **84**, 159 (1987).
- [174] L. Banares, communication privée (2004).
- [175] A. Delon, R. Jost, M. Lombardi, *NO₂ jet cooled visible excitation spectrum : Vibronic chaos induced by the $\tilde{X}^2A_1 - \tilde{A}^2B_2$ interaction*, J. Chem. Phys. **95**, 5701 (1991).
- [176] R. Blümel, B. Dietz, C. Jung, U. Smilansky, *On the transition to chaotic scattering*, J. Phys. A **25**, 1483 (1992).
- [177] R. Blümel, U. Smilansky, *Classical irregular scattering and its quantum-mechanical implications*, Phys. Rev. Lett. **60**, 477 (1988).
- [178] R. Blümel, U. Smilansky, *Random-matrix description of chaotic scattering: Semiclassical approach*, Phys. Rev. Lett. **64**, 241 (1990).
- [179] J.C. Rayez, P. Halvick, M.T. Rayez, B. Duguay, *Three-atom indirect exchange reactions. 1D QCT study of the topological factors influencing the energetic distribution of the products*, Chem. Phys. **101** 401 (1986).
- [180] P. Halvick, J.C. Rayez, M.T. Rayez, B. Duguay, *Three-atom indirect exchange reactions. II. Dynamical behaviours explained by a simple model*, Chem. Phys. **114**, 375 (1987).
- [181] R.S. Judson, S. Shi, H. Rabitz, *A comparison between the sensitivity behavior of direct and long-lived classical trajectories and quantum wave packets*, J. Chem. Phys. **90**, 2274 (1989).
- [182] J.C. Rayez, L. Bonnet *Dynamique de réactions indirectes du type $A+BC \rightarrow ABC \rightarrow AB + C$ et chaos conservatif*, Ann. Phys. **15**, 37 (1990).
- [183] H. Lavendy, J.-M. Robbe, E. Roueff, *Interatomic potentials of the C-He system. Application to fine structure excitation of $C(^3P_j)$ in collisions with He*, Astron. Astrophys. **241**, 317 (1991).
- [184] V. Staemmler, D.R. Flower, *Excitation of the $C(2p^2. ^3P_j)$ fine structure states in collisions with $He(1s^2, ^1S_0)$* , J. Phys. B **24**, 2343 (1991).
- [185] A.M. Arthurs and A. Dalgarno, *The theory of scattering by a rigid rotator*, Proc. R. Soc. A **256**, 540 (1960).
- [186] M. Rérat, B. Bussery-Honvault, *Intramolecular dependence of the frequency-dependent polarizabilities of Li_2 ($a^3\Sigma_u^+$) and Na_2 ($a^3\Sigma_u^+$) and van der Waals dispersion coefficients for atom-diatom and diatom-diatom alkali dimers*, Mol. Phys. **101** 373 (2003).
- [187] M. Merawa, M. Rérat, B. Bussery-Honvault, *Intramolecular dependence of the frequency-dependent polarizabilities of K_2 ($a^3\Sigma_u^+$) and van der Waals dispersion coefficients for $K(^2S)-K_2(a^3\Sigma_u^+)$* , J. Molec. Struct. (THEOCHEM) **633**, 137 (2003).
- [188] E.P. Wigner, *On the behavior of cross sections near thresholds*, Phys. Rev. **73**, 1002 (1948).

- [189] G. Quémener, P. Honvault, J.-M. Launay, *Sensitivity of the dynamics of $\text{Na} + \text{Na}_2$ collisions on the three-body interaction at ultralow energies*, EPJD, **30**, 201 (2004).
- [190] J. Higgins, T. Hollebeek, J. Reho, T.-S. Ho, K.K. Lehmann, H. Rabitz, G. Scoles, *On the importance of exchange effects in three-body interactions: The lowest quartet state of Na_3* , J. Chem. Phys. **112**, 5751 (2000).
- [191] P. Soldan, M.T. Cvitas, J.M. Hutson, *Three-body nonadditive forces between spin-polarized alkali-metal atoms*, Phys. Rev. A **67**, 054702 (2003).
- [192] J.C Flasher, R.C. Forrey, *Cold collisions between argon atoms and hydrogen molecules*, Phys. Rev. A **65**, 032710 (2002).
- [193] H. Wang, P.L. Gould, W.C. Stwalley, *Photoassociative spectroscopy of ultracold ^{39}K atoms in a high-density vapor-cell magneto-optical trap*, Phys. Rev. A **53**, 1216 (1996).
- [194] H. Wang, P.L. Gould, W.C. Stwalley, *Long-range interaction of the $^{39}\text{K}(4s)+^{39}\text{K}(4p)$ asymptote by photoassociative spectroscopy. I. The 0_g^- pure long-range state and the long-range potential constants*, J. Chem. Phys. **106**, 7899 (1997).
- [195] J.P. Burke, Jr., C.H. Greene, J.L. Bohn, H. Wang, P.L. Gould, W.C. Stwalley, *Determination of ^{39}K scattering lengths using photoassociation spectroscopy of the 0_g^- state*, Phys. Rev. A **60**, 4417 (1999).
- [196] A.N. Nikolov, J.R. Ensher, E.E. Eyler, H. Wang, W.C. Stwalley, P.L. Gould, *Efficient Production of Ground-State Potassium Molecules at Sub-mK Temperatures by Two-Step Photoassociation*, Phys. Rev. Lett. **84**, 246 (2000).
- [197] G. Quémener, P. Honvault, J.-M. Launay, P. Soldan, J.M. Hutson, article en préparation.
- [198] J.M. Gerton, D. Strekalov, I. Prodan, R.G. Hulet, *Direct observation of growth and collapse of a Bose-Einstein condensate with attractive interactions*, Nature **408**, 692 (2000).
- [199] M. Cvitas, P. Soldan, J.M. Hutson, P. Honvault, J.-M. Launay, article en préparation.
- [200] F.D. Colavecchia, J.P. Burke, Jr., W.J. Stevens, M.R. Salazar, G.A. Parker and R.T Pack, *Spin-aligned Li_3 ($1^4A'$) potential energy surface and spin-aligned Li_2 ($a^3\Sigma_u^+$) potential*, J. Chem. Phys. **118**, 5484 (2003).
- [201] M. Cvitas, P. Soldan, J.M. Hutson, communication privée (2004).
- [202] P. Honvault, J.-M. Launay, article en préparation.
- [203] B.O. Huron, J.-P. Malrieu, P. Rancurel, *Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions*, J. Chem. Phys. **58**, 5745 (1973).
- [204] S. Evangelisti, J.-P. Daudey, J.-P. Malrieu, *Convergence of an improved CIPSI algorithm* Chem. Phys. **75**, 91 (1983).
- [205] L.F. Errea, L. Mendez, A. Riera, *On the choice of translation factors for approximate molecular wavefunctions* J. Phys. B **15**, 101 (1982).
- [206] R.J. Allan, *Introduction to charge-transfer theory and calculations and documentation for the EIKONXS program*, Technical memorandum Daresbury laboratory (1990).

- [207] C. Courbin, R.J. Allan, P. Salas, P. Wahnnon, *Total and differential charge transfer cross sections in $H^+ + Na(3s)$ or $Na^*(3p)$ collisions*, J. Phys. B **23**, 3909 (1990).
- [208] M. Gargaud, M.C. Bacchus-Montabonel, R. McCarroll, *Charge transfer of O^{2+} in helium at thermal and low electron volt energies*, J. Chem. Phys. **99**, 4495 (1993).
- [209] T.K. McLaughlin, S.M. Wilson, R.W. McCullough, H.B. Gilbody, *state-selective electron capture by 2-8 keV O^{2+} recoil ions in H, H_2 and He*, J. Phys. B **23**, 737 (1990).
- [210] S.E. Butler, T.G. Heil, A. Dalgarno, *Charge transfer of multiply charged ions with hydrogen and helium quantal calculations*, Astrophys. J. **241**, 442 (1980).
- [211] D. Péquignot, résultats non publiés.
- [212] S.E. Butler, A. Dalgarno, *Charge transfer of multiply charged ions with hydrogen and helium Landau-Zener calculations*, Astrophys. J. **241**, 838 (1979).
- [213] M. Monnerville, G. Péoux, S. Briquez, P. Halvick, *Three-dimensional time-independent study of a reaction involving three different heavy atoms and a very deep well: application to the $C + NO \rightarrow CN + O$ exchange reaction*, Chem. Phys. Lett. **322**, 157 (2000).
- [214] P.C. Stancil, N.J. Clarke, B. Zygelman, D.L. Cooper, *Ab initio study of charge transfer in low-energy Si^{3+} collisions with helium*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 1523 (1999).
- [215] H. Tawara, K. Okuno, C.W. Fehrenbach, C. Verzani, M.P. Stockli, B.D. Depaola, P. Richard, P.C. Stancil, *Electron-capture processes of low-energy Si^{3+} , Si^{4+} and Si^{5+} ions in collisions with helium atoms*, Phys. Rev. A **63**, 062701 (2001).
- [216] A.R. Turner, D.L. Cooper, J.G. Wang, P.C. Stancil, *Ab initio study of charge transfer in B^{2+} low-energy collisions with atomic hydrogen*, Phys. Rev. A **68**, 012704 (2003).
- [217] G. Lubinski, Z. Juhasz, R. Morgenstern, R. Hoekstra, *Low-energy state-selective charge transfer by multiply charged ions*, Phys. Rev. Lett. **86**, 616 (2001).
- [218] X.M. Tong, D. Kato, T. Watanabe, S. Ohtani, *Time-dependent Schrodinger equation method: application to charge transfer and excitation in H and H^+ collisions*, Phys. Rev. A **62**, 052701 (2000).
- [219] R. Côté, A. Dalgarno, *Ultracold atom-ion collisions*, Phys. Rev. A **62**, 012709 (2000).
- [220] A.-T. Le, M. Hesse, T.G. Lee, C.D. Lin, *Hyperspherical close-coupling calculations for charge transfer cross sections in $Si^{4+} + H(D)$ and $Be^{4+} + H$ collisions at low energies*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **36**, 3281 (2003).
- [221] B. Jeziorski, R. Moszynski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szalewicz, and H.L. Williams “SAPT: A Program for Many-Body Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculations of Intermolecular Interactions”, in *Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-94, vol. B Medium Size Systems*, edited by E. Clementi, (STEF, Cagliari), p. 79 (1993).

QUANTUM DYNAMICS OF INSERTION REACTIONS

P. Honvault, J.-M. Launay

in "Theory of Chemical Reaction Dynamics", Kluwer Academic Publishers, 187-215, 2004