



HAL
open science

Cinétique et dépendance en température des réactions neutre-neutre dans le gaz interstellaire froid

Alexandre Faure

► **To cite this version:**

Alexandre Faure. Cinétique et dépendance en température des réactions neutre-neutre dans le gaz interstellaire froid. Astrophysique stellaire et solaire [astro-ph.SR]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1999. Français. NNT : . tel-00724502

HAL Id: tel-00724502

<https://theses.hal.science/tel-00724502v1>

Submitted on 21 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE
PRÉSENTÉE PAR

Alexandre Faure

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

SPÉCIALITÉ ASTROPHYSIQUE

CINÉTIQUE ET DÉPENDANCE EN TEMPÉRATURE
DES RÉACTIONS NEUTRE-NEUTRE
DANS LE GAZ INTERSTELLAIRE FROID

DATE DE SOUTENANCE: 29 octobre 1999

COMPOSITION DU JURY:

Mme Claudine KAHANE	Président
Mme Christiane REBRION-ROWE	Rapporteur
M. Thierry STOECKLIN	Rapporteur
M. Antoine DELON	Examineur
M. Pierre VALIRON	Directeur de thèse
Mlle Claire RIST	Co-directrice de thèse

THÈSE PRÉPARÉE AU SEIN DU LABORATOIRE D'ASTROPHYSIQUE,
Observatoire de Grenoble, UJF/CNRS, BP 53, F-38041 Grenoble CEDEX 9

THÈSE
PRÉSENTÉE PAR

Alexandre Faure

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

SPÉCIALITÉ ASTROPHYSIQUE

CINÉTIQUE ET DÉPENDANCE EN TEMPÉRATURE
DES RÉACTIONS NEUTRE-NEUTRE
DANS LE GAZ INTERSTELLAIRE FROID

DATE DE SOUTENANCE: 29 octobre 1999

COMPOSITION DU JURY:

Mme Claudine KAHANE	Président
Mme Christiane REBRION-ROWE	Rapporteur
M. Thierry STOECKLIN	Rapporteur
M. Antoine DELON	Examineur
M. Pierre VALIRON	Directeur de thèse
Mlle Claire RIST	Co-directrice de thèse

THÈSE PRÉPARÉE AU SEIN DU LABORATOIRE D'ASTROPHYSIQUE,
Observatoire de Grenoble, UJF/CNRS, BP 53, F-38 041 Grenoble CEDEX 9

Je dédie cette thèse à Marie, à mes parents et à Paul.

Remerciements

À Claudine Kahane, Christiane Rebrion-Rowe, Thierry Stoecklin et Antoine Delon, pour avoir aimablement accepté de participer au jury de cette thèse, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour leur lecture attentive et critique de ce manuscrit.

À Pierre Valiron et Claire Rist, pour avoir dirigé ces travaux, pour la richesse et l'originalité du sujet qu'ils m'ont proposé et pour la confiance qu'ils m'ont témoigné durant ces trois années.

À Laurent Wiesenfeld, pour sa contribution à ces travaux. Aux astronomes Alain Castets, Laurent Loinard et Cecilia Ceccarelli, pour m'avoir permis de collaborer à leur projet observationnel.

À tous les membres du Laboratoire d'Astrophysique pour leur accueil et leur soutien. Aux informaticiennes, Françoise et Ginette, pour leur aide et leur disponibilité. Aux secrétaires, Françoise, Hélène et Cécile, pour leur dévouement et leur gentillesse.

Enfin, pour les matches historiques à l'île d'amour, pour la neige des Houches, pour Sir Thomas Lipton et pour bien d'autres choses encore, à Sebo, Nico, Evy, Manu, Daimone, JeanCh', Gasp', Claudia, Pop, Jean-Flip, ...

Résumé

La physico-chimie du gaz interstellaire froid est caractérisée par l'extrême rareté des associations ternaires et par la faible énergie cinétique disponible lors des collisions. Dans ce contexte, les réactions entre espèces neutres sont en général très peu efficaces, car "gelées" par d'importantes barrières d'activation. Depuis 1992, cependant, l'expérience CRESU¹ montre que de nombreuses réactions neutre-neutre impliquant des radicaux tels que CN ou OH sont extrêmement rapides à basse température et ralentissent anormalement à plus haute température. Outre leurs conséquences sur les modèles de chimie interstellaire, ces résultats remettent en cause l'utilisation des théories de capture à longue-portée, incapables de rendre compte de la forte décroissance des constantes de vitesses avec l'élévation de la température.

L'objectif de cette thèse est d'examiner l'influence des effets à courte et moyenne-portée sur la cinétique du système représentatif CN+NH₃ et de dégager un mécanisme générique permettant de reproduire la dépendance mesurée en température. Nous montrons, à partir de calculs de chimie quantique *ab initio*, que la réactivité inhabituelle de ce système ne provient pas d'une particularité de l'interaction radical-molécule à moyenne portée, mais vraisemblablement d'effets dynamiques à plus courte-portée. Nous mettons en évidence, à l'aide de trajectoires quasi-classiques, l'influence de l'excitation rotationnelle sur le processus de capture et nous présentons un modèle de sélectivité angulaire permettant de reproduire quantitativement les mesures CRESU. Nous illustrons enfin, dans le cadre d'une étude triatomique simple, le rôle joué par les forces à courte-portée et nous confirmons l'importance des effets liés à l'état rotationnel des réactifs. Nos résultats soulignent ainsi la nécessité de considérer en détail le couplage entre le mécanisme de capture et l'évolution consécutive du complexe de réaction.

1. Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme.

Summary

The physical-chemistry of the cold interstellar gas is constrained by the extreme rarity of ternary associations, and by the low collision energy available. In this context, reactions between neutral species are generally ineffective, due to significant activation energy barriers. Since 1992, however, the CRESU¹ experiment has shown that many neutral-neutral reactions involving radicals such as CN or OH are very fast at low temperatures, and surprisingly slow down at higher temperatures. Besides the consequences on interstellar chemistry models, these results question the use of long-range capture theories, which are unable to account for the strong decrease of the rate constants with increasing temperature.

The purpose of this work is to investigate the influence of short and medium-range effects on the kinetics of the representative system CN+NH₃, and to bring out a generic mechanism able to reproduce the measured temperature dependence. We show, based on *ab initio* quantum chemical calculations, that the unusual reactivity of this system is not due to a peculiarity of the radical-molecule interaction at medium-range, but more likely to the presence of short-range dynamical effects. We underline, from quasi-classical trajectories, the influence of rotational excitation on the capture process, and we present an angular selection model which quantitatively reproduces the CRESU data. Finally, based on a simple triatomic study, we illustrate the role of short-range forces, and confirm the importance of rotational effects. Thus, our results emphasize the necessity to treat in detail the coupling between the capture process and the subsequent evolution of the reaction complex.

1. Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme.

Table des matières

Introduction générale	1
I Chimie interstellaire et réactivité entre espèces neutres	3
1 La chimie dans le milieu interstellaire	5
1.1 Introduction	5
1.1.1 Les nuages moléculaires	5
1.1.2 La détection spectrale des molécules	7
1.2 Les processus de formation des molécules interstellaires	8
1.2.1 La formation sur les grains	10
1.2.2 La formation dans le gaz	10
1.2.3 Les réactions ion-molécule	11
1.2.4 Les réactions de recombinaison	12
1.2.5 Les réactions neutre-neutre	12
1.3 Les modèles de chimie interstellaire	13
1.3.1 Historique	13
1.3.2 Les modèles dépendant du temps	14
1.3.3 L'effet des réactions neutre-neutre	15
1.4 Conclusion	17
2 Les réactions neutre-neutre à basse température	19
2.1 Historique	19
2.2 La loi d'Arrhénius mise en défaut	20
2.3 Les techniques expérimentales	20
2.3.1 Le refroidissement cryogénique	21
2.3.2 Les faisceaux moléculaires	21
2.3.3 La technique CRESU	22
2.4 Résultats CRESU et prédictions théoriques	24
2.4.1 Les réactions radical-radical	24
2.4.2 Les réactions radical-molécule	26
2.4.3 Les réactions atome-radical	29
2.5 Conclusion	29

II	De la surface d'énergie potentielle à la dynamique de réaction	31
1	Introduction à la chimie quantique	33
1.1	Historique	33
1.2	L'équation de Schrödinger	34
1.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	35
1.4	La théorie des orbitales moléculaires	36
1.4.1	Les unités atomiques	36
1.4.2	L'approximation orbitale	37
1.4.3	Les fonctions de base	38
1.5	La théorie de Hartree-Fock	42
1.5.1	Le principe variationnel	42
1.5.2	Les systèmes à couche-fermée	42
1.5.3	Les systèmes à couche-ouverte	43
1.6	La corrélation électronique	44
1.6.1	L'interaction de configurations	45
1.6.2	La méthode de perturbation Møller-Plesset	47
1.6.3	La méthode Coupled-Cluster	48
2	Les théories de capture	51
2.1	Introduction	51
2.2	Les interactions à longue-portée	52
2.2.1	Classification des interactions	53
2.2.2	Les interactions électrostatiques	54
2.2.3	Les interactions d'induction	55
2.2.4	Les interactions de dispersion	56
2.3	L'approximation de capture isotrope	56
2.3.1	En mécanique classique	56
2.3.2	En mécanique quantique	57
2.3.3	Prédictions analytiques simples	58
2.4	Les théories adiabatiques	59
2.4.1	L'approximation IOSA	59
2.4.2	L'approximation adiabatique rotationnelle	60
2.4.3	L'approximation adiabatique statistique	62
2.5	Les effets de sélectivité	62
2.5.1	La sélectivité électronique	62
2.5.2	La sélectivité rotationnelle	63
2.5.3	La sélectivité spin-orbite	64

3	Trajectoires classiques et méthode Monte-Carlo	67
3.1	Introduction	67
3.2	Les équations du mouvement	68
3.2.1	Les équations de Hamilton	68
3.2.2	Intégration des équations de Hamilton	68
3.3	La méthode Monte-Carlo	69
3.4	La sélection des conditions initiales	70
3.4.1	L'approximation quasi-classique	70
3.4.2	Le paramètre d'impact	72
3.4.3	Les variables angulaires	73
3.4.4	La phase de vibration	73
3.5	Analyse des résultats	74
3.5.1	Calcul de la section efficace	74
3.5.2	Calcul du taux de réaction	75
3.5.3	Convergence de la méthode	75
III	Au-delà des théories de capture	77
1	Étude ab initio de l'interaction moléculaire CN-NH₃	79
1.1	Présentation générale de l'étude	79
1.2	Publication	81
1.3	Compléments	107
1.3.1	L'erreur de superposition de base	107
1.3.2	Contamination de spin et moment dipolaire	108
2	Dynamique classique du système CN+NH₃	111
2.1	Présentation générale de l'étude	111
2.2	Publication	113
2.3	Compléments	121
2.3.1	La technique de rejet de von Neumann	121
2.3.2	Calcul du taux de réaction	123
3	De l'influence des interactions à courte portée	125
3.1	Présentation générale de l'étude	125
3.2	Publication	127
3.3	Compléments	160
3.3.1	Les équations du mouvement	160
3.3.2	Sélection de la phase initiale de vibration	161

4 Discussion	163
4.1 Au-delà des théories de capture : vers le quantitatif?	163
4.2 Applications astrophysiques : une approche qualitative	166
 Perspectives	 167
 Références Bibliographiques	 171
 Annexes	 179
A La constante de vitesse ou taux de réaction $k(T)$	181
B La théorie de capture classique à une dimension	183
C Échantillonnage Monte-Carlo	185

Table des illustrations

Partie I	2
1.1 Nuage moléculaire sombre.	6
1.2 Abondances des molécules interstellaires en fonction du temps.	14
1.3 Effet des réactions neutre-neutre sur les abondances interstellaires	15
1.4 Caractéristiques des différents modèles de chimie des nuages moléculaires. . .	16
2.1 Schéma général de l'appareil CRESU.	23
2.2 Signal LIF de CN et constante de vitesse du premier-ordre.	24
2.3 Constantes de vitesse expérimentales CRESU.	25
2.4 Taux de réaction Al+O ₂ en fonction de la température.	29
Partie II	30
1.1 Diagramme de configuration électronique.	38
1.2 Illustration du <i>cusp</i> électron-noyau.	40
1.3 Diagramme de configuration électronique.	44
2.1 Coupe schématique d'une surface d'énergie potentielle.	52
2.2 Classification des différents types d'interaction.	53
2.3 Interaction électrostatique entre deux molécules de symétrie axiale.	54
2.4 Interaction charge-dipôle induit.	55
2.5 Potentiel d'interaction et potentiel effectif.	57
2.6 Courbes de potentiel adiabatique rotationnel.	61
2.7 Constantes de vitesse sélectionnées en rotation.	64
2.8 Taux de réaction O+OH en fonction de la température.	64
3.1 Paramètres géométriques définissant une réaction atome-diatome.	72
3.2 Représentation schématique de la sélection du paramètre d'impact.	73
3.3 Convergence de la section efficace en fonction du nombre de trajectoires. . . .	75

Partie III	76
1.1 Illustration de la correction de contreponds.	108
1.2 Utilisation de deux charges élémentaires pour calculer le dipôle de CN.	109
2.1 Occupation des états rotationnels de CN.	123
2.2 Section efficace de réaction CN+NH ₃	124
3.1 Sélection des points de rebroussement du potentiel ro-vibronique.	162
4.1 Diagramme énergétique pour la réaction CN+NH ₃	165
4.2 Principales réactions entre espèces soufrées.	169
 Annexes	 177

Introduction générale

Depuis les années 1940 et la détection des premières molécules interstellaires, les astronomes n'ont cessé de découvrir de nouvelles espèces chimiques de complexité croissante. Ces espèces, pour la plupart organiques, sont observées entre les étoiles, dans des régions appelées *nuages interstellaires*. La matière interstellaire est composée de gaz et de poussières, et représente un lieu privilégié où les divers constituants (ions, radicaux, grains, *etc.*) évoluent dans des conditions physiques extrêmes, caractérisées par de basses températures et de très faibles densités. Les observations spectroscopiques, depuis le domaine ultraviolet jusqu'au millimétrique, permettent d'accéder à la physico-chimie de ces constituants, qu'ils soient en phase gazeuse, solide, ou à l'interface de ces deux phases. L'originalité de la *chimie interstellaire* conduit ainsi à de nombreux thèmes de recherche, majoritairement axés sur l'étude de processus faisant intervenir ions, radicaux et surfaces, dans des conditions de basse température. Indépendamment de leur importance dans le contexte interstellaire, ces processus sont généralement d'un grand intérêt intrinsèque.

La principale particularité du gaz interstellaire froid provient de la faible énergie cinétique disponible lors des collisions, qui conduit au "gel" des réactions présentant une barrière d'activation. Dans ce contexte, les réactions ion-molécule représentent la contribution dominante à la synthèse des molécules interstellaires. Bien étudiés du point de vue théorique et expérimental, ces systèmes sont simples à modéliser car leur réactivité est en général dominée par le processus de *capture* des réactifs par les *forces à longue-portée*. Les théories de capture ont ainsi connu leur plus grand succès dans la prédiction des taux de réaction ion-molécule d'intérêt interstellaire. À l'inverse, les réactions entre espèces neutres possèdent en général d'importantes énergies d'activation et sont absolument inefficaces à basse température. Les systèmes impliquant des *radicaux* constituent cependant une *exception majeure* à cette règle. Ainsi, depuis 1992, l'expérience CRESU¹ montre que de nombreuses réactions radical-neutre sont *extrêmement rapides à basse température* et ralentissent anormalement à plus haute température. Outre leur conséquence sur les modèles de chimie interstellaire, ces résultats remettent en cause l'utilisation des théories de capture. En effet, dans de nombreux cas, celles-ci sont incapables de reproduire la forte décroissance des constantes de vitesse avec l'élévation de la température. Si quelques travaux théoriques ont montré que les *effets à courte-portée* jouent un rôle important dans la dépendance en température de ces systèmes, la réactivité des réactions neutre-neutre rapides reste à ce jour mal comprise.

1. Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme.

L'objectif de cette thèse est d'examiner l'influence des effets à courte et moyenne-portée sur la cinétique d'un système radical-neutre représentatif et en particulier sur sa dépendance en température. La réaction $\text{CN} + \text{NH}_3$ est particulièrement adaptée à cet examen car elle possède la plus forte dépendance mesurée et représente l'échec le plus spectaculaire des théories de capture. Nous nous proposons de modéliser la réactivité de ce système sur le domaine de température examiné par l'expérience CRESU et d'identifier un mécanisme *générique* permettant de reproduire la dépendance mesurée en température. Nous cherchons à aller "au-delà" des modèles de capture et à dégager une image simple et intuitive du processus réactionnel. Enfin, au vu des résultats obtenus, il s'agira d'évaluer les efforts théoriques à fournir pour atteindre le degré de prédictibilité nécessaire à la modélisation de ces systèmes.

La première partie de ce manuscrit décrit le contexte astrophysique de ce travail, ainsi que les résultats expérimentaux concernant les réactions neutre-neutre à basse température. La seconde partie expose les divers outils théoriques utilisés et discutés dans notre approche. La troisième partie présente les résultats obtenus.

Première partie

Chimie interstellaire et réactivité entre espèces neutres

Où l'on verra que le milieu interstellaire est le siège de processus physico-chimiques spécifiques conduisant à une chimie inhabituelle, et où l'on découvrira que l'étude expérimentale des réactions neutre-neutre à basse température remet en cause les théories cinétiques standards.

Chapitre 1

La chimie dans le milieu interstellaire

Sommaire

1.1	Introduction	5
1.2	Les processus de formation des molécules interstellaires	8
1.3	Les modèles de chimie interstellaire	13
1.4	Conclusion	17

1.1 Introduction

L'observation dans le gaz interstellaire de molécules inhabituelles et spécifiques a ouvert le champ à une nouvelle discipline : la *chimie interstellaire*, ou *Astrochimie*. L'étude des processus de formation des molécules interstellaires constitue un chapitre récent en astronomie, d'où l'on attend d'importants progrès dans la compréhension de problèmes fondamentaux tels que la structure galactique, la "thermodynamique" du milieu interstellaire, l'abondance isotopique cosmique et, peut-être, l'origine de la vie.

1.1.1 Les nuages moléculaires

L'Univers peut être représenté comme un vaste ensemble hiérarchisé dans lequel la *matière* est concentrée dans de larges structures, les galaxies, qui n'occupent qu'une faible fraction de l'espace. Les galaxies présentent des formes variées et spectaculaires, que les astronomes classent en trois catégories : les galaxies elliptiques, les spirales et les irrégulières. Notre propre galaxie, la Voie Lactée, est une galaxie de forme spirale dont la matière se situe principalement dans un plan, au sein de "bras" spiraux tournant autour du centre galactique. Le système solaire se trouve dans l'un de ses bras, à environ 8.5 kpc¹ du centre galactique (Duley & Williams 1984).

1. 1 parsec (pc) = 3.6 années-lumières.

La matière que les astronomes détectent dans la galaxie provient d'une part des étoiles, et d'autre part du milieu interstellaire. La *matière interstellaire*, qui constitue environ 3 % de la matière détectée dans la galaxie, n'est pas distribuée au hasard; tout comme l'Univers et les galaxies, elle présente une certaine organisation et peut parfois témoigner d'une structure fractale (Houllahan & Scalo 1992). Fortement concentrée dans les bras spiraux du plan galactique, la matière interstellaire se répartit dans de vastes ensembles, les *nuages interstellaires*, où se dispersent atomes et poussières, éjectés par les étoiles en fin d'évolution. La matière interstellaire est le siège de divers processus physiques qui permettent aux astronomes de la détecter: elle absorbe le rayonnement stellaire, le réémet et le diffuse. Elle se manifeste ainsi à l'observateur sous l'aspect de nébuleuses diffuses ou de *nuages sombres* en absorption (Fig. 1.1).

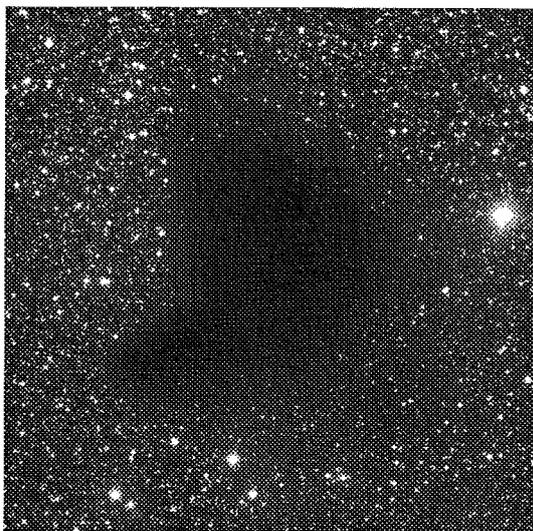


FIG. 1.1 – Nuage moléculaire sombre Barnard 68 dans la constellation Ophiuchus.

L'étude spectroscopique des raies d'absorption formées dans les atmosphères stellaires a permis aux astronomes de calculer la composition élémentaire moyenne de la matière stellaire et d'en déduire les abondances dites "cosmiques" (Duley & Williams 1984). Ainsi, l'hydrogène est l'élément le plus abondant; viennent ensuite l'hélium, dont l'abondance *fractionnaire* (rapportée à celle de l'hydrogène) vaut environ 0.1, l'oxygène (7×10^{-4}), le carbone (4×10^{-4}) et l'azote (9×10^{-5}). L'hydrogène et l'hélium, les éléments les plus légers, ont été formés au moment du Big Bang il y a environ 2×10^{10} années, tandis que les éléments plus lourds, qualifiés de "métaux" par les astronomes, sont synthétisés au coeur des étoiles (Duley & Williams 1984). L'abondance cosmique n'est évidemment pas valable pour tous les objets de l'Univers; par exemple, certaines étoiles évoluées sont dites "riches en carbone", c'est-à-dire qu'elles contiennent plus de carbone que d'oxygène.

Les nuages interstellaires sont composés de gaz (atomes et molécules) et de minuscules "grains" de poussière dont la taille caractéristique est de l'ordre du micron (Millar & Williams 1993). Les grains représentent environ 1 % de la masse du milieu interstellaire. Si le gaz peut être étudié au moyen d'observations spectroscopique de haute-résolution, les poussières sont

plus difficiles à caractériser. En effet, les grains diffusent et absorbent la lumière des étoiles; l'extinction associée à ces deux processus est inversement proportionnelle à la longueur d'onde du rayonnement. Ainsi, la lumière provenant d'une étoile subit un "rougissement" lorsqu'elle traverse un nuage interstellaire. La grande quantité de poussières présentes dans le plan de notre galaxie limite ainsi fortement les observations dans le domaine visible.

Les nuages interstellaires sont classés en deux catégories: les nuages *diffus* et les nuages *denses*. Les nuages diffus possèdent des densités¹ comprises entre 10 et 10^3 cm^{-3} , une faible extinction dans le visible, et des températures s'étalant entre 50 et 100 K (Herbst 1995). Le gaz y est principalement sous forme atomique. Les nuages denses, également appelés nuages *moléculaires*, possèdent des densités comprises entre 10^3 et 10^6 cm^{-3} , une forte extinction dans le visible et des températures inférieure à 50 K. Les nuages denses sont très inhomogènes et possèdent des régions de fortes densité et température, où naissent les étoiles. Si les jeunes étoiles sont suffisamment chaudes, elles peuvent créer autour d'elle des régions où l'hydrogène est totalement ionisé (régions HII). D'autres phénomènes spectaculaires, tels que l'émission maser ou la présence de jets bipolaires, sont également la signature de la formation stellaire au sein des nuages (Van Dishoeck & Blake 1998).

1.1.2 La détection spectrale des molécules

La caractérisation des atomes et des molécules du gaz interstellaire nécessite en premier lieu une bonne connaissance des spectres de laboratoire. Ainsi, l'histoire de l'observation des molécules interstellaires a débuté dans les années 1940 avec la découverte des molécules CH, CH⁺ et CN grâce à leurs raies optiques en absorption dans le spectre d'étoiles brillantes (Adams 1941). Plus récemment, des observations dans le domaine ultraviolet ont permis la détection de l'hydrogène moléculaire et du monoxyde de carbone (Spitzer & Jenkins 1975; Morton 1975). Enfin, depuis la fin des années 1960, les nuages moléculaires sont étudiés principalement à l'aide de la radioastronomie, domaine des ondes millimétriques et submillimétriques. En effet, la grande majorité des molécules interstellaires se manifestent dans le domaine radio sous la forme de raies *rotationnelles* associées au mouvement rotatoire quasi-rigide des diverses espèces. Les radio-astronomes détectent ainsi des milliers de raies en émission, identifiables à des fréquences de transitions rotationnelles moléculaires. Les spectres observés proviennent à la fois de l'excitation collisionnelle des molécules et, dans les régions chaudes, de l'absorption par les molécules du rayonnement infrarouge. La liste des 118 molécules détectées à ce jour est rassemblée en Table 1. Des molécules contenant jusqu'à 13 atomes ont ainsi été identifiées, ce qui témoigne de la complexité et de la richesse de la chimie interstellaire. En plus des espèces figurant en Table 1, de nombreux isotopes contenant les éléments D, ¹³C, ¹⁸O et ³⁴S ont également été observés (Herbst 1995). Les espèces identifiées sont pour la plupart organiques, ce qui indique la forte abondance de l'élément carbone. Par ailleurs, en plus de molécules relativement bien étudiées dans les laboratoires,

1. Nombre de particules par unité de volume.

on peut remarquer la présence d'ions positifs, de radicaux et d'isomères métastables qui ne sont pas observables, car très instables, dans les conditions terrestres usuelles.

À l'aide des spectres moléculaires, les astronomes sont capables de déterminer les conditions physiques (*e.g.* la température et la densité) qui règnent au sein des nuages, ainsi que les abondances des différents composants (Duley & Williams 1984). L'hydrogène moléculaire (H_2) est la molécule la plus abondante; ensuite vient le monoxyde de carbone (CO), dont l'abondance est environ 10 000 fois inférieure à celle de H_2 . Les molécules polyatomiques sont présentes sous la forme de traces et les molécules les plus complexes possèdent des abondances fractionnaires (rapportée à celle de H_2) comprises entre 10^{-8} et 10^{-10} .

Les nuages denses ont également été étudiés dans le domaine infrarouge. Certaines caractéristiques spectroscopiques (raies "larges") ont ainsi permis de montrer que les grains de poussière sont composés d'un coeur de silicate et de graphite, recouvert d'un manteau de glaces (Tielens & Hagen 1982). Le principal constituant de ces glaces est l'eau; on trouve ensuite sous forme de traces CO, CH_4 , NH_3 , H_2S , *etc.* (Millar & Williams 1993).

En plus du gaz et des poussières, l'observation dans de nombreuses régions du milieu interstellaire de "bandes" infrarouges en émission¹ a conduit à l'hypothèse d'une troisième composante intermédiaire: il s'agit des espèces PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon). Un certain nombre d'études ont permis de contraindre la nature et les propriétés physico-chimiques de ces espèces (distribution en taille, état d'ionisation et d'hydrogénation, *etc.*). Les PAHs interstellaires pourraient ainsi posséder entre 50 et 100 atomes et contenir entre 0.01 et 0.1 % de la masse des nuages denses (Leger & Puget 1984). Malgré l'apport d'expériences de laboratoire et de quelques modélisations, les espèces individuelles concernées n'ont cependant pu être identifiées précisément. De plus, certaines hypothèses alternatives ont permis d'assigner ces mêmes observations à de petites particules solides telles que du carbone amorphe hydrogéné (Duley *et al.* 1993) ou du charbon (Papoular *et al.* 1989). L'existence de grosses molécules ou de très petits grains reste donc incertaine et l'identification des bandes infrarouges demeure un problème largement débattu par la communauté des astronomes (Joblin 1998).

1.2 Les processus de formation des molécules interstellaires

Jusqu'au milieu des années 1960, les astronomes pensaient que le milieu interstellaire était trop "hostile" à la formation de molécules en quantité suffisante. Les quelques molécules observées (CH , CH^+ et CN) étaient supposées provenir de la destruction de grosses molécules évaporées de la surface des grains au voisinage d'étoiles chaudes (Duley & Williams 1984). C'est seulement à partir de 1968 et de l'observation de molécules "fragiles" telles que NH_3 ou H_2O que les astronomes ont supposé que les processus chimiques responsables de la formation (et de la destruction) des molécules interstellaires pouvaient avoir lieu au sein même des nuages. En fait, le transport des molécules vers les nuages après leur formation dans les

1. Ces bandes sont observées à 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 et 11.3 μm

atmosphères stellaires¹ est rendue très improbable par la présence, dans tout l'espace interstellaire, d'un fort rayonnement ultraviolet provenant des étoiles (Duley & Williams 1984). Ce rayonnement est capable de photodissocier les plus petites molécules dans un temps très court² devant l'éventuel temps de transit (Herbst 1988). La chimie des nuages interstellaire prends donc place *in situ*, protégée des photons ultraviolet par les grains. Les molécules interstellaires peuvent être formées *via* les réactions en phase gazeuse et/ou *via* les réactions à la surface des poussières. Les réactions en phase gazeuse rendent compte de la majorité des molécules observées et restent les mieux comprises. Cependant, ces processus ne permettent pas de rendre compte de toutes les espèces et de nombreux modèles de chimie de surface ont été proposés depuis une trentaine d'années (Millar & Williams 1993).

1.2.1 La formation sur les grains

L'échec le plus représentatif de la chimie en phase gazeuse est fourni par la formation de la molécule interstellaire la plus abondante : l'hydrogène. En effet, dans les conditions de faibles densité et température (cf. ci-après), l'association radiative $H+H \rightarrow H_2 + h\nu$ est extrêmement inefficace ($\ll 1$ pour 10^{10} collisions) car, du fait de sa symétrie³, la durée de vie radiative du complexe de collision temporaire H_2 est beaucoup plus grande que la durée de vie collisionnelle (Gould & Salpeter 1963). Les astronomes ont montré que l'hydrogène interstellaire provient de la recombinaison d'atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface des grains, puis relâchés dans le gaz interstellaire (Goodman 1978). L'échelle de temps du processus complet est de l'ordre de $3 \cdot 10^5$ ans, temps au bout duquel tout l'hydrogène atomique du nuage a été transformé en hydrogène moléculaire. Des simulations de tels mécanismes ont récemment été proposés (Parneix & Brechignac 1998).

Bien qu'il semble aujourd'hui évident que la chimie à la surface des grains joue un rôle actif dans la formation des molécules (Millar & Williams 1993), les processus en phase gazeuse restent primordiaux. En fait, une fois que l'hydrogène moléculaire est formé, les réactions en phase gazeuse peuvent produire un grand nombre de molécules complexes (Herbst 1995).

1.2.2 La formation dans le gaz

Les contraintes du gaz interstellaire proviennent d'une part des *très faibles densités*, et d'autre part des *basses températures*. À très faible densité, les collisions faisant intervenir trois partenaires, ou collisions *ternaires*, sont très improbables⁴; aussi, les seules collisions possibles sont de nature *binaire*. Les associations radiatives, ($A+B \rightarrow AB+h\nu$), sont permises mais restent peu efficaces pour les plus petites espèces (Bates & Herbst 1988b)). Les basses températures imposent une contrainte encore plus forte : les réaction endothermiques ainsi que les réactions exothermiques possédant même de très faibles énergies d'activation sont

1. De nombreuses espèces sont observées dans les enveloppes circumstellaires.

2. Inférieur à la centaine d'années.

3. H_2 ne possède pas de moment dipolaire.

4. Dans les enveloppes stellaires, les associations ternaires sont responsables de la formation des poussières.

extrêmement lentes dans la plupart des cas. En effet, la cinétique de ces réactions est décrite par la célèbre loi d'Arrhénius qui relie la *constante de vitesse*, ou *taux de réaction* $k(T)$ (cf. Annexe A), à l'énergie d'activation E_a et à la température (cf. II-2.1) :

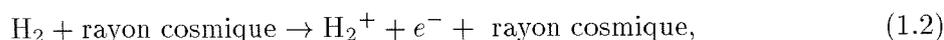
$$k(T) = A(T) \exp(-E_a/k_B T) \quad (1.1)$$

La plupart des réactions exothermiques impliquant des molécules neutres stables possèdent des énergies d'activation de quelques dizaines de milliers de kelvins (Herbst 1988). Ces réactions sont par conséquent absolument inefficaces dans le milieu interstellaire. Lorsque les premiers modèles de synthèse des molécules interstellaires sont apparus au début des années 1970 (Herbst & Klemperer 1973), très peu de résultats expérimentaux relatifs aux réactions impliquant des radicaux à basse température étaient disponibles. Si quelques réactions atome-radical (pour lesquelles l'énergie d'activation est proche de zéro) étaient prises en compte, les efforts portaient essentiellement sur les réactions ion positif-molécule. En effet, les processus ion-molécule ne possèdent généralement pas d'énergie d'activation et restent donc efficaces aux températures interstellaires. De plus, les ions positifs sont produits en grande quantité dans le milieu interstellaire (cf. ci-après).

Depuis le début des années 1990, la situation a remarquablement évolué du point de vue expérimental grâce à la fructueuse collaboration entre l'équipe de Bertrand Rowe à Rennes et celle de Ian Smith à Birmingham (Royaume-Uni). Il s'est en effet avéré que de nombreuses réactions radical-neutre sont particulièrement rapides à basse température et doivent, par conséquent, être considérées avec attention en chimie interstellaire (cf. 1.3.3). Nous détaillerons les résultats de ces travaux expérimentaux au chapitre suivant.

1.2.3 Les réactions ion-molécule

La source dominante de production d'ions dans le milieu interstellaire est l'ionisation par les rayons cosmiques (Herbst 1988). Les rayons cosmiques sont des noyaux de haute énergie (principalement des protons) qui contrairement aux photons ultraviolet, peuvent pénétrer au sein des nuages denses et produire l'ionisation. La molécule la plus abondante étant H_2 , le processus dominant d'ionisation est :



lequel produit d'une part des molécules d'hydrogène ionisées, et d'autre part des électrons énergétiques capables d'ionisation secondaire et de processus d'excitation. Bien que peu rapide (la constante de vitesse est de l'ordre $10^{-17} s^{-1}$), cette réaction est suffisamment efficace pour produire un grand nombre d'ions et déclencher une chimie riche, complexe et variée (Herbst 1995).

Les réactions exothermiques ion-molécule sont particulièrement simples à modéliser : la grande majorité d'entre elles est gouvernée par les interactions à longue portée (cf. II-2). Dans le cas des réactions où l'espèce neutre est non-polaire (*i.e.* ne possède pas de moment

dipolaire), le potentiel d'interaction dominant est isotrope et conduit au taux de réaction de Langevin indépendant de la température :

$$k = 2\pi q \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2} \approx 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (1.3)$$

où q est la charge de l'ion, α la polarisabilité et μ la masse réduite des réactifs. De nombreuses études expérimentales conduites à basse température ($10 \leq T \leq 300$ K) ont confirmé la validité l'équation de Langevin, dérivée d'une simple approximation de "capture". Dans le cas de réactions où l'espèce neutre est polaire, le potentiel à longue portée est anisotrope et les théories de capture sont plus difficiles à formuler (cf. II-2). Les résultats issus de différentes approches montrent que les taux de réaction présentent une dépendance inverse en température, dont la loi de puissance varie typiquement entre $T^{-1/2}$ et T^{-1} . Les valeurs peuvent ainsi atteindre $10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ aux plus basses températures (Adams *et al.* 1985); ces prédictions ont été confirmés expérimentalement pour de nombreux systèmes (Rowe 1988). Certaines réactions ion-molécule présentent toutefois des barrières d'énergie à courte portée. Si l'un des réactifs est H_2 , l'effet tunnel à travers cette barrière peut être important dans le milieu interstellaire car d'une part la température y est basse, et d'autre part l'hydrogène y est très abondant (Herbst 1995).

1.2.4 Les réactions de recombinaison

Les espèces neutres sont essentiellement produites *via* les réactions de recombinaison entre ions positifs moléculaires et électrons. Ces derniers sont supposés être les porteurs majoritaires de charges négatives (Bates & Herbst 1988b). Les réactions de recombinaison sont dissociative et rapides : les constantes de vitesse à température ambiante sont typiquement de l'ordre de $10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ et dépendent faiblement de la température (Bates & Herbst 1988a). Les deux mécanismes propre à la recombinaison dissociative sont : 1) la capture d'un électron dans un état dissociatif du système neutre (processus *direct*) et 2) la capture dans un état de Rydberg pré-dissocié (processus *indirect*). Si la cinétique de réaction est relativement bien étudiée et comprise, les produits de réaction sont toutefois difficiles à prédire, que ce soit de façon expérimentale ou théorique. Les modèles de recombinaison dissociative suggèrent par ailleurs une production à part égale de structures normales et d'isomères métastables associés (Herbst 1995); l'existence d'un grand nombre d'isomères métastables dans les nuages interstellaires (cf. Tab. 1) conforte cette hypothèse.

1.2.5 Les réactions neutre-neutre

L'influence des réactions neutre-neutre sur la chimie interstellaire est particulièrement difficile à estimer en raison de la réactivité "incertaine" de nombreuses espèces. Ainsi, l'étude expérimentale de systèmes radical-neutre a montré qu'un certain nombre de réactions impliquant notamment les radicaux CN et OH sont rapides à basse température ($k(T) \geq 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) et n'obéissent pas à la loi d'Arrhénius. Une généralisation de ces résultats nécessiterait une

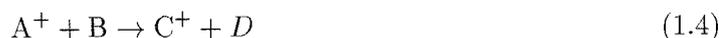
compréhension théorique globale de la réactivité radicalaire à basse température. Or, la dynamique de réaction de ces systèmes reste à ce jour mal comprise. En particulier, les résultats expérimentaux sont en profond désaccord avec les prédictions des théories de capture à longue portée, supposées adaptées à ce type de réaction rapides (cf. II-2). L'objet de cette thèse est d'examiner l'origine ce désaccord.

1.3 Les modèles de chimie interstellaire

1.3.1 Historique

Afin de pouvoir comparer les abondances observées à des modèles théoriques, les astronomes ont développé des simulations numériques de la synthèse des molécules interstellaires. Ce travail consiste, à partir des réactions prédominantes, à résoudre les *équations cinétiques* de la chimie interstellaire; celles-ci expriment l'évolution dans le temps des concentrations des différentes espèces en fonction de termes de création et de destruction.

Considérons par exemple la formation et la destruction d'un ion C^+ (Herbst 1988) :



L'équation différentielle cinétique gouvernant l'évolution temporelle de $[C^+]$ s'écrit :

$$\frac{d[C^+]}{dt} = k_{11}[A^+][B] - k_{12}[C^+][E], \quad (1.6)$$

où les k_{ij} sont des constantes de vitesse. Dans un modèle de chimie, une équation cinétique est écrite pour chaque espèce; ces équations couplées ne sont pas faciles à résoudre car elles possèdent des dépendances temporelles très différentes (Herbst 1995).

Lorsque les premiers modèles de nuages interstellaires ont été développés au début des années 1970, la puissance des ordinateurs était relativement limitée; la résolution se limitait à l'approximation de *l'état stationnaire*¹ qui permet de réduire les équations différentielles en de simples équations algébriques. Dans le cas simple considéré plus haut, la concentration $[C^+]$ se réduit à :

$$[C^+] = \frac{k_{11}[A^+][B]}{k_{12}[E]} \quad (1.7)$$

L'ensemble des équations algébriques est contraint par la densité totale du gaz, la conservation de la charge et des abondances élémentaires. En général, les abondances des éléments plus lourd que l'hélium sont supposées réduites par rapport à leur valeur cosmique, afin de tenir compte de l'adsorption de certaines espèces gazeuses par les grains. L'observation de nuages diffus a permis de valider cette hypothèse (Morton 1975).

1. Dans cette approximation, les concentrations ne varient plus dans le temps.

Le premier modèle stationnaire a été proposé en 1973 par Herbst et Klemperer. Ce modèle incluait 100 réactions en phase gazeuse et impliquait 35 espèces contenant jusqu'à 4 atomes. L'hydrogène moléculaire était supposé formé sur les grains mais toutes les autres espèces étaient produites et détruites dans le gaz. Les résultats de Herbst et Klemperer étaient en accord raisonnable avec les observations de nuages comme TMC-1 ou L134N (Herbst & Klemperer 1973) et ont incité, avec l'avènement d'ordinateurs de plus en plus performants, le développement de nombreux modèles dont la complexité n'a cessé de croître.

1.3.2 Les modèles dépendant du temps

À ce jour, les modèles dépendant du temps incluent environ 4000 réactions en phase gazeuse et impliquent plus de 400 molécules. Les espèces peuvent contenir jusqu'à 10 atomes et sont composés des éléments H, C, N, O, Si, P, S, Cl ainsi que de quelques métaux (Herbst 1995). Les conditions physiques régnant dans le nuage sont supposées homogènes et constantes.

Les résultats de ces modèles montrent que pour des conditions typiques des nuages ($10 \leq T \leq 50$ K, $10^4 \leq n \leq 10^5$ cm⁻³), l'état stationnaire est atteint au bout d'environ 10^7 - 10^8 années. Cette valeur est bien plus grande que l'échelle de temps caractéristique des processus physico-chimiques au sein des nuages (adsorption sur les grains, chocs, turbulence, *etc.*). De ce fait, au-delà d'un certain temps typique d'évolution des nuages estimé à 10^6 ans (Herbst 1995), les modèles de chimie en phase gazeuse deviennent vraisemblablement peu réalistes¹.

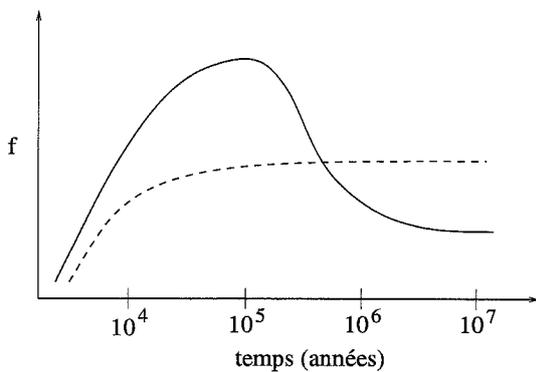


FIG. 1.2 – Abondances fractionnaires f des petites et des grosses molécules (respectivement en pointillés et en trait plein) en fonction du temps dans un modèle de chimie interstellaire dépendant du temps. D'après Herbst (1988).

D'autre part, l'évolution dans le temps des abondances des petites molécules (principalement non organiques) est en général très différente de celles des grosses. Ainsi, comme illustré à la Fig. 1.2, les petites espèces ont atteint leur état stationnaire au moment où les grosses sont les plus abondantes (typiquement au bout de 10^5 ans). En fait, l'évolution temporelle des grosses molécules suit globalement l'abondance du carbone atomique, espèce très réactive, qui à l'état stationnaire se retrouve principalement sous la forme de monoxyde de carbone (Herbst 1995).

Dans la majorité des modèles, les abondances calculées sont en bon accord avec les observations aux alentours du "pic" d'abondances, c'est-à-dire au bout d'environ 10^5 années.

1. À moins qu'un mécanisme de désorption ne soit efficace.

À l'état stationnaire, cependant, le désaccord entre les prédictions et les observations peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. Un certain nombre de processus peuvent néanmoins influencer ces résultats; en particulier, l'inclusion de réactions neutre-neutre rapides conduit à des modifications importantes des abondances.

1.3.3 L'effet des réactions neutre-neutre

En 1994, une étude majeure de Herbst *et al.* a montré que l'inclusion de réactions neutre-neutre rapides dans les modèles de chimie interstellaire conduit à une réduction spectaculaire de l'abondance des molécules les plus complexes, particulièrement aux alentours du pic d'abondances (Herbst *et al.* 1994). Cet effet provient en général de la prise en compte de réactions rapides faisant intervenir les atomes très abondants de carbone et d'oxygène. De plus, comme illustré à la Fig. 1.3, les réactions impliquant le radical CN et diverses espèces neutres diminuent considérablement l'abondance de ce radical, réduisant à son tour l'abondance d'importantes molécules complexes, telles que les cyanopolyines¹.

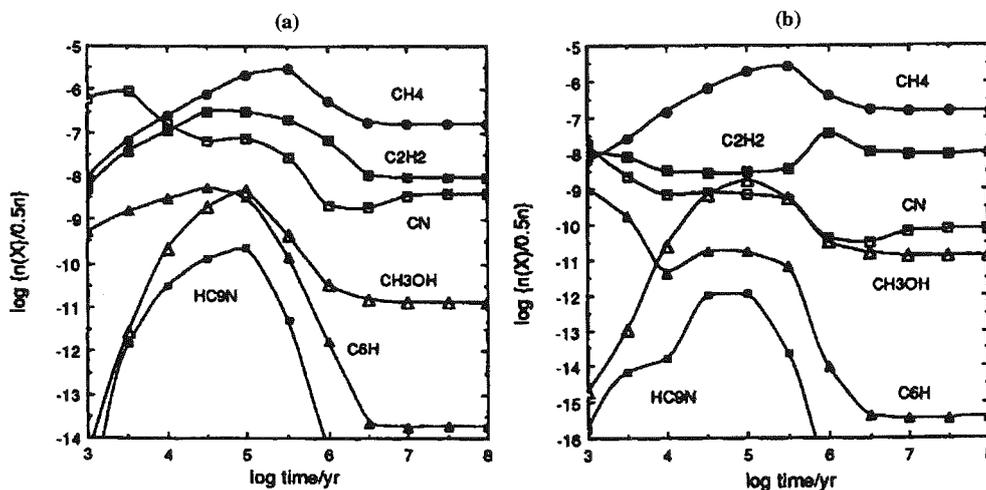


FIG. 1.3 – Abondances fractionnaires en fonction du temps pour différentes espèces dont le radical CN et la cyanopolyine HC₉N. (a) le modèle standard sans les réactions neutre-neutre (*new standard model*); (b) le modèle standard incluant les réactions neutre-neutre (*new N-N model*). Au pic d'abondances, les espèces CN et HC₉N sont réduites d'un facteur 100 lorsque les réactions neutre-neutre sont incluses. D'après Herbst *et al.* (1994).

Il est important de noter, toutefois, que parmi toutes les réactions neutre-neutre prises en compte dans les modèles, seulement la moitié environ a été étudiée au laboratoire; en outre, la plupart des mesures n'a été effectuée qu'à température ambiante (Millar *et al.* 1997). Par conséquent, un grand nombre de taux de réaction à basse température ne sont connus qu'avec une grande incertitude et les résultats des modèles requièrent une analyse prudente. Ainsi,

1. Les cyanopolyines représentent les plus longues chaînes carbonées identifiées à ce jour dans les nuages interstellaires. Elles sont notamment formées *via* la réaction $\text{CN} + \text{C}_{2n}\text{H}_2 \rightarrow \text{HC}_{2n+1}\text{N} + \text{H}$.

si les réactions entre les atomes d'oxygène ou d'azote et les "clusters" de carbone (C_n) sont supposées lentes aux températures interstellaires, les modèles peuvent produire efficacement les espèces complexes, même si les autres réactions neutre-neutre sont rapides (Bettens *et al.* 1995). De même, une étude a montré qu'un meilleur accord avec les observations peut être obtenu si le rapport des abondances entre le carbone et l'oxygène ($[C]/[O]$) est légèrement augmenté par rapport aux valeurs couramment utilisées, par exemple en diminuant l'abondance de l'oxygène (Bergin *et al.* 1997). Par ailleurs, une forte réduction des abondances de C et O a également été proposée pour augmenter l'abondance de molécules complexes telles que HC_3N (Caselli *et al.* 1998). Afin de déterminer l'influence des divers groupes de réactions neutre-neutre sur les abondances des espèces complexes, plusieurs modèles ont été développés, comme illustré à la Fig. 1.4. Cette difficulté à identifier clairement l'influence des réactions entre neutres montre combien une compréhension globale de ces systèmes est essentielle.

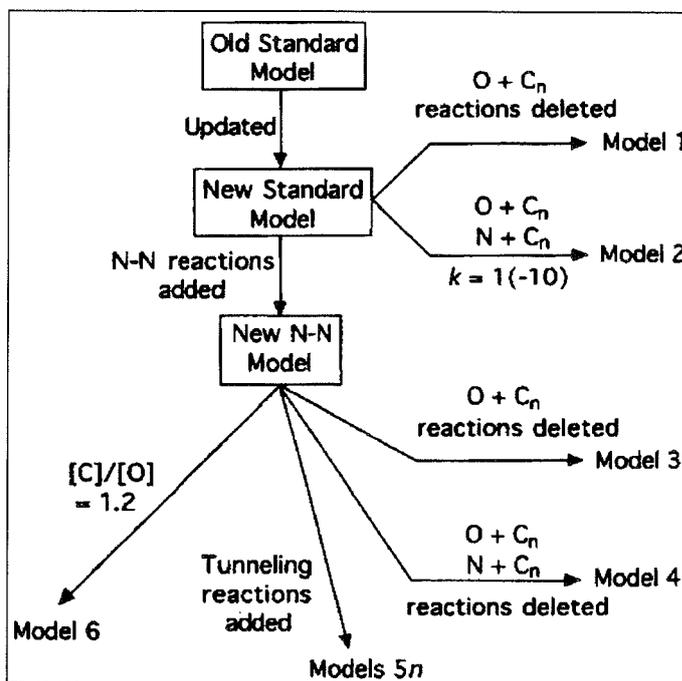


FIG. 1.4 – Caractéristiques des différents modèles de chimie des nuages moléculaires (voir texte). D'après Bettens *et al.* (1995).

Enfin, de récents résultats détaillés (Terzieva & Herbst 1998b,a) montrent que si les abondances élémentaires sont changées de sorte que le rapport $[C]/[O]$ soit augmenté et/ou si les abondances des espèces C et O sont significativement réduites par rapport à leur valeur standard, alors l'effet "négatif" sur les abondances associé à l'inclusion des réactions neutre-neutre rapides est largement atténué et un accord raisonnable avec les observations peut à nouveau être obtenu. En outre, la différence entre les prédictions au pic d'abondances et à l'état stationnaire devient moins significative.

Ainsi, si la contribution dominante à la synthèse des molécules interstellaires provient des chaînes de réactions ion-molécule suivies des réactions de recombinaison dissociative, les réactions neutre-neutre semblent jouer un rôle clef, mais incertain, dans la chimie des nuages denses. Malgré les progrès importants apparus ces dernières années du point de vue

expérimental, des efforts théoriques sont désormais nécessaires afin d'identifier en détail les classes de réactions d'importance interstellaire.

1.4 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que le domaine couvert par l'astrochimie est large, riche et complexe, et que la particularité de cette discipline provient des interactions fortes et nécessaires entre observateurs, expérimentateurs, théoriciens et modélisateurs. De fait, si les observations restent essentielles pour identifier les espèces interstellaires et mesurer leurs abondances, les mesures cinétiques de laboratoire sont nécessaires pour caractériser leur réactivité et contraindre les modèles théoriques. La chimie interstellaire ne cesse ainsi de motiver une recherche fondamentale et novatrice en chimie-physique, représentée par exemple par la récente découverte de la rapidité d'une classe de réactions neutre-neutre à basse température.

Chapitre 2

Les réactions neutre-neutre à basse température

Sommaire

2.1	Historique	19
2.2	La loi d'Arrhénius mise en défaut	20
2.3	Les techniques expérimentales	20
2.4	Résultats CRESU et prédictions théoriques	24
2.5	Conclusion	29

2.1 Historique

Au début des années 1970, de nouvelles techniques expérimentales ont été développées pour mesurer des constantes de vitesse de réaction aux températures sub-ambiantes ($T < 300$ K). Ces travaux étaient principalement incités par le manque de données dans les modèles chimiques et photochimiques de la stratosphère terrestre, où la température peut descendre jusqu'à environ 200 K (Sims & Smith 1995). Depuis, le nombre et la qualité des données expérimentales couvrant le domaine de températures 200–500 K ont considérablement augmenté. Dans la majorité de ces expériences, les basses températures étaient atteintes par *refroidissement cryogénique*; pour l'étude de processus en phase-gazeuse, cette méthode est cependant fortement limitée en dessous de 200 K par la forte probabilité de condensation des réactifs (cf. 2.2.1). Jusqu'à la fin des années 1980, la situation n'a guère évolué, principalement par manque de solutions expérimentales évidentes. Des progrès importants sont apparus il y a seulement une dizaine d'années, incités par un challenge à la fois expérimental et fondamental. Dans le même temps, l'étude des atmosphères planétaires froides a suscité un intérêt croissant. Enfin, l'étude de la formation des molécules interstellaires a probablement été la source de développement la plus importante, mais aussi la plus ambitieuse (Sims & Smith 1995).

2.2 La loi d'Arrhénius mise en défaut

Les conditions physiques régnant au sein des nuages interstellaires sont fortement contraintes par les basses températures du gaz (10–100 K), supposées réduire de façon drastique l'efficacité des réactions entre espèces neutres (cf. I-1.2.2). Aussi, dans les premiers modèles de chimie interstellaire, les constantes de vitesse des réactions neutre-neutre étaient soit négligées, soit estimées à partir d'extrapolations "hasardeuses". En fait, la supposée faible efficacité des réactions neutres à basse température provient de la célèbre loi d'Arrhénius qui régit en général la cinétique chimique (cf. II-2.1).

À la fin des années 1980, des résultats expérimentaux ont cependant démontré que la loi d'Arrhénius pouvait être mise en défaut dans le cas de certaines réactions entre radicaux, pour lesquelles les expérimentateurs avaient pu observer une croissance des constantes de vitesse avec une diminution de la température¹ (Smith 1988). Ces résultats impliquaient des constantes de vitesse importantes aux températures interstellaires. D'autre part, ces mesures rappelaient les comportements observés dans le cas des réactions ion-molécule, lesquelles ne possèdent généralement pas de barrière d'activation car les forces attractives à longue portée sont dominantes.

Il est ainsi apparu que la cinétique de nombreuses réactions, y compris celle de systèmes neutres, pouvait être gouvernée par les interactions à longue portée. Ce point a suscité un intérêt particulier pour les théories de capture (cf. II-2). Tester les prédictions de ces théories a suscité une importante motivation chez les expérimentateurs car l'intérêt était double : il s'agissait d'une part d'examiner sur quelques systèmes représentatifs la validité des approximations standards, et d'autre part d'inciter des développements théorique novateurs afin d'améliorer la prédictibilité des modèles.

2.3 Les techniques expérimentales

Le peu de données disponibles en ce qui concerne les processus entre espèces neutres à très basse température provient de la difficulté à concevoir des dispositifs expérimentaux appropriés. Au contraire, dans le cas des réactions ion-molécule, de nombreuses expériences ont été menées et un grand nombre de données sont désormais disponibles (Sims & Smith 1995). Les techniques utilisées dans le cas des réactions ion-molécule peuvent être classées dans trois catégories principales : le refroidissement cryogénique, les faisceaux moléculaires et la technique CRESU (Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme). Une rapide discussion de ces techniques, de leurs principales caractéristiques et de leur application aux réactions neutre-neutre est présentée ci-dessous.

1. Dans la suite, on parlera de dépendance inverse, ou négative, en température de la constante de vitesse.

2.3.1 Le refroidissement cryogénique

Le refroidissement cryogénique est la méthode la plus simple et la plus directe pour atteindre les basses températures. Elle consiste à utiliser des fluides à basse température pour refroidir les réactifs, généralement par collisions avec un gaz tampon lui-même refroidit au contact des parois du réservoir. Certaines études ont ainsi utilisé de l'azote ou de l'hélium liquide, de températures respectives 77 K et 15 K. Dans de tels dispositifs, afin d'éviter toute condensation ou adsorption sur les parois, les pressions partielles des réactifs doivent être bien inférieures à leurs pressions de vapeur saturante (Sims & Smith 1995). Il est important de noter que ce type de technique est largement basé sur la facilité à manipuler les espèces chargées à l'aide de champs électrique et magnétique.

Afin d'étendre cette méthode aux réactions neutre-neutre impliquant des radicaux, Smith et ses collaborateurs ont développé l'utilisation de lasers impulsions pour générer les radicaux (par photolyse d'un *précurseur*¹) et pour détecter leur disparition (par fluorescence induite) : c'est la méthode PLP-LIF (pulsed laser photolysis, laser-induced fluorescence). Un mélange constitué des précurseurs, des réactifs et d'un gaz tampon s'écoule dans un réservoir cylindrique à une vitesse suffisamment lente pour refroidir les gaz à la température du réservoir, mais assez rapide pour empêcher les précurseurs de geler. Cette méthode a permis de mesurer de nombreux taux de réaction utilisés dans la modélisation de la stratosphère terrestre. Cependant, en dessous 200 K, la condensation des réactifs limite grandement le dispositif cryogénique car il se trouve de moins en moins de radicaux possédant des pressions de vapeur saturantes suffisantes (Sims & Smith 1988a).

2.3.2 Les faisceaux moléculaires

Le second type d'expériences utilisées dans l'étude des réactions ion-molécule est basé sur l'utilisation de faisceaux moléculaires. Les basses énergies de collision sont obtenues en combinant un faisceau neutre et un faisceau d'ions. Ces expériences ne permettent pas d'obtenir directement les constantes de vitesse, mais seulement les sections efficaces à vitesse relative constante (Gerlich 1993). De plus, la distribution des états internes des réactifs ne suit pas nécessairement une distribution de Boltzmann et peut correspondre à une température différente de celle définie par la vitesse de translation relative des réactifs. Aussi, la distribution rotationnelle des réactifs est généralement inconnue. Comme nous le verrons par la suite, la réactivité des systèmes ion-molécule et neutre-neutre peut néanmoins fortement dépendre de l'état rotationnel des réactifs (cf. II-2). Enfin, comme pour les dispositifs cryogéniques, la nature chargée des ions est cruciale dans ces expériences car elle permet d'une part de manipuler facilement réactifs et produits, et d'autre part de les détecter avec une grande précision par spectrométrie de masse. Pour cette raison, l'application aux systèmes neutres n'est pas évidente.

Le laboratoire de Physico-chimie moléculaire de Bordeaux a récemment mis au point

1. Par exemple NCNO pour CN, H₂O₂ pour OH.

une expérience de faisceaux moléculaires croisés adaptée au cas des réactions entre neutres (Costes & Naulin 1998). Cet appareillage a été spécialement conçu pour atteindre de très basses valeurs de l'énergie de translation relative; il associe tuyères et lasers impulsionnels pour la création d'atomes et la détection des réactifs et des produits (par fluorescence). L'angle de croisement des faisceaux est ajustable par rotation de la source de molécules par rapport à la source d'atomes. L'appareil a récemment été testé sur les réactions $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ et $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ et a conduit à des résultats en bon accord avec la technique CRESU, discutée ci-dessous.

2.3.3 La technique CRESU

La mise au point de l'appareil CRESU (Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme) par Bertrand Rowe *et al.* au milieu des années 1980 (Rowe *et al.* 1984) a conduit à de fructueux résultats dans l'étude des réactions ion-molécule à basse température. Cette technique tire parti des propriétés d'un gaz en expansion supersonique uniforme issu d'une tuyère de *Laval*, dans un environnement à basse pression. Les ions sont générés en combinant l'écoulement, qui sert de réacteur chimique, avec un canon à électrons en aval de la tuyère; la détection des ions se fait au moyen d'un spectromètre de masse. En refroidissant le réservoir de gaz à l'azote liquide (en amont de la tuyère), l'appareil CRESU a ainsi permis la mesure de taux de réactions ion-molécule à des températures atteignant 8 K (Sims & Smith 1995). Les résultats de ces expériences sont en excellent accord avec d'autres types de technique et ont largement participé à l'étude des réactions ion-molécule dans le contexte interstellaire (Rowe *et al.* 1994).

Le principal atout de la technique CRESU réside dans les caractéristiques de la tuyère de Laval qui produit un écoulement de gaz uniforme en température, densité et vitesse (Sims & Smith 1995). Ces propriétés sont maintenues sur plusieurs dizaines de centimètres et durant quelques centaines de microsecondes en aval de la tuyère. L'uniformité de l'écoulement facilite grandement la mesure des constantes de vitesse car les changements de densité proviennent uniquement des réactions chimiques. Chaque température nécessite la construction d'une tuyère de Laval spécifique, dont le profil interne est très précisément calculé. Les collisions sont suffisamment fréquentes durant l'expansion pour que l'équilibre thermique soit maintenu dans tout l'écoulement, contrairement aux expériences en faisceaux moléculaires. D'autre part, l'expansion est assez rapide pour éviter toute condensation (Rowe *et al.* 1994).

La méthode CRESU a permis d'étendre le savoir-faire expérimental développé dans le cadre des réactions ion-molécule aux réactions entre espèces neutres. En incorporant à la technique CRESU la méthode PLP-LIF, des mesures de taux de réactions neutre-neutre ont ainsi pu être effectuées à des températures atteignant 13 K (Sims *et al.* 1994a). Un schéma général de l'appareil CRESU est présenté à la Fig. 2.1. Les faisceaux laser de photolyse et de détection se propagent colinéairement le long de l'axe de l'écoulement supersonique. L'un des réactifs neutre est en général un radical dont le signal LIF est collecté grâce à un photomultiplicateur. Les spectres LIF permettent par ailleurs de vérifier l'équilibre rotationnel des

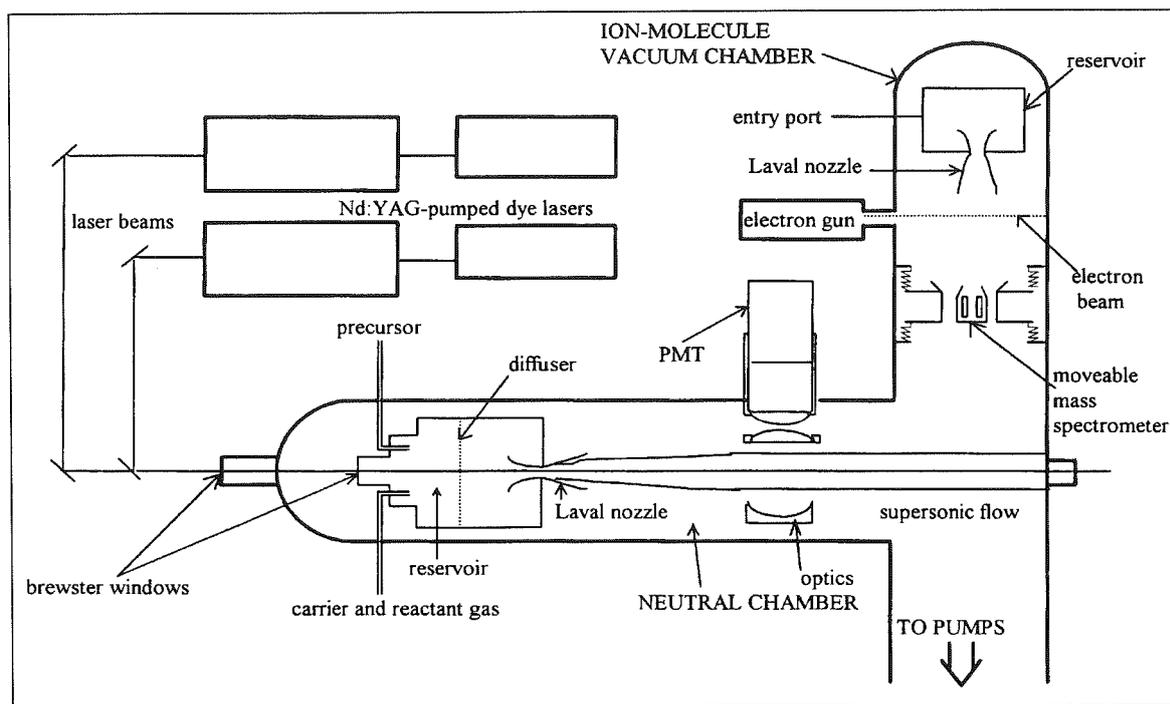


FIG. 2.1 – Schéma général de l'appareil CRESU, adapté aux réactions ion-molécule et neutre-neutre. D'après Rowe et al. (1994).

réactifs, et de mesurer la température à l'intérieur de l'écoulement. Dans le cas du radical CN, qui constitue un excellent "thermomètre", Sims *et al.* (1994a) ont montré que la température déduite des spectres rotationnels est en excellent accord avec des calculs d'aérodynamique, confirmant à la fois l'excellente uniformité de l'écoulement et sa thermalisation. Cette dernière propriété est essentielle car la densité relative du radical est déduite à partir d'une seule raie rotationnelle. Ainsi, lorsque le partenaire neutre est ajouté dans l'écoulement, le signal LIF décroît exponentiellement, comme illustré à la Fig. 2.2(a) dans le cas de la réaction entre CN et O₂. Cette décroissance exponentielle fournit une constante de vitesse du premier-ordre (en unité s⁻¹); la valeur de cette constante est obtenue pour chaque température en fonction de la concentration du partenaire neutre, comme illustré à la Fig. 2.2(b). La pente de la droite obtenue fournit la constante de vitesse du deuxième-ordre à la température considérée, $k(T)$.

Le principal inconvénient de la méthode CRESU provient du fait qu'elle ne permet pas l'identification des chemins réactionnels car la mesure des constantes de vitesse est uniquement effectuée sur la disparition du radical. Les produits de réaction sont de ce fait généralement déduits à partir des exothermicités des réarrangements possibles. Par ailleurs, les caractéristiques techniques de l'appareil CRESU limitent son utilisation aux réactions dont les constantes de vitesse sont supérieures à environ $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (Sims & Smith 1995).

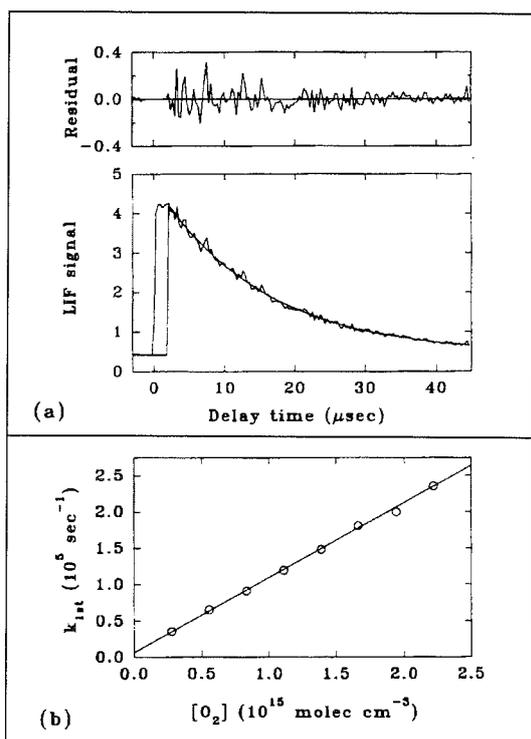


FIG. 2.2 – (a) Décroissance du premier-ordre du signal LIF de CN en présence de O_2 à 26 K. (b) Constante de vitesse du premier-ordre en fonction de la concentration de O_2 à 26 K. D'après Sims et al. (1994a).

2.4 Résultats CRESU et prédictions théoriques

Les réactions radical-radical et atome-radical peuvent être rangées dans deux catégories : les réactions d'*association*, où deux espèces s'associent en présence d'une troisième, et les réactions de *réarrangement*, où deux espèces différentes sont produites. Les réactions d'association, particulièrement celles entre petits radicaux, sont délicates à étudier avec l'appareil CRESU à basse température car leurs constantes de vitesse sont généralement faibles et dépendent fortement de la pression¹ (Sims & Smith 1995).

Dans cette section, nous nous intéressons uniquement aux réactions de réarrangement efficaces dans le contexte interstellaire. Pour une discussion des réactions d'association, le lecteur pourra se référer à l'article de Sims & Smith (1995).

2.4.1 Les réactions radical-radical

Les premières mesures cinétiques effectuées en dessous 100 K pour des systèmes radicalaires ont été menées sur la réaction $\text{CN} + \text{O}_2$ par Sims & Smith (1988b), à l'aide d'un dispositif de refroidissement cryogénique. L'appareil CRESU a ensuite permis d'étendre les résultats aux très basses températures (Sims *et al.* 1994a). Sur la totalité du domaine 13–761 K, les mesures ont montré que le taux de réaction décroît lorsque la température augmente et qu'il

1. Dans le milieu interstellaire, les densités étant extrêmement faibles, un complexe collisionnel ne peut pas être stabilisé par collision avec un troisième corps; la stabilisation procède donc par l'émission d'un photon, c'est-à-dire par *association radiative*.

obéit à une *loi de puissance* (cf. Fig. 2.3(a)) :

$$k_{\text{CN}+\text{O}_2}(T) = 2.49 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.63} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (2.1)$$

Ce résultat, qui corroborait l'importance des réactions radical-radical à basse température, a suscité un intérêt considérable, tant parmi les modélisateurs de chimie interstellaire (cf. I-1) que parmi les théoriciens.

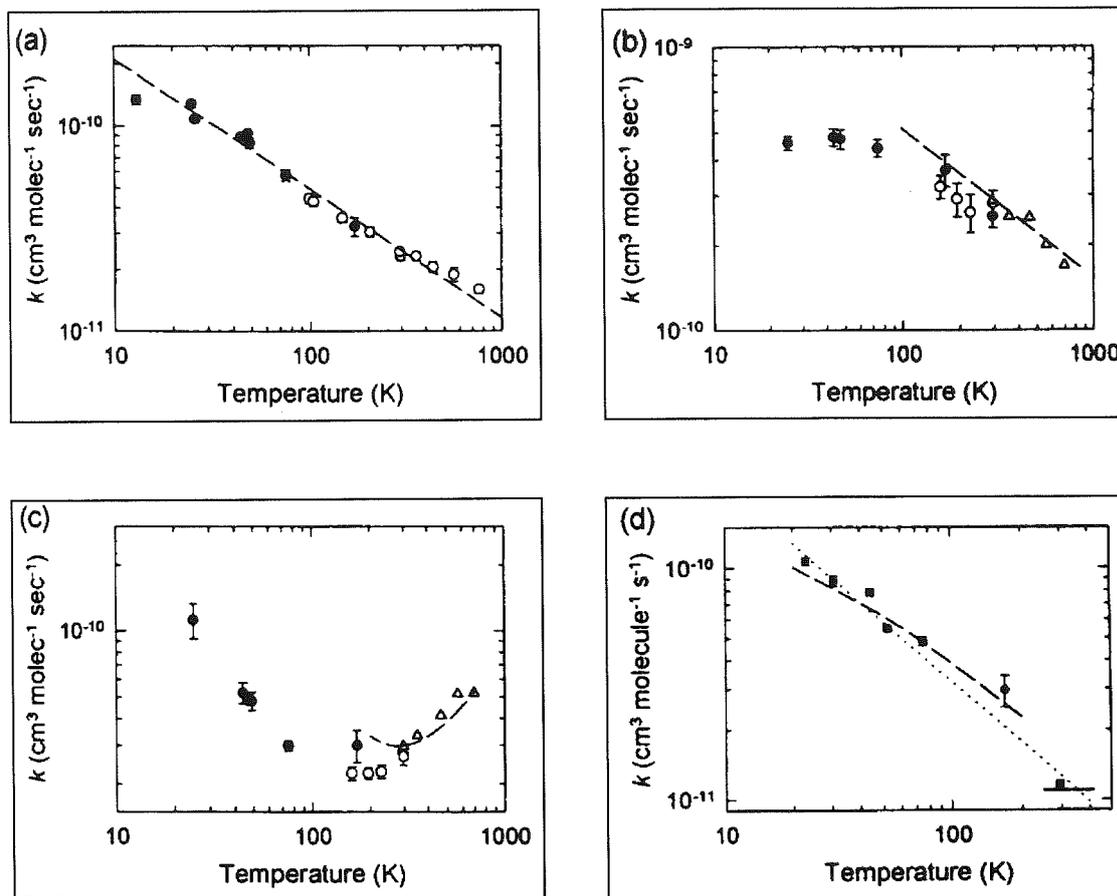


FIG. 2.3 – Constantes de vitesse mesurées à l'aide de l'appareil CRESU (symboles pleins) et par refroidissement cryogénique (symboles ouverts), représentées dans des diagrammes log-log pour les réactions suivantes : (a) $\text{CN}+\text{O}_2$, la ligne en tirets représente la loi de puissance expérimentale (2.1); (b) $\text{CN}+\text{C}_2\text{H}_2$, la ligne en tirets est un ajustement des données à haute-température; (c) $\text{CN}+\text{C}_2\text{H}_6$, la ligne en tirets est un ajustement des données à haute-température; (d) $\text{OH}+\text{HBr}$, la ligne en pointillés est un ajustement des données expérimentales tandis que la ligne en tirets représente les prédictions quantiques RBA de Clary (voir texte). D'après Sims & Smith (1995).

Dès le milieu des années 1980, Clary avait suggéré que les réactions neutre-neutre rapides ($k(T) > 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) pouvaient être dominées par un processus de capture sous l'influence

des forces à longue portée (Clary 1984). En fait, à basse température, les partenaires de collision sont très sensibles aux forces à longue-portée car les vitesses de collision sont faibles. Dans le cas des systèmes ion-molécule, ces forces sont faciles à prédire car aux distances intermoléculaires pertinentes elles dominent les forces chimiques (cf. II-2). De fait, les théories à longue-portée ont permis de rendre compte de la plupart des résultats expérimentaux obtenus pour les réactions ion-molécule (Clary 1990). Pour les espèces non chargées, la situation est plus compliquée; en effet, les forces à longue portée sont plus faibles et la partie déterminante du potentiel intermoléculaire peut se situer là où les interactions multipolaires et chimiques deviennent comparables.

Les premiers travaux détaillés s'intéressant à la réaction $\text{CN}+\text{O}_2$ sont ceux de Stoecklin *et al.* (1991), basés sur la théorie de capture adiabatique de Clary (cf. II-2.4). Ces calculs, menés dans le cadre de diverses approximations, ont montré que l'approche de capture à longue-portée¹ prédit une croissance du taux de réaction avec la température, en désaccord avec l'expérience. De façon alternative, Klippenstein & Kim (1993) ont entrepris une étude basée uniquement sur le potentiel à courte-portée et sur la formation du complexe NCOO , en combinant chimie quantique *ab initio* et théorie statistique variationnelle². Cette approche, en accord qualitatif avec l'expérience, a montré que les interactions chimiques liantes et répulsives jouent vraisemblablement un rôle important dans la dépendance en température du taux de réaction.

2.4.2 Les réactions radical-molécule

Suite aux résultats probants obtenus dans le cas de la réaction radical-radical $\text{CN}+\text{O}_2$, la méthode CRESU a été étendue à l'étude de réactions radical-molécule *insaturée* et radical-molécule *saturée*³.

Les réactions radical-molécule insaturée

De nombreuses réactions entre CN et divers hydrocarbures ($\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6$ et C_3H_6) ont ainsi été mesurées à basse température en combinant refroidissement cryogénique et technique CRESU (Sims *et al.* 1993). Le taux de réaction $\text{CN}+\text{C}_2\text{H}_2$ est présenté à la Fig. 2.3(b). On remarque que ce système est encore plus rapide que $\text{CN}+\text{O}_2$ et que le taux de réaction semble atteindre une valeur de *saturation* aux alentours de 50 K. Liao & Herbst (1995) ont appliqué les théories de capture à ce système afin d'évaluer l'influence de l'anisotropie des potentiels sur le processus de capture. Leurs résultats, en désaccord avec les mesures CRESU, ont à nouveau confirmé l'échec de l'utilisation des seules forces à longue-portée et ont permis de dégager deux points importants: 1) les effets à courte et moyenne-portée

1. Dans cette approche, le potentiel est décrit par la somme des termes dipôle-quadrupôle et de dispersion.

2. Dans le cadre de la théorie de l'état de transition variationnelle, *Variational Transition-State-Theory* (Wardlaw & Marcus 1984).

3. Le terme "insaturée" s'applique aux espèces contenant au moins une liaison double ou triple. À l'inverse, une molécule saturée ne contient que des liaisons simples.

doivent probablement être pris en compte, et 2) le désaccord entre théories de capture et expérience diminue aux plus basses températures. Ainsi, il est intéressant de noter que la valeur expérimentale à 25 K, c'est-à-dire à la saturation, est proche de la valeur prédite par l'approximation de capture.

Suite à ces résultats, Woon & Herbst (1997) ont examiné la surface de potentiel à courte-portée $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_2$ à l'aide des techniques de chimie quantique *ab initio*. Dans leur approche, toute collision capturée par les forces à longue-portée est supposée aboutir à la formation du complexe de réaction associé au minimum de la surface d'énergie potentielle; l'évolution du complexe est ensuite traitée par des approximations statistiques (cf. III-4). Ces calculs ont permis de montrer que la présence d'une petite barrière de potentiel dans le canal de sortie de la réaction ($\text{H} + \text{HC}_3\text{N}$) peut rendre compte, qualitativement, de la dépendance inverse en température du taux de réaction.

En plus de CN, les radicaux CH et C_2H ont été récemment étudiés par la méthode CRESU entre 15 et 295 K (Canosa *et al.* 1997; Chastaing *et al.* 1998). Ces mesures ont montré que ces espèces, comme CN, réagissent rapidement avec divers hydrocarbures insaturés sur tout le domaine de température exploré; ce type de résultat est particulièrement important en chimie interstellaire car il indique que lorsqu'une réaction radical-molécule insaturée est rapide à température ambiante, il est probable qu'elle le reste à basse température. Les mesures impliquant le radical C_2H ont par ailleurs confirmé l'importance de cette espèce dans la chimie des nuages moléculaires; en effet, de même que CN (les deux molécules sont isoélectroniques), C_2H joue probablement un rôle important dans la formation des longues chaînes carbonées et dans la synthèse des cyanopolyynes (Chastaing *et al.* 1998).

Les réactions radical-molécule saturée

Les résultats les plus inattendus mesurés avec la technique CRESU ont été obtenus dans le cas de réactions radical-molécule saturée impliquant le transfert d'un atome d'hydrogène, en particulier les réactions $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{OH} + \text{HBr}$ et $\text{CN} + \text{NH}_3$ (Sims & Smith 1995). Un résultat spectaculaire a ainsi été observé dans le cas de la réaction entre CN et C_2H_6 . Les constantes de vitesse, obtenues en combinant plusieurs techniques expérimentales (cellule chauffée, cryogénée et méthode CRESU) sont montrées à la Fig. 2.3(c). On peut remarquer qu'en dessous de 773 K, la constante de vitesse baisse avec la diminution de la température, et atteint un minimum aux alentours de 100 K; en dessous, elle augmente rapidement pour atteindre sa valeur maximale à 25 K. Cette croissance du taux de réaction à la fois à haute et basse températures avait été observée dans le cas de certaines réactions ion-molécule. Ce comportement inhabituel a été interprété par Sims & Smith (1995) de la façon suivante: à haute température, les énergies collisionnelles sont grandes et la réaction a lieu chaque fois qu'il y a capture; le processus est *direct*. À basse température, la capture a lieu à de grandes séparations intermoléculaires et le complexe de collision a plus de temps pour "explorer" la surface de potentiel et trouver le chemin réactionnel. La transition entre les deux régimes se produit pour des températures intermédiaires et est probablement corrélée à l'intensité

relative des forces à longue et courte portée. Le même type d'interprétation peut être formulé en faisant intervenir deux états de transition.

La réaction $\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$ a également été mesurée à basse température avec la technique PLP-LIF/CRESU (Sims *et al.* 1994b). Cette étude a montré qu'entre 295 et 23 K la constante de vitesse obéit également à une loi de puissance inverse en température (cf. Fig. 2.3(d)) :

$$k_{\text{OH}+\text{HBr}}(T) = 1.26 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.86} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}, \quad (2.2)$$

De la même façon que dans le cas des réactions précédentes, les théories à longue-portée ne sont pas capable de rendre compte d'une telle dépendance. Aussi, Clary a entrepris des calculs quantiques basés sur l'approximation "rotating bond approximation" (RBA) (Clary 1994). Cette approximation, applicable aux systèmes à quatre atomes, permet de traiter explicitement tous les degrés de liberté excepté la rotation de la molécule la plus lourde, supposée "gelée". Ces calculs ont montré qu'il existe un fort couplage entre la rotation de OH et les modes de pliage de l'état de transition et ont conduit à une approximation simple du taux de réaction :

$$k(T) = k_0(T) \sqrt{\frac{B\pi}{k_B T}} \quad (2.3)$$

où $k_0(T)$ est le taux de réaction associé à l'état $\text{OH}(j=0)$, et B est la constante de rotation de OH. Comme illustré à la Fig. 2.3(d), si les calculs reproduisent qualitativement les résultats expérimentaux, ils ne reproduisent néanmoins pas la loi de puissance observée, emblématique de la majorité des résultats CRESU. Par ailleurs, la forme exacte de $k_0(T)$ n'est pas prédite par la théorie.

Enfin, dans le cas de la réaction entre CN et NH_3 , Sims *et al.* (1994a) ont observé une dépendance en température encore plus prononcée que pour $\text{OH} + \text{HBr}$. Sur la totalité du domaine de températures 25–300 K, le taux de réaction obéit en effet à la loi de puissance suivante :

$$k_{\text{CN}+\text{NH}_3}(T) = 2.77 \times 10^{-11} (T/298)^{-1.14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (2.4)$$

À ce jour, cette loi en $T^{-1.14}$ est la plus forte dépendance en température observée pour une réaction entre deux espèces neutre. Des travaux combinant calculs de chimie quantique et théorie statistique (Meads *et al.* 1993) ont montré que le processus réactionnel pourrait impliquer la formation initiale d'un complexe de capture H_3NCN^* (correspondant au potentiel dipôle-dipôle attractif) suivi par un certain nombre de réarrangements et d'états de transition menant aux produits de réaction $\text{HCN} + \text{NH}_2$ (cf. III-4). Si cette étude montre bien la complexité probable du mécanisme de réaction par rapport à une simple approche de capture, les calculs sont néanmoins très qualitatifs¹ et n'ont pas été étendus en dessous 200 K. Les travaux de Stoecklin & Clary (1995) ont par ailleurs montré que l'approximation de capture par les forces dipôle-dipôle et de dispersion conduit à une surestimation du taux de réaction d'un facteur 10 à 300 K.

1. En particulier, le potentiel à longue-portée est très approximatif.

2.4.3 Les réactions atome-radical

Une classe de réaction particulièrement difficile à étudier avec l'appareil CRESU et néanmoins essentielle pour la chimie des nuages interstellaires denses, est représentée par les systèmes impliquant atomes radicalaires (tels que C, N et O) et petits radicaux libres (tels que CN, CH et OH). Les interactions entre ces espèces conduisent à un grand nombre de surface d'énergie potentielle électronique; lorsque l'état fondamental électronique d'un réactif est significativement séparé par le couplage spin-orbite, une partie de la dépendance en température du taux de réaction peut provenir de la répartition des différentes populations spin-orbite (cf. II-2.5.3). Ce point a été examiné récemment dans le cas de la réaction $\text{Al}+\text{O}_2$.

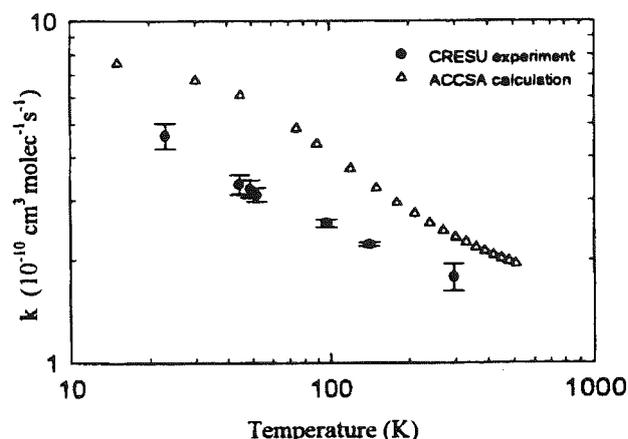


FIG. 2.4 – Taux de réaction $\text{Al}+\text{O}_2$ en fonction de la température, en échelle log-log. D'après Le Picard et al. (1997).

Reignier *et al.* (1998) ont ainsi montré, dans le cadre de la théorie adiabatique rotationnelle, que la dépendance en température mesurée pour cette réaction pourrait simplement provenir de la fonction de partition électronique de l'atome d'aluminium, c'est-à-dire de la particularité de l'état électronique $\text{Al}(^2\text{P})$.

Par ailleurs, Chastaing *et al.* (1999) ont montré que de nombreuses réactions mettant en jeu des atomes de carbones $\text{C}(^3\text{P})$ sont également rapides à basse température ($15 < T < 300$ K). Pour la réaction $\text{C}+\text{O}_2$, la constante de vitesse obéit à la loi de puissance :

$$k_{\text{C}+\text{O}_2}(T) = 4.7 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.34} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (2.5)$$

Ces mesures, qui représentaient un challenge important pour la technique CRESU, sont en contradiction avec certaines prédictions théoriques antérieures (Graff 1989) (cf. II-2.5.3) et indiquent l'importance des réactions carbone-neutre dans la chimie interstellaire.

2.5 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les récents progrès expérimentaux dans l'étude des réactions neutre-neutre à basse température ont ouvert le champ à une *nouvelle chimie* représentée par des systèmes rapides dont la réactivité, inversement proportionnelle à la

température, ne suit pas une loi de capture. Initialement réservée à quelques réactions radical-radical, cette propriété apparaît désormais comme la caractéristique de toute une classe de réactions radical-neutre. Si ces résultats sont intrinsèquement intéressants, ils contribuent également à remettre en cause les théories cinétiques standards et incitent à des développements importants dans la modélisation des processus réactionnels à basse température.

Ainsi, l'échec des théories de capture dans la modélisation de nombreux taux de réaction a incité à l'utilisation de théories statistiques prenant en compte l'influence des effets à courte-portée. Ces théories sont adaptées lorsque les interactions chimiques régissent la cinétique de réaction (Herbst 1996). Dans le cas de la réaction $\text{CN} + \text{O}_2$, Klippenstein & Kim (1993) ont suggéré la possibilité que les effets à courte-portée dominent la cinétique lorsque $T > 50-100$ K, mais qu'à plus basse température, le processus dominant soit la capture. Il apparaît ainsi une piste de recherche prometteuse basée sur la prise en compte explicite des deux régimes dynamiques impliqués : 1) la capture à longue-portée et 2) la formation puis la dissociation du complexe de réaction à courte-portée. L'étude du couplage entre ces deux régimes constitue le fil directeur de cette thèse.

Deuxième partie

De la surface d'énergie potentielle à la dynamique de réaction

*Où la chimie devient quantique, où les théories de capture proposent
une approche simple de la réactivité, et où la mécanique classique reste
un outil privilégié.*

Chapitre 1

Introduction à la chimie quantique

Sommaire

1.1	Historique	33
1.2	L'équation de Schrödinger	34
1.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	35
1.4	La théorie des orbitales moléculaires	36
1.5	La théorie de Hartree-Fock	42
1.6	La corrélation électronique	44

1.1 Historique

Formulées dans les années 1920, les lois de la mécanique quantique apportaient l'espoir de comprendre et de calculer théoriquement comment électrons et noyaux interagissent au sein de la matière. Il semblait à peu près clair que l'équation de Schrödinger pouvait, en principe, conduire à la prédiction quantitative directe de la plupart des phénomènes chimiques, à partir des seules constantes physiques fondamentales suivantes : la constante de Planck, la vitesse de la lumière et les masses et charges des électrons et des noyaux. Une telle procédure représente une approche *ab initio*¹ de la chimie, c'est-à-dire basée sur des principes fondamentaux et indépendante des résultats expérimentaux². En ce sens, les méthodes *ab initio* se distinguent des méthodes semi-empiriques qui utilisent des paramètres ajustés aux données expérimentales.

Rapidement, néanmoins, la résolution de l'équation de Schrödinger s'est avérée un problème mathématique extrêmement délicat, y compris pour les systèmes les plus simples. L'un des fondateurs de la physique quantique, Dirac, a exprimé le problème en 1929 (Dirac 1929): "Les lois fondamentales nécessaires au traitement mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi parfaitement connues, et la difficulté réside uniquement dans l'application de ces lois qui mène à des équations trop compliquées pour être résolues".

1. *Ab initio* signifie en latin "à partir du commencement".

2. Excepté la détermination des constantes fondamentales précédentes.

En pratique, l'équation de Schrödinger est donc remplacée par des approximations mathématiques pour lesquelles une résolution est possible. À partir de la fin des années 1960, l'avènement de calculateurs performants et d'algorithmes efficaces a conduit à des progrès significatifs, à la fois dans le développement de modèles de plus en plus sophistiqués, et dans l'application de ces modèles à des systèmes de plus en plus complexes. Ces progrès ont ouvert le champ à une nouvelle discipline : la *chimie quantique*.

1.2 L'équation de Schrödinger

Selon la mécanique quantique, l'énergie et les propriétés de l'état stationnaire d'une molécule peuvent être obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger (1926) :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

où \hat{H} est l'*Hamiltonien* (opérateur différentiel représentant l'énergie totale), E est la valeur de l'énergie de l'état quantique considéré et Ψ est la *fonction d'onde*. La fonction d'onde dépend des coordonnées spatiales de toutes les particules (lesquelles peuvent prendre toutes les valeurs entre $-\infty$ et $+\infty$) et des coordonnées de spin (lesquelles ne peuvent prendre qu'un nombre fini de valeurs correspondant aux diverses composantes du moment angulaire de spin). Le carré de la fonction d'onde, $|\Psi^2|$, mesure la distribution de la probabilité de présence des particules de la molécule.

L'hamiltonien \hat{H} , de la même façon que l'énergie en mécanique classique, est la somme des énergies cinétique et potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.2)$$

L'opérateur énergie cinétique \hat{T} est la somme d'opérateurs différentiels :

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right), \quad (1.3)$$

où la somme se fait sur toutes les particules i (noyaux + électrons); m_i est la masse des particules et h est la constante de Planck. L'opérateur énergie potentielle est défini par l'interaction de Coulomb :

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \left(\frac{e_i e_j}{r_{ij}} \right) \quad (1.4)$$

où la somme se fait sur les paires distinctes de particules (i, j) de charges e_i, e_j séparées par une distance r_{ij} . Pour les électrons $e_i = -e$, tandis que pour les noyaux de nombre atomique Z_i , $e_i = Z_i e$ (e est la charge élémentaire).

L'hamiltonien décrit ci-dessus n'est pas général : il néglige les effets relativistes et devient par conséquent inapproprié lorsque la vitesse des particules, en particulier celle des électrons, approche la vitesse de la lumière. En fait, ces effets ne sont significatifs que pour les électrons

internes des atomes lourds. D'autres effets, tels que le couplage spin-orbite ou les interactions spin-spin, sont également négligés car ils apportent des corrections mineures aux énergies considérées (Levine 1991).

Une autre restriction est imposée aux fonctions d'onde. Les seules solutions de (1.1) physiquement acceptables doivent respecter les propriétés de symétrie vis à vis de l'échange de particules identiques. Pour les *bosons*, la fonction d'onde est inchangée, c'est-à-dire symétrique vis à vis de cet échange. Pour les *fermions*, la fonction d'onde est multipliée par -1 , c'est-à-dire antisymétrique. Les électrons étant des fermions, Ψ doit être antisymétrique lors de l'échange d'une paire d'électrons. Ce point constitue le *principe de Pauli*.

Enfin, l'équation de Schrödinger d'une molécule possède plusieurs solutions correspondant à différents états stationnaires. L'état possédant l'énergie la plus basse est appelé *état fondamental*. Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre s'intéressent uniquement à cet état.

1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification du problème moléculaire en mécanique quantique consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Cette séparation est possible car les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent beaucoup plus lentement. De ce fait, les électrons d'une molécule peuvent rapidement ajuster leur distribution au changement de position des noyaux. Cette hypothèse permet de supposer que la distribution électronique dépend uniquement des *positions instantanées* des noyaux et non pas de leurs vitesses. Autrement dit, le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes peut être résolu dans un premier temps, conduisant à une énergie électronique *effective* $E_{\text{eff}}(\mathbf{R})$ qui ne dépend que des coordonnées nucléaires, notées \mathbf{R} . Cette énergie effective devient ensuite une énergie potentielle pour l'étude du mouvement des noyaux. Cette séparation du problème général en deux parties est généralement appelée *approximation de Born-Oppenheimer* ou *approximation adiabatique*¹.

L'approximation de Born-Oppenheimer peut être formulée explicitement en réécrivant l'équation de Schrödinger pour les électrons dans le champ des noyaux fixes :

$$\hat{H}^{\text{elec}}\Psi^{\text{elec}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{eff}}(\mathbf{R})\Psi^{\text{elec}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.5)$$

où Ψ^{elec} est la fonction d'onde électronique qui dépend des coordonnées électroniques \mathbf{r} et nucléaires \mathbf{R} . L'Hamiltonien électronique \hat{H}^{elec} correspond au mouvement des électrons dans le champ fixe des noyaux et s'écrit :

$$\hat{H}^{\text{elec}} = \hat{T}^{\text{elec}} + \hat{V}, \quad (1.6)$$

1. Les termes "non-adiabatiques" négligés dans cette approche peuvent être traités comme des corrections ou perturbations aux solutions Born-Oppenheimer.

où \hat{T}^{elec} est l'énergie cinétique *électronique* :

$$\hat{T}^{\text{elec}} = - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \sum_i^{\text{electrons}} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right), \quad (1.7)$$

et \hat{V} l'énergie potentielle de Coulomb :

$$\hat{V} = - \sum_i^{\text{electrons}} \sum_l^{\text{noyaux}} \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{i < j}^{\text{electrons}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l}^{\text{noyaux}} \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} \quad (1.8)$$

Le premier terme de (1.8) correspond à l'attraction électron-noyau, le second à la répulsion électron-électron et le troisième à la répulsion noyau-noyau. Ce dernier terme est indépendant des coordonnées électroniques et représente une contribution constante à l'énergie pour chaque configuration nucléaire particulière. La principale tâche des modèles théoriques de structure électronique consiste à résoudre, en utilisant la meilleure approximation possible, l'équation de Schrödinger électronique (1.5).

Si l'on s'intéresse aux solutions de plus basse énergie de l'équation de Schrödinger, $E^{\text{eff}}(\mathbf{R})$ représente la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental. Cette surface possède généralement un certain nombre de minima, reliés à des structures *d'équilibre*. La géométrie correspondant à un minimum de $E^{\text{eff}}(\mathbf{R})$ est la géométrie qu'aurait la molécule considérée si les noyaux étaient au repos; en fait, même au zéro absolu, les noyaux possèdent un mouvement d'origine quantique appelé *vibration de point-zéro*. La structure associée à un minimum de la surface de potentiel représente toutefois une bonne approximation de la structure moyenne (Levine 1991). Dans le cas d'une molécule isolée, si la surface contient plusieurs minima distincts, on dit que la molécule possède des *formes isomères*. La surface peut également contenir des *points selles* correspondant à des maxima dans une ou plusieurs directions orthogonales. En terme mathématique, la dérivée seconde de la matrice énergie par rapport aux coordonnées nucléaires possède une ou plusieurs valeurs propres négatives. Un point selle possédant une seule valeur propre négative correspond en général à une *structure de transition* (Hehre *et al.* 1986).

1.4 La théorie des orbitales moléculaires

1.4.1 Les unités atomiques

Afin d'éliminer les constantes physiques fondamentales de l'équation de Schrödinger électronique (1.5) et de simplifier les notations, il est utile d'adopter un nouveau système d'unités : les *unités atomiques*. En introduisant le *rayon de Bohr* a_0 :

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2}, \quad (1.9)$$

les nouvelles coordonnées (x', y', z') deviennent :

$$x' = \frac{x}{a_0} \quad (1.10)$$

L'unité atomique de longueur est appelée le *bohr*. De la même façon, en introduisant une nouvelle unité d'énergie, E_H , définie comme la répulsion coulombienne entre deux électrons séparés par 1 bohr :

$$E_H = \frac{e^2}{a_0}, \quad (1.11)$$

les nouvelles énergies E' deviennent :

$$E' = \frac{E}{E_H} \quad (1.12)$$

L'unité atomique d'énergie est appelée le *hartree*. Ainsi, si l'on substitue les expressions (1.10) et (1.12) dans (1.5), on obtient :

$$\hat{H}'\Psi' = E'\Psi' \quad (1.13)$$

où l'hamiltonien \hat{H}' s'écrit :

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{electrons}} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i'^2} \right) - \sum_i^{\text{electrons}} \sum_l^{\text{noyaux}} \frac{Z_k e^2}{r'_{ik}} + \sum_{i<j}^{\text{electrons}} \frac{e^2}{r'_{ij}} + \sum_{k<l}^{\text{noyaux}} \frac{Z_k Z_l e^2}{R'_{kl}} \quad (1.14)$$

Dans la suite de ce chapitre, les primes seront supprimés et les unités atomiques seront implicitement utilisées.

1.4.2 L'approximation orbitale

L'approximation orbitale consiste à utiliser des fonctions à un électron, "monoélectroniques", pour construire la fonction d'onde d'un système à n électrons. Une orbitale moléculaire $\psi(x, y, z)$ est une fonction des coordonnées cartésiennes x, y, z d'un unique électron. $|\psi^2|$ est interprété comme la distribution de la probabilité de présence de l'électron dans l'espace. Pour décrire complètement l'électron, la dépendance à la coordonnée de spin ξ doit également être incluse. Cette coordonnée prend une des deux valeurs possibles $\pm \frac{1}{2}$, et mesure la composante du moment angulaire de spin le long de l'axe z en unité $h/2\pi$. Pour un spin aligné le long de l'axe z positif, la fonction d'onde de spin s'écrit $\alpha(\xi)$ de sorte que :

$$\alpha(+\frac{1}{2}) = 1 \quad \alpha(-\frac{1}{2}) = 0 \quad (1.15)$$

De façon similaire, pour un spin aligné le long de l'axe z négatif, la fonction d'onde de spin s'écrit $\beta(\xi)$ de telle sorte que :

$$\beta(+\frac{1}{2}) = 0 \quad \beta(-\frac{1}{2}) = 1 \quad (1.16)$$

Lorsque l'on néglige les effets relativistes, l'hamiltonien moléculaire ne contient pas les variables de spin (cf. Eqs. 1.7-1.8). Ses fonctions propres peuvent donc se mettre sous la forme du produit (tensoriel) d'une fonction d'espace, fonction propre de cet hamiltonien, et d'une

fonction de spin. La fonction d'onde d'un électron $\chi(x, y, z, \xi)$ sera ainsi notée $\psi(x, y, z)\alpha(\xi)$ ou $\psi(x, y, z)\beta(\xi)$. Ce produit est appelé *spin-orbitale*; toutes les spin-orbitales sont orthogonales entre elles, soit par la fonction d'espace soit par la fonction de spin (Levine 1991).

La fonction d'onde d'un système à n électrons devant respecter la propriété d'antisymétrie, elle ne peut pas s'écrire comme un simple produit de spin-orbitales. Afin de contraindre cette propriété, les spin-orbitales peuvent être regroupées sous la forme d'un déterminant de rang n , appelé *déterminant de Slater*:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.17)$$

L'échange de deux électrons correspond à l'échange de deux lignes du déterminant et change donc bien son signe. On retrouve également le *principe d'exclusion*¹ qui interdit à deux électrons d'occuper la même spin-orbitale car ce cas correspond à deux colonnes identiques, ce qui annule le déterminant. Le facteur $(1/\sqrt{n!})$ sert à normaliser Ψ .

En pratique, la construction de la fonction d'onde-déterminant nécessite le choix d'un jeu d'orbitales moléculaires $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$, puis l'affectation des électrons de spin α ou β à ces orbitales, comme représenté à la Fig. 1.1. Les orbitales sont habituellement classées selon

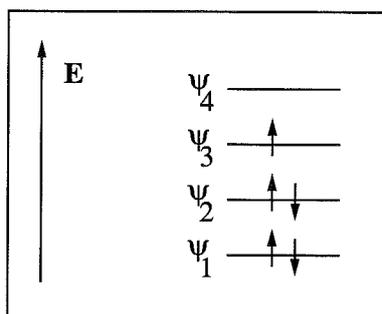


FIG. 1.1 – Diagramme de configuration des électrons pour une fonction d'onde $(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)(\psi_2\alpha)(\psi_2\beta)(\psi_3\alpha)$. Les électrons sont représentés par des flèches (\uparrow pour α , \downarrow pour β).

leur degré d'occupation; ainsi, on parle d'orbitales doublement occupées (ψ_1, ψ_2), simplement occupées (ψ_3) ou vides (ψ_4). Les espèces à *couche-fermée* possèdent des orbitales soit doublement occupées, soit vides. La plupart des molécules dans leur état fondamental appartiennent à cette catégorie. À l'opposé, les espèces à *couche-ouverte* comme les radicaux possèdent au moins une orbitale simplement occupée, c'est-à-dire un électron non-apparié.

1.4.3 Les fonctions de base

En pratique, les orbitales moléculaires sont définies individuellement comme des combinaisons linéaires d'un jeu de N fonctions monoélectroniques appelées *fonctions de base* et

1. Expression habituelle et moins générale du principe de Pauli.

notées $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$. Une orbitale moléculaire individuelle s'écrit :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.18)$$

où les $c_{\mu i}$ sont appelés *coefficients du développement* de l'orbitale. Le choix d'une orbitale moléculaire est ainsi réduit au choix d'un jeu fini de coefficients linéaires, lesquels fournissent une description plus ou moins *flexible* de l'orbitale. En effet, la représentation exacte d'une orbitale moléculaire nécessiterait l'utilisation d'un nombre infini de fonctions de bases; *l'incomplétude* de la base utilisée en pratique conduit ainsi à un certain nombre de difficultés, dont *l'erreur de superposition de base* (basis set superposition error, BSSE) qui engendre une incohérence dans le calcul des énergies d'interaction (cf. III-1.3). L'utilisation d'une base suffisamment flexible constitue un critère essentiel au succès d'un calcul.

La façon la plus simple de choisir les fonctions de base est d'utiliser les orbitales atomiques des constituants du système étudié; c'est la méthode dite *LCAO* (Linear Combination of Atomic Orbital). Un jeu de fonctions de base particulier est ainsi associé à chaque noyau. De telles fonctions peuvent posséder les propriétés de symétrie des orbitales atomiques, c'est-à-dire être classées de type *s, p, d, f...* selon leur caractéristique angulaire¹.

Deux types de fonctions de base atomique ont été largement utilisés en chimie quantique; il s'agit des orbitales atomiques de type Slater (Slater-Type atomic Orbitals, STOs) et des orbitales atomiques de type gaussien (Gaussian-Type Fonctions, GTFs). Les premières fournissent une bonne représentation de la fonction d'onde (voir ci-après) mais sont mal adaptées au calcul numérique (Levine 1991). Une STO centrée sur un atome *a* s'écrit :

$$\psi_{n,l,m}(r_a, \theta_a, \phi_a) = N r_a^{n-1} Y_l^m(\theta_a, \phi_a) \exp(-\zeta r_a) \quad (1.19)$$

Les secondes furent proposées par Boys en 1950 afin de simplifier et d'accélérer l'évaluation des intégrales multicentriques (Boys 1950); en effet, le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents est équivalent à une gaussienne unique centrée en un troisième point. Une GTF centrée sur un atome *a* est définie comme :

$$g_{ijk} = N x_a^i y_a^j z_a^k \exp(-\alpha r_a^2) \quad (1.20)$$

où *N* est une constante de normalisation, *i, j* et *k* des entiers positifs ou nuls et α un exposant positif déterminant la taille, c'est-à-dire l'extension radiale, de la fonction. Si $i = j = k = 0$ alors la gaussienne est de type *s*; si $i + j + k = 1$ la gaussienne est de type *p* et contient les facteurs x_a, y_a ou z_a . Il existe six gaussiennes de type *d* contenant les facteurs $x_a^2, y_a^2, z_a^2, x_a y_a, x_a z_a$ et $y_a z_a$. Ces six gaussiennes peuvent également être associées pour former cinq combinaisons linéaires (contenant les facteurs $x_a y_a, x_a z_a, y_a z_a, x_a^2 - y_a^2$ et $3z_a^2 - r_a^2$) qui présentent le même comportement angulaire que les "vraies" orbitales atomiques *3d*.

1. Rappelons que ces caractéristiques sont directement associées au nombre quantique de moment angulaire $l = 0, 1, 2, 3...$

À la différence des STOs, cependant, les GTFs ne présentent pas de *cusp* électron-noyau à l'origine, caractéristique essentielle des solutions de l'équation de Schrödinger (Levine 1991). Cette propriété mathématique des fonctions d'onde provient simplement du fait que l'énergie d'interaction entre un électron et le noyau d'un atome devient infinie lorsque leur séparation tend vers zéro¹. Comme illustré à la Fig. 1.2, pour les petites valeurs de la séparation électron-noyau, une fonction gaussienne unique fournit une représentation approximative d'une orbitale atomique.

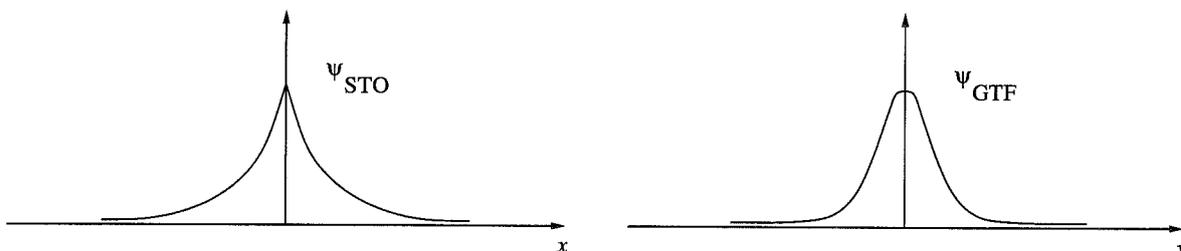


FIG. 1.2 – Illustration du *cusp* électron-noyau : une fonction de base du type Gaussien ne fournit qu'une représentation approximative de l'orbitale atomique lorsque l'électron est proche du noyau.

Contractions et primitives

Afin de représenter plus précisément les orbitales atomiques dans la région du *cusp* électron-noyau, la pratique courante consiste à utiliser comme fonctions de base ϕ_μ des combinaisons linéaires d'un petit nombre de gaussiennes :

$$\phi_\mu = \sum_r d_{r\mu} g_r \quad (1.21)$$

où les g_r sont des gaussiennes cartésiennes [Eq. (1.20)] centrées sur le même atome et ayant chacune les mêmes valeurs i, j, k mais des exposants α différents. Les coefficients $d_{r\mu}$ sont des coefficients de contraction fixes. Les fonctions de base ϕ_μ sont alors appelées *gaussiennes contractées*, ou *contractions*, et les gaussiennes individuelles g_r *primitives*. Cette procédure présente toutefois l'inconvénient de ralentir significativement la convergence des calculs car le nombre d'intégrales à deux électrons est proportionnel à la puissance quatre du nombre de fonctions de base (Levine 1991).

Orbitales polarisées et diffuses

Au cours de la formation d'une molécule, les orbitales atomiques sont déformées, ou *polarisées*. Afin de permettre cette polarisation, des fonctions de base de nombre quantique l supérieur au maximum l_{\max} de l'atome "libre" correspondant peuvent être introduites. On parle d'orbitales de polarisation. De la même manière, pour les systèmes possédant des

1. De la même façon, un *cusp* est associé à l'interaction électron-électron.

électrons relativement loins des noyaux (par exemple les molécules présentant des doublets libres ou les anions), il est possible d'améliorer la base utilisée en y ajoutant une ou plusieurs fonctions *diffuses*. Ces fonctions sont caractérisées par un exposant α de l'ordre de 0.01 ou 0.1, et permettent aux orbitales d'occuper une plus large région de l'espace.

Terminologie

Au vu de la diversité des bases gaussiennes utilisées en chimie quantique, il convient de considérer les différentes terminologies rencontrées dans la littérature. Rappelons qu'une *couche* est un ensemble de fonctions de base ayant le même exposant α . Lorsque des contractions gaussiennes sont utilisées, une base minimale consiste en une gaussienne contractée pour chaque orbitale des couches internes et de valence. Une base *double-zéta* consiste en deux gaussiennes contractées pour ces mêmes orbitales.

Plusieurs méthodes existent pour construire les bases de gaussiennes contractées. Une base minimale est habituellement construite en ajustant les gaussiennes sur des STOs. Ainsi, on commence par une STO par orbitale atomique, les exposants ζ [Eq. (1.19)] étant optimisés et fixés à partir de calculs portant sur des petites molécules. Chaque STO est ensuite approximée par une combinaison linéaire de N fonctions gaussiennes, où les coefficients de la combinaison ainsi que les exposants sont optimisés par un ajustement moindres-carrés de la STO. Une base simple courante est ainsi appelée STO-3G car 3 gaussiennes sont ajustées par STO. Pour une molécule composée d'atomes de configuration électronique $1s2s2p$ et d'hydrogène $1s$, une base STO-3G sera notée $(6s3p/3s)$ contractée en $[2s1p/1s]$, où les parenthèses indiquent les gaussiennes primitives et les crochets les gaussiennes contractées.

Les bases les plus courantes décrivent séparément les contributions des couches internes et des couches de valence. Ainsi, dans la base 3-21G, chaque orbitale atomique des couches internes ($1s$ pour Li-Ne; $1s, 2s, 2p$ pour Na-Ar *etc.*) est représentée par une unique contraction qui est une combinaison linéaire de trois gaussiennes primitives; pour les couches de valence ($1s$ pour H, $2s, 2p$ pour Li-Ne, *etc.*) deux fonctions de base sont utilisées : la première est une combinaison linéaire de deux gaussiennes primitives et la seconde est une unique gaussienne. Le même type de définition s'applique à la base 4-31G. La base 6-31G(d) correspond au même type de base mais contient en plus des fonctions de polarisation, à savoir un unique jeu de six gaussiennes de type d , sur chaque atome hormis l'hydrogène. La base 6-31G(d,p) ajoute à la base 6-31G(d) un jeu de trois fonctions de polarisation de type p sur chaque atome d'hydrogène. À titre d'illustration, dans la base 6-31G(d), un atome de phosphore possède 19 fonctions de base ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3s', 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3p'_x, 3p'_y, 3p'_z$ + six orbitales de polarisation d). De la même manière, les bases 3-21+G et 6-31+G(d) sont formées à partir des bases 3-21G et 6-31G(d) en ajoutant quatre fonctions diffuses (s, p_x, p_y, p_z) sur chaque atome hormis l'hydrogène. Les bases 3-21++G et 6-31++G(d) incluent également une fonction diffuse s sur chaque atome d'hydrogène.

Les bases présentées ci-dessus ont été développées par Pople¹ et ses collaborateurs (cf.

1. Prix Nobel de Chimie 1998.

Hehre *et al.* (1986)) et sont disponibles dans l'ensemble des programmes *ab initio Gaussian*.

1.5 La théorie de Hartree-Fock

1.5.1 Le principe variationnel

La théorie de Hartree-Fock est basée sur le *principe variationnel* de la mécanique quantique. Si Φ est une fonction quelconque normalisée et antisymétrique des coordonnées électroniques, alors la valeur moyenne E' de l'hamiltonien H dans l'état Φ s'écrit :

$$E' = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau, \quad (1.22)$$

où l'intégration porte sur les coordonnées de tous les électrons. Si Φ est la fonction propre exacte Ψ de l'état électronique fondamental, alors elle satisfait à l'équation de Schrödinger (1.1) et puisque Ψ est normalisée :

$$E' = E \int \Psi^* \Psi d\tau = E \quad (1.23)$$

Cependant, si Φ est n'importe quelle autre fonction normalisée et antisymétrique, on peut montrer que E' est nécessairement supérieure à E :

$$E' = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau > E \quad (1.24)$$

Ainsi, la méthode variationnelle peut être appliquée pour déterminer la meilleure fonction d'onde (1.17) possible. En pratique, il s'agit de sélectionner une base pour développer les orbitales moléculaires, puis d'ajuster les coefficients $c_{\mu i}$ [Eq. (1.18)] afin de minimiser l'énergie E' . Cette méthode est limitée d'une part par la forme de la fonction d'onde (1.17) et d'autre part par le choix des fonctions de base. En conséquence, la meilleure fonction d'onde-déterminant, au sens de l'énergie, peut s'obtenir en minimisant E' par rapport aux coefficients $c_{\mu i}$, c'est-à-dire en résolvant l'équation :

$$\frac{\partial E'}{\partial c_{\mu i}} = 0 \quad (1.25)$$

1.5.2 Les systèmes à couche-fermée

L'équation variationnelle (1.25) conduit à un ensemble d'équation algébriques pour les $c_{\mu i}$; ces équations ont été dérivées indépendamment, dans le cas des systèmes à couche-fermée, par Roothaan (1951) et Hall (1951). Les *équations de Roothaan-Hall* s'écrivent (Hehre *et al.* 1986) :

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (1.26)$$

où ϵ_i est l'énergie monoélectronique de l'orbitale moléculaire ψ_i , $S_{\mu\nu}$ sont les éléments de la *matrice de recouvrement* $N \times N$:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)dx_1dy_1dz_1, \quad (1.27)$$

et $F_{\mu\nu}$ sont les éléments de la *matrice de Fock* $N \times N$:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (1.28)$$

Dans cette dernière expression, $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ est un élément de la matrice représentant l'énergie d'un unique électron dans le champ des noyaux :

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (1.29)$$

où Z_A est le nombre atomique de l'atome A, et où la sommation porte sur tous les atomes. Les quantités $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ sont des intégrales de répulsion bi-électronique :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2)dx_1dy_1dz_1dx_2dy_2dz_2 \quad (1.30)$$

$P_{\lambda\sigma}$ représente la *matrice densité* monoélectronique :

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (1.31)$$

où la sommation porte uniquement sur les orbitales moléculaires occupées. Le facteur 2 indique que chaque orbitale est occupé par deux électrons. L'énergie totale s'écrit alors comme la somme de l'énergie électronique et de la répulsion nucléaire (Hehre *et al.* 1986) :

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{\text{core}}) + \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.32)$$

Les équation de Roothaan-Hall (1.26) ne sont pas linéaires car la matrice de Fock elle-même dépend des coefficients $c_{\mu i}$ à travers la matrice densité (1.31). Les solutions impliquent donc nécessairement une procédure itérative, appelée méthode du *champ self-consistant*. Le formalisme présenté ci-dessus est habituellement appelé *Restricted Hartree Fock theory* (RHF).

1.5.3 Les systèmes à couche-ouverte

Dans le cas des systèmes à couche-ouverte, pour lesquels les électrons ne sont pas tous appariés, les équation de Roothaan-Hall nécessitent quelques modifications. Deux méthodes sont couramment utilisées. La première est appelée *Restricted Open-shell Hartree-Fock theory* (ROHF). Dans cette approche, un unique jeu d'orbitales moléculaires est utilisé, de sorte que

les électrons appariés sont décrits par la même orbitale spatiale; les électrons non-appariés possèdent un spin α . Le principe de cette méthode est illustré à la Fig. 1.1 dans le cas d'un état doublet à cinq électrons. Les coefficients $c_{\mu i}$ s'obtiennent toujours à partir de l'équation variationnelle (1.25); néanmoins, les équations sont plus compliquées que pour les systèmes à couche-ouverte car des conditions différentes s'appliquent aux orbitales simplement et doublement occupées (Hehre *et al.* 1986).

Le seconde méthode est appelée *spin-Unrestricted Hartree-Fock theory* (UHF). Dans cette approche, des orbitales spatiales différentes sont assignées aux électrons α et β . Ainsi, deux jeux d'orbitales moléculaires sont utilisés :

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad \text{et} \quad \psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad (i = 1, \dots, N) \quad (1.33)$$

La configuration électronique pour un état doublet à cinq électrons est illustrée à la Fig. 1.3.

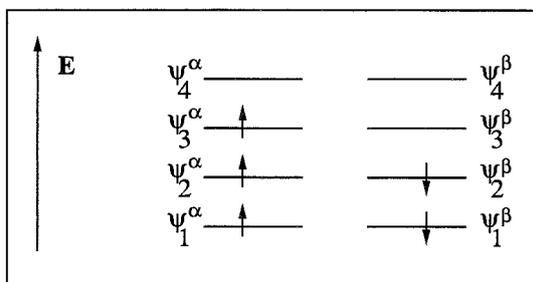


FIG. 1.3 - Diagramme de configuration des électrons pour une fonction d'onde $(\psi_1^\alpha \alpha)(\psi_1^\beta \beta)(\psi_2^\alpha \alpha)(\psi_2^\beta \beta)(\psi_3^\alpha \alpha)$.

D'après le principe variationnel, étant donné que le formalisme ROHF est un cas particulier du formalisme UHF, l'énergie UHF est nécessairement inférieure à la valeur ROHF (Hehre *et al.* 1986). Par contre, les fonctions d'onde UHF présentent l'inconvénient de ne pas être fonctions propres de l'opérateur de spin \hat{S}^2 , contrairement aux fonctions d'onde exacte et ROHF. Les fonctions d'onde UHF censées décrire un état doublet peuvent ainsi se retrouver contaminées par des fonctions correspondant à des états de plus haute multiplicité de spin : c'est l'effet de *contamination de spin*. En conséquence, lorsque le formalisme UHF est utilisé, si la valeur moyenne de \hat{S}^2 est très supérieure à $S(S+1)$, le calcul peut s'avérer incertain (cf. III-1.2).

Remarque : Une méthode courante prenant en compte la corrélation électronique (cf. ci-après) consiste à appliquer la théorie des perturbations à la fonction d'onde Hartree-Fock, laquelle représente la fonction d'ordre zéro. Contrairement au formalisme ROHF, le formalisme UHF se prête facilement à un tel traitement; il est de ce fait généralement préféré dans l'étude des radicaux (Levine 1991).

1.6 La corrélation électronique

Le principal défaut de la théorie de Hartree-Fock provient de son traitement insuffisant de la *corrélation entre les mouvements des électrons*. En particulier, les fonctions d'onde décrites

par un unique déterminant [Eq. (1.17)] ne prennent pas du tout en compte la corrélation entre les électrons de spin opposés. De plus, la corrélation entre les électrons de même spin n'est que partiellement prise en compte par la forme du déterminant. Cette limitation conduit à des énergies Hartree-Fock qui sont nécessairement supérieures aux valeurs exactes. Par convention, la différence entre les énergies Hartree-Fock et exacte (non-relativiste) est appelée *énergie de corrélation* :

$$E(\text{exacte}) = E(\text{Hartree - Fock}) + E(\text{corrélation}) \quad (1.34)$$

Le fait de négliger la corrélation entre les électrons de spin opposé conduit à un certain nombre de défauts qualitatifs dans la description de la structure électronique. Par exemple, une conséquence importante provient du fait qu'une fonction d'onde HF ne permet généralement pas de décrire correctement la dissociation des molécules. Ainsi, dans le cas de la molécule d'hydrogène, la fonction d'onde RHF autorise les deux électrons à se partager entre les deux noyaux y compris pour des séparations infinies. Cette description est clairement incorrecte puisque que la molécule doit se dissocier en deux atomes d'hydrogène; la vraie fonction d'onde ne peut en fait s'exprimer que comme une somme de déterminants de Slater. De la même manière, les énergies de dissociation des molécules sont généralement largement sous-estimées lorsque la corrélation électronique est mal prise en compte (Levine 1991).

1.6.1 L'interaction de configurations

Considérons un système comprenant n électrons décrits par une base de N fonctions ϕ_μ . Ces fonctions correspondent à une base de $2N$ spin-orbitales du type $\phi_\mu\alpha$ et $\phi_\mu\beta$. Soit Ψ_0 la fonction d'onde Hartree-Fock représentée par le déterminant (1.17). Les n spin-orbitales utilisées dans ce déterminant correspondent à un sous-ensemble des $2N$ spin-orbitales χ_i déterminées par la procédure variationnelle. Les spin-orbitales non-utilisées correspondent à des spin-orbitales non-occupées, ou *virtuelles*, χ_a ($a = n + 1, n + 2, \dots, 2N$). Les spin-orbitales occupées seront notées par les lettres i, j, k, \dots , et les virtuelles par a, b, c, \dots

De nouveaux déterminants, appelés *configurations*, peuvent ainsi être construits en remplaçant dans (1.17) une ou plusieurs spin-orbitales occupées χ_i, χ_j, \dots par diverses spin-orbitales virtuelles χ_a, χ_b, \dots . Ces déterminants sont notés Ψ_s ($s > 0$) et sont classés selon leur degré *d'excitation*; ainsi, on parle de configurations mono-excitées Ψ_i^a si χ_i est remplacée par χ_a , bi-excitées Ψ_{ij}^{ab} si χ_i et χ_j sont remplacées par χ_a et χ_b , tri-excitées Ψ_{ijk}^{abc} , etc.

La méthode "full CI"

La méthode *full CI* correspond à une interaction de configuration complète pour laquelle la fonction d'onde d'essai s'écrit :

$$\Psi = a_0\Psi_0 + \sum_{s>0} a_s\Psi_s, \quad (1.35)$$

où la sommation porte sur *tous* les déterminants excités possibles. Les coefficients a_s sont déterminés par la méthode variationnelle qui conduit à l'équation (Hehre *et al.* 1986) :

$$\sum_s (H_{st} - E_i \delta_{st}) a_{si} = 0 \quad t = 0, 1, 2, \dots \quad (1.36)$$

où H_{st} est un élément de la *matrice de configuration* (Hehre *et al.* 1986) :

$$H_{st} = \int \Psi_s H \Psi_t d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (1.37)$$

La méthode full CI représente le traitement de la corrélation électronique le plus complet et est uniquement limitée par l'incomplétude de la base utilisée. Aussi, lorsque la base s'approche de la complétude, *i.e.* $N \rightarrow \infty$, le résultat d'un traitement full CI tend vers la solution exacte de l'équation de Schrödinger non-relativiste. La méthode full CI satisfait au critère variationnel et à la cohérence de taille, ou *size-consistency*. Tout modèle théorique est censé remplir ces deux conditions (Hehre *et al.* 1986). Le critère de *size-consistency* signifie qu'une méthode doit fournir des résultats additifs lorsque elle est appliquée à un ensemble de molécules isolées; dans le cas contraire, la comparaison des propriétés de molécules de tailles différentes n'aura pas de sens. Autrement dit, l'incertitude sur la prédiction d'une méthode doit être approximativement proportionnelle à la taille du système considéré. Cependant, la méthode full CI n'est applicable en pratique qu'aux plus petits systèmes à cause du nombre gigantesque de configurations qu'elle implique. Par exemple, un traitement full CI de l'éthane (C_2H_6) utilisant la base 6-31G(d,p) impliquerait 2.6×10^{19} configurations; or, le plus lourd calcul full CI entrepris jusqu'à présent n'a traité que 10^8 configurations (Levine 1991).

La méthode "Limited CI"

La méthode la plus directe pour limiter le nombre de configurations est de tronquer la série (1.35) à un certain degré d'excitation. Le traitement le plus courant consiste à limiter les calculs aux configurations mono- et bi-excitées (*Configuration Interaction Singles and Doubles*, CISD). La fonction d'essai s'écrit alors (Hehre *et al.* 1986) :

$$\Psi_{\text{CISD}} = a_0 \Psi_0 + \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{virt}} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}, \quad (1.38)$$

où tous les coefficients sont variés indépendamment afin de minimiser l'énergie. Le gain en énergie par rapport au calcul Hartree-Fock provient majoritairement des bi-excitations (Hehre *et al.* 1986). Par ailleurs, afin de limiter le nombre de calcul, l'approximation *frozen-core* est généralement utilisée; dans cette approximation, les excitations des orbitales des couches internes ne sont pas incluses.

Pour une molécule possédant une dizaine d'électrons, des calculs modèles ont montré que le traitement CISD prend en compte environ 94% de l'énergie de corrélation (Levine 1991). Cependant, lorsque la taille des molécules augmente, ce pourcentage diminue rapidement et descend autour de 50% pour des molécules contenant une centaine d'électrons.

Le principal défaut du traitement CISD provient du fait qu'il ne satisfait pas au critère de size-consistency (Hehre *et al.* 1986). La théorie montre qu'après les bi-excitations, ce sont les configurations quadri-excitées qui sont les plus importantes. Pour une molécule possédant une dizaine d'électrons, les modèles ont montré que le traitement CISDTQ, incluant les quatre premiers degrés d'excitation, prend en compte plus de 99% de l'énergie de corrélation. Pour une molécule contenant une centaine d'électrons, ce pourcentage est réduit à environ 85 % (Levine 1991). Aussi, pour les systèmes usuels qui possèdent typiquement une vingtaine d'électrons, un calcul CISDTQ s'approchera raisonnablement du calcul full CI et sera approximativement *size-consistent* (Levine 1991). La lenteur de ces calculs a toutefois incité au développement de nouvelles méthodes, détaillées ci-dessous, pour traiter la corrélation électronique.

1.6.2 La méthode de perturbation Møller-Plesset

La théorie *des perturbations de Møller-Plesset* (MP) (Møller & Plesset 1934) est une approche alternative au traitement de la corrélation électronique. À la différence de l'interaction de configuration, cette approche ne consiste pas à tronquer la fonction générale (1.35) mais à la séparer en deux parties, la seconde représentant une perturbation de la première. Les modèles Møller-Plesset introduisent l'hamiltonien électronique général suivant :

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad (1.39)$$

où \hat{H}_0 est l'hamiltonien d'ordre zéro défini comme la somme des opérateurs de Fock mono-électroniques (1.28). La perturbation $\lambda \hat{V}$ est définie comme (Hehre *et al.* 1986) :

$$\lambda \hat{V} = \lambda(\hat{H} - \hat{H}_0) \quad (1.40)$$

où \hat{H} est l'hamiltonien exact non-relativiste (1.6). Ainsi, si $\lambda = 0$, $\hat{H}_\lambda = \hat{H}_0$ et si $\lambda = 1$, $\hat{H}_\lambda = \hat{H}$. Soient Ψ_λ et E_λ les fonction d'onde et énergie exactes (dans la base utilisée) de l'état fondamental du système décrit par l'hamiltonien \hat{H}_λ . D'après la théorie des perturbations, ces deux quantités peuvent être développées en puissance de λ :

$$\Psi_\lambda = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (1.41)$$

$$E_\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (1.42)$$

La valeur propre E_s correspondant au déterminant particulier Ψ_s est la somme des énergies monoélectroniques ϵ_i de chaque spin-orbitales occupées dans Ψ_s . En pratique, la méthode de Møller-Plesset est formulée en posant $\lambda = 1$ et en tronquant les séries (1.41-1.42) à divers ordres. La terminologie des différentes méthodes utilisées se réfèrent à l'ordre auquel la série est tronquée, par exemple MP2, MP3, MP4, *etc.*

Les termes dominants des développements (1.41-1.42) sont (Hehre *et al.* 1986) :

$$\Psi^{(0)} = \Psi_0 \quad (1.43)$$

$$E^{(0)} = \sum_i^{\text{occ}} \epsilon_i \quad (1.44)$$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = E_{\text{H-F}} \quad (1.45)$$

où Ψ_0 est la fonction d'onde de Hartree-Fock et ϵ_i sont les énergies monoélectroniques définies par (1.26). Ainsi, l'énergie MP au premier ordre est l'énergie Hartree-Fock. Les termes d'ordre plus élevé impliquent des éléments de matrice de l'opérateur \hat{V} . Au premier ordre, la contribution à la fonction d'onde vaut :

$$\Psi^{(1)} = \sum_{s>0} \frac{V_{s0} \Psi_s}{(E_0 - E_s)}, \quad (1.46)$$

où V_{s0} sont les éléments de matrice (Hehre *et al.* 1986) :

$$V_{s0} = \int \Psi_s \hat{V} \Psi_0 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (1.47)$$

On peut montrer que les seuls éléments de matrice V_{s0} non-nuls correspondent à des bi-excitations (Levine 1991). Ainsi, au deuxième ordre, la contribution à l'énergie s'écrit (Hehre *et al.* 1986) :

$$E^{(2)} = - \sum_s^D \frac{|V_{s0}|^2}{(E_0 - E_s)}, \quad (1.48)$$

où la sommation porte uniquement sur les bi-excitations.

Les calculs MP sont beaucoup plus rapides que les calculs d'interaction de configurations (Levine 1991); de plus, quel que soit l'ordre de troncature, ils satisfont au critère de size-consistency. Cependant, la méthode MP n'est pas variationnelle et peut conduire à une énergie inférieure à la valeur exacte. Pour les molécules à couche-fermée, un calcul MP2 utilisant une base 6-31G(d) prend en compte entre 85 et 95% de l'énergie de corrélation et améliore significativement les géométries d'équilibre (Levine 1991). Par ailleurs, l'expérience montre que dans la plupart des traitements de la corrélation électronique, l'erreur due à la troncature de la base est bien plus importante que celle due à la troncature du traitement de la corrélation (Levine 1991).

1.6.3 La méthode Coupled-Cluster

La théorie *Coupled-Cluster* (CC) a été introduite en 1958 par Coester et Kümmel pour l'étude des noyaux atomiques. Les méthodes CC ont ensuite été développées dans le cadre de calculs moléculaires par Pople *et al.*, et Bartlett *et al.*. Pour une revue de cette méthode, le lecteur pourra se référer à l'article de Bartlett (1981).

L'équation fondamentale de la théorie CC est (Bartlett 1981) :

$$\Psi = \exp^{\hat{T}} \Psi_0 \quad (1.49)$$

où Ψ est la fonction d'onde exacte (non-relativiste) de l'état électronique fondamental, Ψ_0 est la fonction d'onde Hartree-Fock de l'état fondamental représentée par un déterminant de Slater, l'opérateur $\exp^{\hat{T}}$ est défini par la série de Taylor :

$$\exp^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (1.50)$$

et l'opérateur *de cluster* \hat{T} s'écrit :

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (1.51)$$

où n est le nombre d'électrons de la molécule. Les opérateurs *d'excitation à une particule* \hat{T}_1 et *d'excitation à deux particules* \hat{T}_2 sont définis par :

$$\hat{T}_1 \Psi_0 \equiv \sum_{b=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Psi_i^a, \quad \hat{T}_2 \Psi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (1.52)$$

où Ψ_i^a est un déterminant de Slater mono-excité dont la spin-orbitale occupée χ_i est remplacée par la spin-orbitale virtuelle χ_a , et t_i^a est un coefficient déterminé par l'équation fondamentale (1.49). L'opérateur \hat{T}_1 transforme le déterminant Ψ_0 en une combinaison linéaire de déterminant mono-excités. De la même manière, Ψ_{ij}^{ab} est un déterminant de Slater dont les spin-orbitales occupées χ_i et χ_j sont remplacées par les spin-orbitales virtuelles χ_a et χ_b , respectivement.

L'opérateur $\exp^{\hat{T}}$ permet d'exprimer Ψ comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater incluant Ψ_0 et toutes les excitations électroniques possibles des spin-orbitales occupées aux virtuelles, de la même façon qu'un calcul full CI. Or, nous avons vu qu'un calcul full CI utilisant une base hypothétique infinie conduirait à la fonction d'onde exacte Ψ ; ce point justifie l'équation fondamentale de la théorie CC (Levine 1991). En fait, c'est ce mélange de déterminants qui permet aux électrons de s'éloigner les uns des autres et de prendre en compte la corrélation. Le but d'un calcul CC est donc de déterminer les coefficients $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$ en projetant l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) \Psi_0 = E \Psi_0 \quad (1.53)$$

Deux approximations inévitables résultent 1) de l'utilisation d'une base finie et de l'inévitable erreur de troncature associée et 2) de la troncature de l'opérateur (1.51). La théorie montre que la contribution la plus importante à (1.51) est l'opérateur \hat{T}_2 (Bartlett 1981). L'inclusion de ce seul opérateur définit l'approche *CC doubles* (CCD). La méthode CCD est size-consistent mais pas variationnelle. Elle nécessite de plus grands temps de calcul que la méthode CID mais améliore significativement les résultats car elle prend en compte, bien qu'approximativement, les configurations quadri-excitées (Levine 1991).

L'étape suivante consiste à inclure des opérateurs \hat{T}_i supplémentaires. On définit ainsi les méthodes *CC singles and doubles* (CCSD) et CC singles, doubles and triples (CCSDT) qui correspondent respectivement aux opérateurs de cluster $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ et $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$.

Les calculs CCSDT sont très coûteux numériquement et diverses approximations ont été développées afin de réduire les temps de calculs : CCSD(T), CCSD+T(CCSD), *etc.* (Bartlett 1981). Enfin, si la totalité de l'énergie de corrélation (dans une base donnée) peut être obtenue théoriquement par les méthodes full CI, CC sans troncature de \hat{T} et perturbation MP à un ordre infini, de nombreux calculs modèles entrepris sur des petites molécules ont montré que les meilleurs résultats étaient obtenus avec les méthodes CISDTQ et CCSDT (Levine 1991).

Chapitre 2

Les théories de capture

Sommaire

2.1	Introduction	51
2.2	Les interactions à longue-portée	52
2.3	L'approximation de capture isotrope	56
2.4	Les théories adiabatiques	59
2.5	Les effets de sélectivité	62

2.1 Introduction

Les vitesses des réactions chimiques bimoléculaires sont gouvernées par des surfaces de potentiel Born-Oppenheimer (cf. II-1.3) qui contiennent les énergies électroniques et les répulsions noyau-noyau. Les réactions sont dites *exothermiques* ou *endothermiques* selon que l'énergie des produits à 0 K est respectivement inférieure ou supérieure à celle des réactifs. La morphologie, ou *topologie*, de la surface de potentiel provient de l'attraction des réactifs à longue portée, et de la brisure des anciennes liaisons et de la formation des nouvelles. En général, deux points stationnaires caractérisent le chemin réactionnel, à savoir un minimum global correspondant au *complexe de réaction* stable et un point "selle", ou *état de transition*, situé dans le canal de sortie (cf. Fig. 2.1). La hauteur de la barrière de transition est directement reliée à l'énergie d'activation E_a intervenant dans la loi de vitesse d'Arrhénius, laquelle décrit la dépendance en température de la constante de vitesse des réactions contenant une barrière à courte-portée :

$$k(T) = A(T) \exp(-E_a/k_B T), \quad (2.1)$$

Dans cette expression, k_B est la constante de Boltzmann; le facteur pré-exponentiel $A(T)$ peut généralement être relié à la forme du potentiel à longue portée. Rappelons enfin que Arrhénius est parvenu à la forme (2.1) par analogie avec l'équation de Van't Hoff de la thermodynamique (Levine 1983).

Cependant, un certain nombre de systèmes ne possèdent pas d'énergie d'activation car les forces à longue-portée dominent les interactions chimiques (répulsives), et "effacent" la

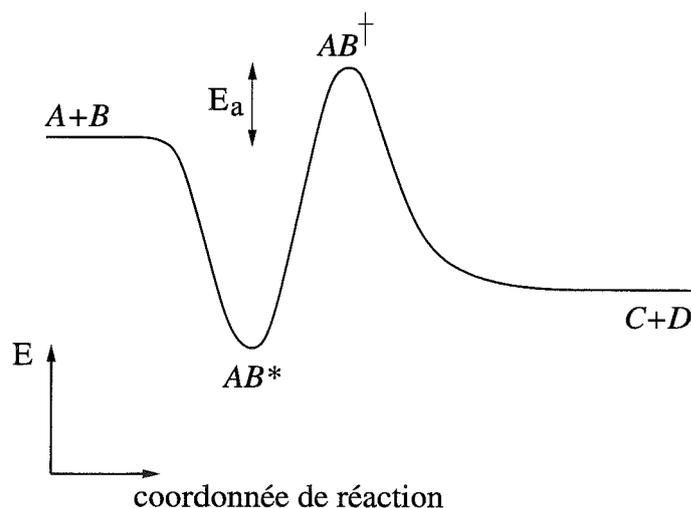


FIG. 2.1 – Coupe schématique d'une surface d'énergie potentielle pour une réaction exothermique présentant une barrière d'activation. Les réactifs A et B sont attirés à longue portée pour former un complexe AB^* avant de surmonter l'état de transition AB^\ddagger et de former les produits C et D.

barrière de transition à courte-portée. C'est en particulier le cas des réactions ion-molécule et de certains systèmes neutre-neutre (cf. I-2). Pour ces systèmes, la cinétique de réaction n'obéit pas à la loi d'Arrhénius et conduit à des constantes de vitesse importantes à basse température.

Si en principe il est possible de calculer les sections efficaces de réaction et les constantes de vitesse à l'aide de la *théorie quantique des collisions*, peu de systèmes ont été étudiés par cette technique car les équations de la dynamique ne sont pas triviales à résoudre et, de plus, nécessitent d'importants temps de calcul (Clary 1988). Une autre méthode particulièrement adaptée dans le cas des systèmes possédant un petit nombre d'atomes est l'approche dite des *trajectoires classiques*, dans laquelle les atomes se déplacent classiquement sur des surfaces de potentiel Born-Oppenheimer (cf. chapitre suivant). Néanmoins, dans la plupart des cas, ces deux techniques sont trop complexes à mettre en oeuvre; aussi, diverses approches plus simples ont été développées, basées sur les approximations *statistiques* et de *capture*.

2.2 Les interactions à longue-portée

Les surfaces d'énergie potentielle Born-Oppenheimer peuvent être obtenues rigoureusement par des calculs *ab initio* de structure électronique. Bien que des développements significatifs soient apparus dans ce domaine depuis une trentaine d'années (cf. chapitre précédent), très peu de surfaces réalistes à la fois à courte et à longue-portée ont été produites. Dans le cas des réactions rapides ($k(T) > 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), néanmoins, les constantes de vitesse peuvent théoriquement être déterminées par la partie purement attractive du potentiel à longue-portée (Clary 1990), laquelle correspond à des séparations intermoléculaires comprises approximativement entre 3 et 30 Å. Dans ce domaine, le potentiel peut être construit à partir des *moments multipolaires* (principalement dipolaire et quadripolaire), des *polarisabilités*, et des énergies d'ionisation des réactifs. Dans cette section, nous introduisons les différents types de potentiel à longue-portée régissant les interactions entre ions, atomes et molécules. Cette

information fournit la base des théories de capture. La discussion sera limitée aux interactions entre réactifs dans leur état fondamental.

2.2.1 Classification des interactions

Un potentiel intermoléculaire typique est présenté à la Fig. 2.2, avec la classification des interactions dans trois domaines principaux de séparations intermoléculaires :

- I - Domaine à courte-portée où le potentiel est fortement répulsif (interactions de Coulomb); l'échange électronique dû au recouvrement des nuages électroniques est important. Les molécules réactives perdent leur individualité.
- II - Domaine à portée intermédiaire comportant un minimum qui correspond à l'équilibre entre les forces répulsives et attractives. Les forces d'échange et le transfert de charge y sont importants.
- III - Domaine à longue portée où l'échange électronique est négligeable et où les forces intermoléculaires sont attractives.

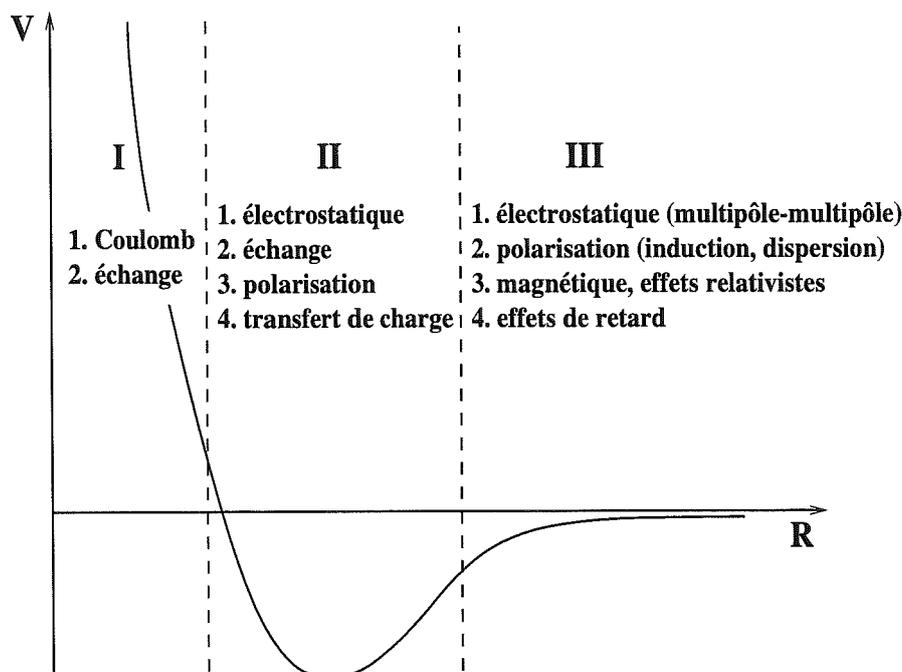


FIG. 2.2 - Classification des différents types d'interaction en fonction de la séparation intermoléculaire (voir texte). D'après (Kaplan 1986).

Remarque : Le domaine des très grandes séparations intermoléculaires ($R \gtrsim 200\text{\AA}$) est caractérisé par les *effets de retard* des interactions (Kaplan 1986). Ces effets interviennent lorsque le temps de propagation de l'interaction est du même ordre de grandeur que le temps moyen d'une transition électronique.

Contrairement aux forces à courte-portée, qui ne peuvent être estimées sans approximations, les forces à longue-portée peuvent être traitées quasi-rigoureusement (Kaplan 1986). Il est courant de séparer les contributions à longue-portée en trois catégories : 1) les interactions *électrostatiques*, 2) les interactions *d'induction* et 3) les interactions de *dispersion*. Si les deux premiers types d'interaction s'expliquent à l'aide de considérations électrostatiques simples, les forces de dispersion trouvent leur origine dans la mécanique quantique.

2.2.2 Les interactions électrostatiques

La contribution électrostatique à l'énergie de potentiel intermoléculaire résulte des interactions entre les divers moments multipolaires des molécules : la charge (C), le moment dipolaire (μ)¹, le moment quadropolaire (Q)², *etc.*

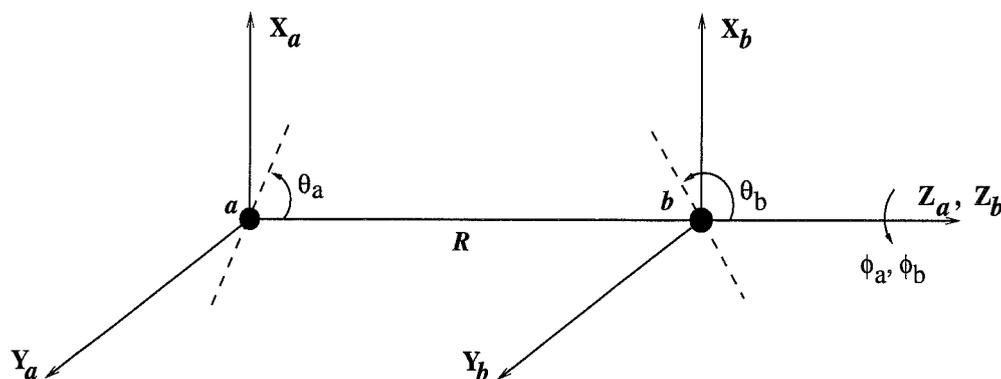


FIG. 2.3 – Paramètres géométriques décrivant l'interaction électrostatique entre deux molécules de symétrie axiale. Les points a et b représentent les centres des molécules a et b . Les lignes en pointillé indiquent l'axe du dipôle ou l'axe de symétrie du quadropôle. La distance intermoléculaire R et les angles θ_a , θ_b , ϕ_a et ϕ_b servent à définir l'orientation relative des deux molécules.

Les différentes interactions s'exerçant entre deux molécules a et b s'obtiennent par une simple application de la loi de Coulomb à la distribution de charges. À l'aide des paramètres géométriques présentés à la Fig. 2.3, on obtient pour les principaux types de potentiel (Hir-

1. Nous considérons ici des dipôles "idéaux" de dimensions infiniment petites par comparaison aux distances intermoléculaires.

2. Le moment quadropolaire d'une molécule est en réalité un tenseur du deuxième ordre à neuf composantes. Si une molécule possède une symétrie axiale, ce tenseur se réduit à une seule composante indépendante Q .

schfelder *et al.* 1954):

$$V_{C,C} = +\frac{C_a C_b}{R} \quad (2.2)$$

$$V_{C,\mu} = -\frac{C_a \mu_b}{R^2} \cos \theta_b \quad (2.3)$$

$$V_{C,Q} = +\frac{C_a Q_b}{4R^3} (3\cos^2 \theta_b - 1) \quad (2.4)$$

$$V_{\mu,\mu} = -\frac{\mu_a \mu_b}{R^3} (2\cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b)) \quad (2.5)$$

$$V_{\mu,Q} = +\frac{3\mu_a Q_b}{4R^4} (\cos \theta_a (3\cos^2 \theta_b - 1) - 2\sin \theta_a \sin \theta_b \cos \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b)) \quad (2.6)$$

$$V_{Q,Q} = +\frac{3Q_a Q_b}{16R^5} (1 - 5\cos \theta_a - 5\cos^2 \theta_b - 15\cos^2 \theta_a \cos^2 \theta_b + 2[\sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b) - 4\cos \theta_a \cos \theta_b]^2) \quad (2.7)$$

2.2.3 Les interactions d'induction

Lorsqu'une particule chargée a (par exemple un ion) interagit avec une molécule neutre, la particule chargée induit un moment dipolaire chez la molécule neutre comme illustré à la Fig. 2.4. Si la polarisabilité de la molécule b est α_b , le moment dipolaire induit vaut $C_a \alpha_b / R^2$,

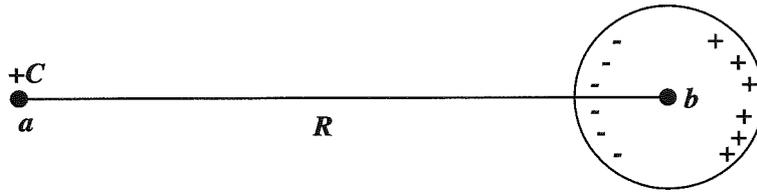


FIG. 2.4 - Illustration de l'interaction entre une charge a et le dipôle-induit d'une molécule neutre b .

et l'énergie d'interaction entre la charge et le dipôle induit s'écrit (Hirschfelder *et al.* 1954):

$$V_{C,\mu_{\text{ind.}}} = -\frac{C_a^2 \alpha_b}{2R^4} \quad (2.8)$$

De façon similaire, l'interaction entre un dipôle et un dipôle induit s'écrit (Hirschfelder *et al.* 1954):

$$V_{\mu,\mu_{\text{ind.}}} = -\frac{\mu_a^2 \alpha_b (3\cos^2 \theta_a + 1)}{2R^6} \quad (2.9)$$

Ce terme constitue une contribution importante au potentiel d'interaction entre une molécule polaire et une non-polaire. Par ailleurs, l'expression (2.9) est habituellement moyennée sur les variables angulaires afin d'obtenir la formule usuelle (Hirschfelder *et al.* 1954):

$$V_{\mu,\mu_{\text{ind.}}} = -\frac{\mu_a^2 \alpha_b}{2R^6} \quad (2.10)$$

2.2.4 Les interactions de dispersion

Lorsque deux molécules neutres non-polaires a et b interagissent, une attraction à longue portée apparaît : c'est l'énergie de *dispersion*. Cette attraction est responsable, notamment, de la condensation de l'hélium gazeux. L'énergie de dispersion n'a pas d'analogue classique et provient de la fluctuation quantique de la densité électronique (Kaplan 1986). Une interprétation classique peut être formulée ainsi : à un instant t quelconque, les électrons de la molécule a sont dans une configuration qui crée un moment dipolaire instantané (ainsi que des multipôles d'ordre supérieur). Ce dipôle instantané induit un dipôle dans la molécule b et l'interaction entre ces deux moments, moyennée sur toutes les configurations instantanées, définit l'énergie de dispersion. Dans le cas de molécules dans leur état fondamental, cette énergie est toujours négative, *i.e.* correspond à une attraction.

Dans le calcul quantique de l'énergie d'interaction entre deux molécules, les forces de dispersion apparaissent dans les termes de perturbation du deuxième ordre (London 1930). Le terme *dispersion* a été choisi par London car les termes de perturbation s'expriment en terme de forces d'oscillateur f_{ik} , de la même manière que dans les équations de dispersion de la lumière. London a obtenu la formule approximative suivante (Hirschfelder *et al.* 1954)¹ :

$$V_{\text{disp}} = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_a I_b}{I_a + I_b} \right) \frac{\alpha_a \alpha_b}{R^6} \quad (2.11)$$

où I_a et I_b sont les potentiels d'ionisation et α_a et α_b les polarisabilités des deux molécules.

Pour une discussion générale des forces de dispersion, le lecteur peut se référer au chapitre 13 de l'excellent ouvrage de Hirschfelder *et al.* (1954).

2.3 L'approximation de capture isotrope

Dans le cas de réactions ne possédant pas de barrière d'activation, il paraît judicieux d'appliquer une théorie basée uniquement sur un processus de capture à longue-portée, c'est-à-dire de négliger l'influence des interactions chimiques. L'approche la plus simple consiste à considérer les molécules comme des particules sans structure pour lesquelles le potentiel d'interaction est *isotrope*. Cette approximation revient à ignorer l'orientation relative des molécules. Dans cette approche, le potentiel à longue portée possède un terme multipolaire dominant en $-C/R^n$, où C est une constante et R est la distance entre les centres de masse des molécules.

2.3.1 En mécanique classique

En mécanique classique, le potentiel *effectif* contenant le terme centrifuge s'écrit (Levine & Bernstein 1987) :

$$V_{\text{eff}}(R) = \frac{b^2 E}{R^2} - \frac{C}{R^n}, \quad (2.12)$$

1. Ce résultat n'est exact que dans le cas de molécules à symétrie sphérique.

où b est le paramètre d'impact de l'interaction¹ et E est l'énergie de collision. L'approximation de capture classique consiste à supposer que la réaction a lieu avec une probabilité égale à 1 si V_{eff} est inférieur à E , c'est-à-dire si l'énergie de collision est suffisante pour surmonter la barrière effective, et avec la probabilité 0 sinon. Un potentiel effectif schématisé est présenté à la Fig. 2.5, dans le cas d'une réaction sans barrière d'activation.

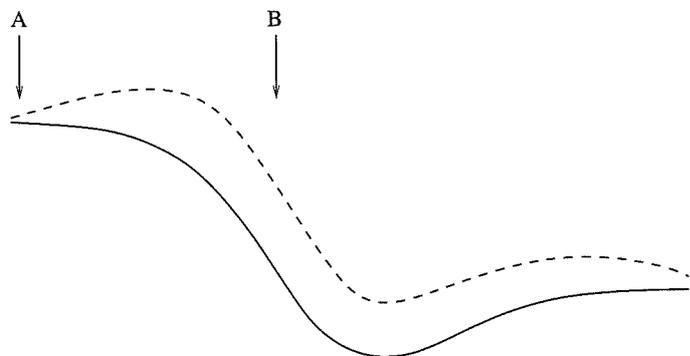


FIG. 2.5 – Potentiel d'interaction (trait plein) et potentiel effectif contenant le terme centrifuge (trait pointillé) pour une réaction rapide. Les points A et B indiquent la région qui détermine le taux de capture. D'après Clary (1990).

L'approximation de capture revient donc à supposer qu'une fois que les molécules ont franchi la barrière effective, elles "spiralent" l'une vers l'autre et la réaction a toujours lieu. Autrement dit, le taux de réaction est supposé égal au taux de capture. En conséquence, les théories de capture ne s'appliquent qu'aux réactions exothermiques ne présentant pas de barrières secondaires. En fait, plus une réaction est exothermique et moins la présence d'une barrière secondaire est probable (Clary 1988).

On définit la section efficace de réaction comme (Levine & Bernstein 1987) :

$$\sigma = \pi b_{\text{max}}^2(E, C), \quad (2.13)$$

où b_{max} est la valeur maximale du paramètre d'impact pour laquelle V_{eff} est inférieur à E . On montre en Annexe B que cette approche conduit à un taux de réaction proportionnel à $T^{1/2-2/n}$. Ainsi, n doit être inférieur à 4 pour que le taux de réaction présente une dépendance inverse en température. Ce sont donc les réactions ion-dipôle, dont le potentiel varie en $-R^{-2}$, qui possèdent la plus forte dépendance en température. À la Tab. 2.1, nous présentons la dépendance en température des taux de réaction associés aux principaux potentiels d'interaction à longue portée.

2.3.2 En mécanique quantique

Il est possible de développer une approche similaire dans le cadre de la mécanique quantique. Dans ce cas, à la place de b et E , la collision est définie par le nombre quantique de moment angulaire orbital l et par la masse réduite de collision μ . Le potentiel effectif contenant le terme centrifuge devient :

$$V_{\text{eff}}(R) = \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} - \frac{C}{R^n} \quad (2.14)$$

1. Le paramètre d'impact est la distance de plus proche approche des deux molécules en l'absence d'interaction.

TAB. 2.1 – Dépendances en température des taux de réaction pour les principales interactions à longue portée, à partir de l'approximation de capture isotrope.

Interaction	$-R^{-n}$	Taux de réaction $k(T) \propto T^{1/2-2/n}$
charge-dipôle induit	$-R^{-4}$	T^0
charge-dipôle	$-R^{-2}$	$T^{-1/2}$
charge-quadrupôle	$-R^{-3}$	$T^{-1/6}$
dipôle-dipôle	$-R^{-3}$	$T^{-1/6}$
dipôle-quadrupôle	$-R^{-4}$	T^0
dispersion	$-R^{-6}$	$T^{1/6}$

et la section efficace de capture s'écrit (Clary 1990) :

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) P_l(E) \quad (2.15)$$

où $k = (2\mu E)^{1/2}$ et où $P_l(E)$ est la probabilité de traverser la barrière centrifuge. Si l'on fait maintenant l'hypothèse que la probabilité de réaction vaut 1 si V_{eff} est inférieur à l'énergie de collision et 0 sinon, alors la section efficace devient :

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} (l_{\text{max}} + 1)^2 \quad (2.16)$$

où l_{max} est la valeur maximale du moment angulaire pour laquelle V_{eff} est inférieur à E . En identifiant $(l_{\text{max}} + 1)$ à kb_{max} , on obtient une expression du taux de réaction identique à la formule classique (Clary 1990).

2.3.3 Prédiction analytiques simples

L'approche simpliste présentée ci-dessus a connu son plus grand succès dans le cas des réactions entre ions et molécules neutre non polaires. Pour ce type de réactions, le potentiel à longue portée ion-dipôle induit s'écrit (cf. 2.2.3) :

$$V(R) = -\frac{\alpha_d q^2}{2R^4} \quad (2.17)$$

où α_d est la polarisabilité de la molécule neutre et q la charge de l'ion. Ce potentiel conduit au taux de réaction de *Langevin*¹ :

$$k = 2\pi q (\alpha_d / \mu)^{1/2} \quad (2.18)$$

L'approximation de capture prédit donc un taux de réaction indépendant de la température. Des valeurs numériques typiques conduisent à des valeurs de l'ordre de $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. De nombreuses expériences couvrant un large domaine de températures ($8 < T \lesssim 1000 \text{ K}$) ont

1. Les Eqs. (2.18) et (2.20) s'obtiennent en appliquant directement l'équation B.12 de l'Annexe B.

confirmé la prédiction de Langevin pour la majorité des réactions ion-molécule non polaire, suggérant ainsi que ces réactions ne possèdent généralement pas de barrières à courte portée (Clary 1990).

Dans le cas de réactifs neutres, l'interaction de dispersion (cf. 2.2.4) représente un potentiel isotrope analogue au précédent :

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6} \quad (2.19)$$

Ce potentiel conduit au taux de réaction :

$$k(T) = 8.56 \frac{C_6^{1/3}}{\mu^{-1/2}} (k_B T)^{1/6} \quad (2.20)$$

Cette équation prédit donc une dépendance du taux de réaction en $T^{1/6}$. Des valeurs numériques typiques conduisent à des valeurs de l'ordre de $10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

2.4 Les théories adiabatiques

L'approche présentée ci-dessus peut être étendue au cas de potentiels non-isotropes. Un certain nombre de théories prenant en compte les degrés de liberté angulaire des réactifs ont ainsi été développées dans le cadre de diverses approximations. Afin de simplifier au mieux les notations, nous allons considérer le cas d'une réaction atome-diatome représentée symboliquement par :



2.4.1 L'approximation IOSA

L'approximation soudaine d'ordre-infini, ou infinite-order sudden approximation (IOSA), conduit à des formules particulièrement simple des taux de réaction dans le cas de potentiels anisotropes. Cette théorie suppose que les sections efficaces peuvent être calculées pour des orientations fixes des réactifs; le taux de réaction est ensuite obtenu en moyennant sur toutes les orientations possibles. La Tab. 2.2 présente les prédictions analytiques de cette théorie pour

Tab. 2.2 – Taux de réaction pour les principales interactions anisotropes à longue portée, à partir de la théorie IOSA.

Interaction	Taux de réaction $k(T)$
charge-dipôle	$0.25\mu_D(8\pi/\mu)^{1/2}(k_B T)^{-1/2}$
dipôle-dipôle	$1.766(\pi/\mu)^{1/2}(\mu_1\mu_2)^{2/3}(k_B T)^{-1/6}$
dipôle-quadrupôle	$0.86\pi(\mu_1Q_2/\mu)^{1/2}$

les principales interactions anisotropes à longue portée. Ces formules sont particulièrement

utiles pour prédire la dépendance en température des taux de réaction à partir de l'interaction dominante considérée. Des théories plus précises (cf. ci-après) ont montré que la théorie IOSA est assez précise dans le cas des interactions atome-diatome (Beghin *et al.* 1995), dipôle-dipôle (Stoecklin *et al.* 1991) mais qu'elle reste peu adaptée lorsque l'interaction est très anisotrope, par exemple dans le cas d'une interaction charge-dipôle (Clary 1985). De façon générale, la théorie IOSA est appropriée lorsque la rotation des molécules n'a pas d'influence sur la probabilité de réaction.

2.4.2 L'approximation adiabatique rotationnelle

Considérons un système ion-dipôle. Le potentiel à longue-portée s'écrit (cf. 2.2.2) :

$$V(R, \theta) = -\frac{q\mu_D \cos\theta}{R^2} \quad (2.22)$$

L'hamiltonien quantique contient le terme suivant (Clary 1985) :

$$H_r = B\mathbf{j}^2 + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} + V(R, \theta), \quad (2.23)$$

où B est la constante de rotation du diatome, \mathbf{l} l'opérateur quantique associé au mouvement relatif orbital et \mathbf{j} l'opérateur associé à la rotation du diatome. La vibration du diatome est négligée en première approximation; en fait, pour la plupart des réactions rapides, l'état vibrationnel des molécules peut être ignoré car le potentiel à longue-portée est en général peu sensible aux coordonnées vibrationnelles (Clary 1990).

Pour des valeurs du moment angulaire total $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \mathbf{l}$ et de R fixés, H_r peut être diagonalisé dans une base adaptée; si l'espèce chargée est un ion atomique, une telle base est constituée d'harmoniques sphériques pour la rotation de la molécule (moment angulaire j) et de matrices de rotation pour le mouvement relatif (moment angulaire l) (Clary 1990). La diagonalisation des matrices associées conduit à un ensemble de courbes de potentiel *adiabatique rotationnel* $\epsilon_{jl}^J(R)$ associées à l'état quantique asymptotique (j, l) ¹. Lorsque R tend vers l'infini, l'énergie de chacune de ces courbes converge donc vers l'énergie d'un état rotationnel j particulier.

Un exemple de courbes de potentiel adiabatique rotationnel est présenté à la Fig. 2.6 dans le cas de la réaction ion-dipôle $\text{C}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{CCl}^+ + \text{H}$. On remarque que les courbes sont largement séparées dans la région des maxima; cet effet provient de l'anisotropie du potentiel (2.22). L'approximation adiabatique rotationnelle revient à supposer que la probabilité de réaction pour chaque état initial (j, l) est simplement déterminer en calculant la probabilité de réaction associée à chaque courbe individuelle $\epsilon_{jl}^J(R)$ (Clary 1990). Autrement dit, les transitions non-adiabatiques entre les différents potentiels $\epsilon_{jl}^J(R)$ sont supposées interdites. Il convient donc d'appliquer l'approximation de capture classique à chacune des courbes adiabatiques, c'est-à-dire à supposer que la probabilité de réaction vaut 1 si l'énergie de collision est supérieure à la barrière de potentiel effective pour chaque $\epsilon_{jl}^J(R)$, et 0 sinon. Enfin, une approximation supplémentaire dite "approximation soudaine centrifuge" (Centrifugal

1. j et l ne sont des bons nombres quantiques que lorsque R tend vers l'infini.

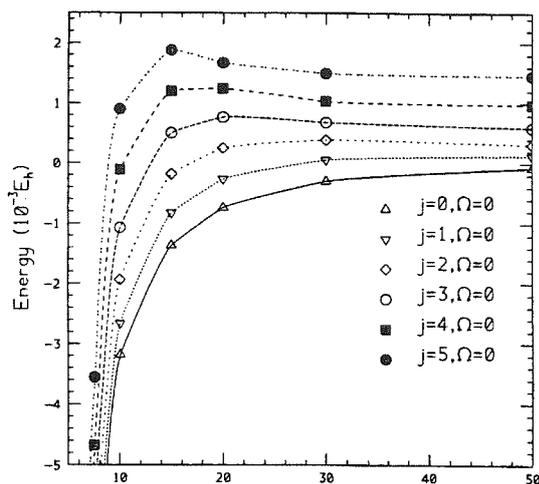


FIG. 2.6 – Courbes de potentiel adiabatique rotationnel $\epsilon_{j_l}^J(R)$ pour la réaction $C^+ + HCl$ avec $J = 0$. D'après Clary (1990).

Sudden Approximation) permet de négliger le couplage entre les moments angulaires \mathbf{j} et \mathbf{J} et d'obtenir ainsi les courbes adiabatiques de $J > 0$ à partir de celles à $J = 0$ en ajoutant simplement le terme centrifuge $J(J + 1)/2\mu R^2$ (Clary 1984). Cette dernière approximation permet de grandement simplifier les calculs (Clary 1990).

On obtient ainsi une section efficace de capture *adiabatique* pour chaque valeur initiale de j et E :

$$\sigma(j, E) = \frac{\pi}{k_j^2 (2j + 1)} \sum_{\Omega} [J_{\max}(E, j, \Omega) + 1]^2, \quad (2.24)$$

où J_{\max} est la valeur du moment angulaire total au-delà de laquelle la probabilité de réaction vaut 0 et Ω est la projection de \mathbf{j} sur l'axe \mathbf{R} . Cette approche, qui combine capture adiabatique rotationnelle et approximation soudaine centrifuge est dénommée ACCSA (Adiabatic Capture Centrifugal Sudden Approximation) et a été développée par Clary *et al.* (Clary 1984). Elle a été largement testée par comparaison avec des calculs quantiques détaillés et s'est avérée extrêmement précise, même aux plus basses énergies de collision (Clary 1990). À la différence d'un calcul quantique global qui nécessite l'utilisation de super-calculateurs, un calcul ACCSA peut être conduit sur un ordinateur ordinaire.

Il est à noter également que dans le cas d'une réaction faisant intervenir deux molécules de moment d'inertie très différents, la méthode IOSA peut être appliquée à l'une (celle possédant le moment plus grand), et la méthode ACCSA à l'autre. Cette méthode, dénommée ACPCSA (pour Adiabatic Capture Partial Centrifugal Sudden Approximation), a notamment été appliquée dans le cas des réactions $CN + O_2$ (Stoecklin *et al.* 1991) et $CN + NH_3$ (Stoecklin & Clary 1995).

Enfin, dans la limite des très basses températures ($T < 10$ K), seuls les états rotationnels les plus bas sont peuplés, et les barrières centrifuges se situent à de très grandes séparations intermoléculaires. À ces distances, le potentiel d'interaction est de l'ordre de grandeur de l'écart entre les niveaux rotationnels et il devient possible de calculer les courbes de potentiel adiabatique rotationnel analytiquement, en utilisant la théorie des perturbations. Cette approche, appelée Rotationally adiabatic perturbation theory (RAPT) a été développée par

Clary *et al.* (Stoecklin *et al.* 1991). Elle a été récemment appliquée aux systèmes atome-molécule linéaire par Reignier & Stoecklin (1999), afin de comparer la sélectivité spin-orbite (cf. ci-dessous) de différents états électroniques. La mesure de taux de réaction en-dessous 10 K reste un challenge expérimental particulièrement important.

2.4.3 L'approximation adiabatique statistique

De nombreuses variantes à la théorie de capture adiabatique rotationnelle ont été développées, en particulier dans le cas des réactions ion-molécule. Les plus remarquables sont les suivantes : la méthode des états rotationnel perturbés (Sakimoto 1981), la méthode des invariants adiabatiques (Morgan & Bates 1987) et l'approche adiabatique statistique (Troë 1987). Malgré les différences d'approche entre ces méthodes, les taux de réaction calculés sont dans la majorité des cas en excellent accord (Clary 1990).

Dans le cas de l'approche adiabatique statistique de Troë (Statistical Adiabatic Channel Model, SACM), les courbes de potentiel adiabatiques $\epsilon_{j\Omega}^J(R)$ sont utilisées pour définir directement le taux de réaction, *via* la théorie de *l'état de transition*. Rappelons que cette méthode *statistique* est basée sur la définition de Wigner de l'état de transition (Murrell & Bosanac 1989) : *l'état de transition représente une section S de la surface d'énergie potentielle telle que toute trajectoire classique issue de l'espace des réactifs et qui traverse S évolue vers l'espace des produits*. Le taux de réaction SACM s'écrit (Troë 1987) :

$$k_{j,\Omega}(T) = \frac{k_B T}{2\pi} \left(\frac{2\pi}{\mu k_B T} \right)^{3/2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left(-\frac{\epsilon_{j\Omega}^{J*}}{k_B T} \right) \quad (2.25)$$

où $\epsilon_{j\Omega}^{J*}$ correspond au maximum du potentiel adiabatique considérée. Ramillon & McCarroll (1994) ont montré que cette approche et la méthode ACCSA de Clary sont en fait strictement équivalentes.

2.5 Les effets de sélectivité

2.5.1 La sélectivité électronique

Dans ce qui précède, nous avons considéré implicitement qu'une seule surface d'énergie potentielle permet de décrire une réaction chimique. Or, pour de nombreux systèmes, plusieurs surfaces possibles émanent de l'état quantique des réactifs. Par exemple, dans le cas de la réaction



la dégénérescence électronique totale des réactifs est deux pour CN (doublet de spin) et trois pour O₂ (triplet de spin); il y a donc six différents états électroniques asymptotiques aux réactifs. La surface fondamentale du complexe réactif NCOO correspondant à un état doublet (Sims & Smith 1988a), seule une collision sur trois (2/6) prendra place sur cette surface. Par

conséquent, si la réaction a lieu uniquement sur la surface fondamentale, c'est-à-dire si les surfaces associées aux états excités présentent de hautes barrières à la formation des produits, alors le taux de réaction doit être multiplié par un facteur de dégénérescence "électronique" f , qui dans ce cas vaut $1/3$. En fait, seul un examen *ab initio* détaillé peut déterminer quelles surfaces sont effectivement attractives; de tels calculs sont particulièrement difficiles à mettre en oeuvre et très peu de systèmes ont pu être examinés en détail (Clary 1990).

Dans le cas des réactions exothermiques sans barrières secondaires, le taux de réaction exact k est donc "borné" par la relation :

$$fk_c < k < k_c, \quad (2.27)$$

où k_c est le taux de capture calculé à partir de la surface fondamentale. En effet, le taux de capture est nécessairement une borne supérieure à la valeur exacte puisque rien de ce qui est omis dans l'approximation de capture ne peut accroître la réactivité, excepté l'effet tunnel à travers la barrière centrifuge et la sous-estimation des termes à longue-portée. Clary a montré que l'effet tunnel n'est significatif qu'à très basse température, *i.e.* $T < 1$ K (Clary 1990). Les termes à longue-portée sont généralement bien estimés à partir des valeurs expérimentales des multipôles, des polarisabilités, *etc.*; les forces de dispersion, particulièrement importantes dans le cas des systèmes neutres, peuvent néanmoins être sous-estimés dans le cas des réactions radicalaires (cf. III-1). Si les transitions non-adiabatiques entre les différentes surfaces sont interdites, le taux de réaction sera égal à fk_c . Si, toutefois, les transitions non-adiabatiques entre les surfaces répulsives et les surfaces attractives ont lieu avec la probabilité 1, le taux de réaction sera égal à k_c . En fait, la relation (2.27) a été validée expérimentalement pour de nombreuses réactions impliquant les ions C^+ et N^+ (Clary 1990).

2.5.2 La sélectivité rotationnelle

Une prédiction majeure issue des traitements de capture relie la probabilité de capture à l'état quantique rotationnel j du diatome. La théorie adiabatique rotationnelle prédit une forte décroissance des taux sélectionnés en rotation k_j lorsque j augmente pour une température fixée (Clary 1984). Cet effet est illustré à la Fig. 2.7, dans le cas de la réaction $N^+ + NH_3$ pour laquelle le potentiel est décrit par la somme des termes ion-dipôle et ion-dipôle induit.

On remarque que le taux de réaction $k(T)$, obtenu en moyennant les k_j par la distribution de Boltzmann, présente la plus forte dépendance en température. Ceci provient du fait qu'à haute température la moyenne de Boltzmann accorde plus de poids aux grands j et, d'autre part, que k_j décroît lorsque j augmente. Ainsi, la dépendance en température de k est intimement liée à la dépendance de k_j en j . Physiquement, la décroissance de k_j avec j provient du fait que les forces ion-dipôle tendent à orienter la réaction vers une géométrie collinéaire : l'alignement de l'ion et du dipôle. Or, le mouvement rotationnel de la molécule s'opposant à cette orientation, plus la molécule tourne vite et moins la réaction aura lieu facilement (Clary 1990).

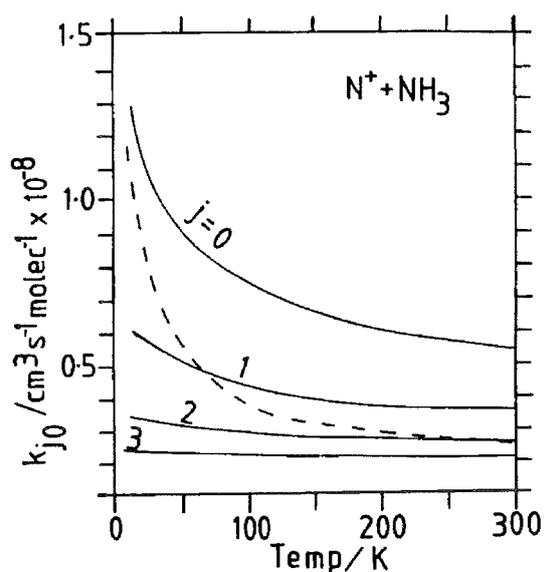


FIG. 2.7 - Constantes de vitesse sélectionnées en rotation, k_j , pour la réaction ion-dipôle $N^+ + NH_3$. La ligne en pointillé représente la constante de vitesse $k(T)$ moyennée en j . D'après Clary (1990).

2.5.3 La sélectivité spin-orbite

Du point de vue théorique, les réactions radical-radical présentent une difficulté importante liée au fait que si les réactifs possèdent des moments orbitaux angulaires électroniques non-nuls, les effets de couplage spin-orbite peuvent jouer un rôle important dans la dépendance en température des taux de réaction (Clary 1990).

Clary & Werner (1984) ont examiné la réaction $O(^3P_{2,1,0}) + OH(^2\Pi) \rightarrow H(^2S) + O_2(^3\Sigma)$, mesurée expérimentalement entre 250 et 500 K (Smith 1988). Leurs résultats, basés sur la théorie ACCSA, ont montré un bon accord avec l'expérience, rendant compte de la dépendance inverse en température du taux de réaction (cf. Fig. 2.8). Selon ces calculs, cette dépendance est le résultat de deux effets : 1) la dépendance des k_j en j et 2) la dépendance en température de la fonction de partition de structure fine du système. Ce second effet est lié à l'hypothèse que seule la surface de plus basse énergie est *réactive*, et que les transitions non-adiabatiques entre les différents niveaux spin-orbite sont interdites.

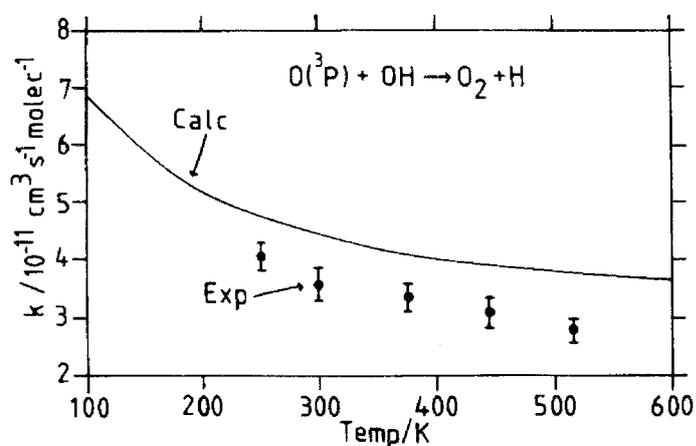


FIG. 2.8 - Taux de réaction $O+OH$ théoriques et expérimentaux en fonction de la température. D'après Clary & Werner (1984).

Graff & Wagner (1990) ont examiné en détail ce dernier point et ont confirmé l'hypothèse de Clary & Werner (1984). Leurs résultats indiquent par ailleurs que la réactivité à basse température est largement déterminée par la valeur du moment quadrupolaire associé au plus bas état spin-orbite de l'atome considéré. Pour l'oxygène, le niveau spin-orbite de plus basse énergie, $O(^3P_2)$, possède le plus fort moment quadrupolaire et donc la plus forte réactivité. Lorsque la température augmente, les niveaux spin-orbite excités moins réactifs se peuplent, et la réactivité diminue. Cet effet de *sélectivité spin-orbite* est ainsi tout à fait similaire à l'effet de sélectivité rotationnelle évoqué précédemment.

Dans le cas des atomes de carbone, étant donné que le niveau spin-orbite de plus basse énergie, $C(^3P_0)$, correspond à un moment quadrupolaire nul, Graff (1989) avait émis l'hypothèse que les réactions interstellaires impliquant $C(^3P)$ devaient être plus lentes que celles impliquant $O(^3P)$. Ce point a été contredit par une étude expérimentale et théorique de Clary *et al.* (1994) qui a montré que les taux de réaction $C(^3P)$ -molécule organique sont importants, car dominés par les forces de dispersion plutôt que par les forces multipolaires.

Dans le cas des systèmes faisant intervenir des radicaux de moment orbital angulaire électronique non-nul, l'hypothèse usuelle consiste donc à admettre que seule la surface électronique de plus basse énergie est réactive (voir, par exemple, Reignier *et al.* (1998)). Dans cette approximation, la constante de vitesse $k_0(T)$ doit être multiplié par la probabilité $p(T)$ d'initier la réaction sur cette unique surface :

$$k(T) = p(T)k_0(T) = \frac{g^*}{\sum_i g_i \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{k_B T}\right)} k_0(T), \quad (2.28)$$

où g_i et ϵ_i sont respectivement la dégénérescence électronique et l'énergie des niveaux de structure-fine des réactifs; g^* est la dégénérescence de la surface réactive. En fait, très peu d'études ont examiné en détail les effets de structure-fine à courte-portée. Il serait nécessaire de vérifier sur quelques réactions représentatives que les différents états spin-orbite restent effectivement séparés dans le domaine des interactions chimiques. Ce point implique de mettre en oeuvre des techniques de chimie quantique *ab initio* spécifiques.

Chapitre 3

Trajectoires classiques et méthode Monte-Carlo

Sommaire

3.1	Introduction	67
3.2	Les équations du mouvement	68
3.3	La méthode Monte-Carlo	69
3.4	La sélection des conditions initiales	70
3.5	Analyse des résultats	74

3.1 Introduction

Lorsque la partie cruciale du potentiel inter-moléculaire ne se situe pas à longue-portée mais à portée intermédiaire, voire à courte-portée, les théories de capture cessent d'être adaptées et la détermination du taux de réaction nécessite de prendre en compte la globalité du potentiel, c'est-à-dire des réactifs jusqu'aux produits. La résolution numérique des équations classiques du mouvement des atomes représente alors le chemin le plus direct pour relier la surface d'énergie potentielle globale à la dynamique de la collision.

L'approche des *trajectoires classiques* a été introduite en 1936 par Hirschfelder pour étudier la réaction d'échange $H+D_2$ (Hirschfelder *et al.* 1936). Ce type d'étude permet de simuler l'essentiel des caractéristiques *non-quantiques* d'une réaction. En effet, excepté à très basse température où les caractéristiques quantiques deviennent importantes, la mécanique classique est en général bien adaptée à la description du mouvement relatif des molécules¹. Par ailleurs, et contrairement à l'approche quantique, la mécanique classique fournit une visualisation simple et intuitive de la dynamique.

1. Dans un système moléculaire, la longueur d'onde de de Broglie des particules est en général beaucoup plus courte que la portée des interactions (Murrell & Bosanac 1989).

3.2 Les équations du mouvement

3.2.1 Les équations de Hamilton

En mécanique classique, l'état d'un système est décrit par l'ensemble des coordonnées généralisées, q_i , et des moments conjugués, p_i , des particules. La variation temporelle des variables $q_i(t)$ et $p_i(t)$ peut être tracé comme une courbe dans l'espace des phases (q, p) ; cette courbe est appelé *trajectoire*. Si le système est isolé, son énergie et son moment angulaire total sont conservés et les variables évoluent suivant les équations de la mécanique classique des systèmes conservatifs. Ces équations sont habituellement exprimé sous la forme des *équations de Hamilton*:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3.1)$$

où H est l'hamiltonien classique représentant la fonctionnelle de l'énergie totale en fonction des variables q_i et p_i . Par exemple, pour une particule de masse m et de moment p se déplaçant dans un potentiel à une dimension $V(q)$, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(q), \quad (3.2)$$

et les équations de Hamilton deviennent simplement:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{p}{m}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{dV(q)}{dq} \quad (3.3)$$

3.2.2 Intégration des équations de Hamilton

Les méthodes standards pour intégrer les équations de Hamilton sont basées sur le développement de Taylor de chaque variable :

$$\begin{aligned} q_i(t + \delta t) &= q_i(t) + q'_i(t)\delta t + \frac{1}{2}q''_i(t)\delta t^2 \\ p_i(t + \delta t) &= p_i(t) + p'_i(t)\delta t + \frac{1}{2}p''_i(t)\delta t^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

La plus haute dérivée retenue dans le développement définit l'ordre de la méthode. La solution du premier ordre est triviale :

$$\begin{aligned} q_i(t + \delta t) &= q_i(t) + \frac{\partial H}{\partial p_i} \delta t \\ p_i(t + \delta t) &= p_i(t) - \frac{\partial H}{\partial q_i} \delta t \end{aligned} \quad (3.5)$$

Pour les ordres plus élevés, divers algorithmes peuvent être utilisés, tels que la méthode de Runge-Kutta, la méthode d'extrapolation de Bulirsch et Stoer (Bulirsch & Stoer 1966), *etc.* Il est clair que le coût numérique nécessaire à l'intégration des équations de Hamilton croît avec deux facteurs : 1) le nombre de variables (q_i, p_i) et 2) la vitesse de variation de ces variables. Bien que le choix du système de coordonnées ne soit pas aussi crucial en mécanique

classique qu'en mécanique quantique, ce coût peut être réduit en sélectionnant un jeu de variables (q_i, p_i) approprié au problème considéré (Mayne 1998). Néanmoins, le changement de variables en mécanique classique n'est pas trivial car les équations de Hamilton ne restent vraies que si q_i et p_i restent des variables *canoniques* (cf. III-3.3). En règle générale, pour un problème suffisamment simple, l'intégration d'une trajectoire nécessite quelques secondes de temps CPU sur un ordinateur du type station IBM RS6000.

La dynamique classique d'un système constitué de n atomes est caractérisée par des trajectoires dans un espace à $6n$ dimensions ($3n$ pour les coordonnées et $3n$ pour les moments conjugués). Le mouvement du centre-de-masse étant une constante du mouvement (en l'absence de forces extérieures), si l'on se place dans un repère dont l'origine est le centre-de-masse, le nombre de variable est réduit à $6n-6$. Ainsi, dans le cas particulier de la collision entre un atome et une molécule diatomique, la transformation de dix-huit à douze variables est simple, et conduit à une considérable réduction du temps de calcul (Murrell & Bosanac 1989). Toutefois, dans le cas des systèmes possédant plus de trois atomes, la transformation pour passer dans le repère du centre-de-masse conduit à des équations compliquées et l'on préfère généralement conserver les $6n$ équations. D'autres transformations peuvent permettre, en principe, de réduire davantage le nombre des équations de Hamilton. En particulier, les trois composantes du moment angulaire total étant des constantes du mouvement, un système triatomique peut se réduire théoriquement à 9 variables. Cette transformation n'est néanmoins pas triviale et n'est que rarement envisageable. Aussi, la conservation du moment angulaire, comme celle de l'énergie totale, sert en général de critère pour évaluer la précision de la méthode d'intégration utilisée.

Enfin, une caractéristique des équations du mouvement des atomes provient de leur degré de "raideur" (*stiffness* en anglais). Ce terme signifie que certaines coordonnées présentent des variations temporelles beaucoup plus courtes que d'autres; cette propriété peut conduire à une importante propagation des erreurs numériques. Aussi, les méthodes d'intégration sont habituellement choisies en fonction de leur adaptabilité au caractère "stiff" des équations du mouvement.

3.3 La méthode Monte-Carlo

Dans cette section, nous examinons en détail la méthode des trajectoires classiques dans le cas d'une réaction d'échange entre un atome et une molécule diatomique, représentée symboliquement par l'équation :



Il est clair que cette approche est généralisable à n'importe quel type de systèmes à condition que le nombre de variables dynamiques ne soit pas trop important. En fait, au-delà de quatre atomes, il devient difficile de prendre en compte tous les degrés de liberté.

La méthode des trajectoires classiques consiste à examiner un ensemble de trajectoires, chacune avec différentes conditions initiales, et à analyser les résultats à l'aide de méthodes

statistiques. On appelle cette procédure *méthode Monte-Carlo des trajectoires classiques*, *Classical Trajectory Monte Carlo (CTMC) method*. La méthode Monte-Carlo est généralement utilisée dans le calcul d'intégrales à grand nombre de dimensions. En effet, cette méthode est d'autant mieux adaptée que le nombre de dimensions augmente car l'erreur dépend du nombre de points *échantillonnés* et non du nombre de dimensions (Hammond *et al.* 1994). Par ailleurs, la méthode Monte-Carlo est particulièrement simple à programmer numériquement.

Dans l'étude de systèmes moléculaires, le nombre de trajectoires à examiner dépend du problème considéré et de la précision souhaitée. Si parmi un ensemble de N trajectoires échantillonnées, seulement N_r ($N_r \leq N$) conduisent à l'événement considéré (échange de deux atomes, excitation rotationnelle, *etc.*), la probabilité de *réalisation* de cet événement est simplement :

$$P_r = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r}{N} \cong \frac{N_r}{N} \quad (3.7)$$

Si le nombre de trajectoires est suffisamment grand, l'erreur commise, ou *déviatiion standard*, s'écrit approximativement (Hammond *et al.* 1994) :

$$\epsilon = \left(\frac{N - N_r}{NN_r} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

Par conséquent, si N_r représente une fraction significative de N , alors $\epsilon \propto 1/N^{1/2}$; ainsi, pour améliorer la précision d'un résultat d'un facteur dix, le nombre de trajectoires doit être multiplié par un facteur cent. Si N_r ne représente qu'une faible fraction de N , alors $\epsilon \propto 1/N_r^{1/2}$; ainsi, plus l'événement considéré est improbable, plus le nombre de trajectoires à examiner est important. Cette point constitue l'inconvénient majeur de la méthode Monte-Carlo.

3.4 La sélection des conditions initiales

Dans le cas d'une réaction A+BC, si l'on se place dans le référentiel du centre-de-masse, douze conditions initiales doivent être spécifiées. Certaines de ces conditions sont déterminées par l'état initial des réactifs, certaines sont arbitraires (*i.e.* dépendent du choix des coordonnées) et d'autres sont choisies aléatoirement afin de simuler toutes les configurations de collisions possibles.

3.4.1 L'approximation quasi-classique

Dans la majorité des études, l'approche *quasi-classique* est utilisée; cette approximation consiste à restreindre les énergies initiales des réactifs à celles correspondant aux états quantiques de rotation-vibration, *via* le principe de correspondance. On parle alors de *trajectoires quasi-classiques*. Par exemple, dans le cas d'une réaction atome-diatome, les nombres quantiques v et j , associés respectivement aux états de vibration et de rotation de la molécule, déterminent deux des douzes conditions initiales.

À courte et moyenne-portée, un potentiel diatomique est correctement décrit par une fonction de Morse (Morse 1929) :

$$V(r) = D(1 - \exp -a(r - r_e))^2, \quad (3.9)$$

où D est l'énergie de dissociation de la molécule, r_e la distance d'équilibre entre les noyaux et a une constante. Si l'on tient compte des effets centrifuges, l'énergie de ro-vibration quantique s'écrit (Townes & Schawlow 1975) :

$$\frac{E_{vj}}{h} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - x_e\omega_e(v + \frac{1}{2})^2 + B_e j(j+1) - D_e j^2(j+1)^2 - \alpha_e(v + \frac{1}{2})j(j+1) \quad (3.10)$$

où ω_e est la fréquence de vibration fondamentale, $x_e\omega_e$ la constante d'anharmonicité, B_e la constante de rotation, D_e représente le terme d'étirement centrifuge du premier ordre et α_e est une constante d'interaction rotation-vibration. En première approximation, lorsque v et j sont petits, cette énergie se réduit aux termes de vibration harmonique et de rotation rigide :

$$\frac{E_{vj}}{h} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) + B_e j(j+1) \quad (3.11)$$

L'approximation quasi-classique revient donc à résoudre l'équation suivante :

$$\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} + V(r) = E_{vj} \quad (3.12)$$

où μ est la masse réduite du diatome.

Dans une expérience de laboratoire, le dispositif utilisé ne permet généralement pas de "préparer" les réactifs dans un état quantique particulier (v, j) ; les résultats des mesures contiennent nécessairement une moyenne sur ces états. Si le gaz étudié est à l'équilibre thermique à la température T , la fraction des molécules dans l'état particulier (v, j) est donné par la distribution de Boltzmann :

$$f(v, j) = Q_{vj}^{-1} g_{vj} \exp\left(-\frac{E_{vj}}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

où g_{vj} est la dégénérescence de l'état considéré et Q_{vj} la fonction de partition de vibration-rotation. La fonction (3.13) correspond donc au *poids* dont doit être affectée chaque trajectoire d'état initial (v, j) .

Dans le milieu interstellaire froid, les températures sont telles que les molécules se trouvent essentiellement dans leur état vibrationnel fondamental $v = 0$. L'énergie de vibration associée est appelée *énergie vibrationnelle de point zéro*, *Zero-Point Energy (ZPE)* :

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} h\omega_e \quad (3.14)$$

Si le principe de correspondance permet d'associer l'énergie classique de vibration à un état quantique v donné, il est clair que les densités de probabilité des oscillations quantiques et classiques sont très différentes, en particulier pour les faibles valeurs de v : l'oscillation quantique possède la densité de probabilité la plus grande lorsque le diatome est à sa distance

d'équilibre tandis que la densité de probabilité classique (le "temps de résidence") est la plus grande aux points de rebroussements. De ce fait, à basse température, on peut être tenté de négliger l'énergie de point zéro et de poser comme condition initiale $v = -1/2$. Nous reviendrons sur ce point dans le cadre de notre étude modèle $CN+X \rightarrow CX+N$ présentée au Chap. III-3.

3.4.2 Le paramètre d'impact

Si l'on choisit l'axe Ox comme la direction de collision, on peut placer A et le centre-de-masse de BC dans le plan xy , comme illustré à la Fig. 3.1.

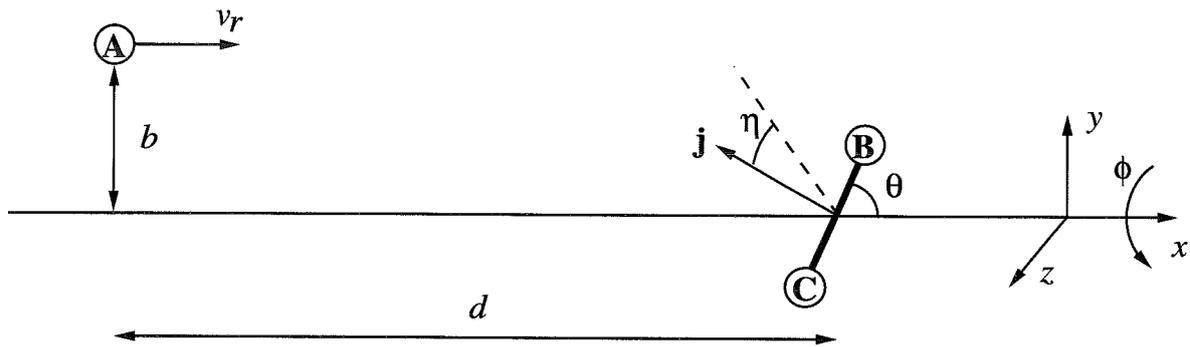


FIG. 3.1 - Définition des paramètres géométriques de collision pour une réaction atome-diatome.

Ainsi, les composantes du vecteur vitesse relative \mathbf{v}_c selon les directions y et z sont nulles initialement. La composante selon Ox définit la vitesse de collision v_c . L'énergie de collision est simplement :

$$E_{\text{coll}} = \frac{1}{2} \mu v_c^2 \quad (3.15)$$

où μ est la masse réduite du système. De la même manière, la composante du vecteur position relative \mathbf{R} selon la direction z est nulle initialement. Sa composante selon y est appelé paramètre d'impact, b , et sa composante selon x est notée d . La valeur initiale de d doit être suffisamment grande (typiquement quelques dizaines de Å) pour que le potentiel d'interaction entre A et BC soit négligeable au départ de la trajectoire. Lors d'une collision réelle, toutes les valeurs de b sont possibles mais la probabilité de réaction tend vers zéro lorsque b tends vers l'infini. En général, cette décroissance est assez "raide" au-delà d'une certaine valeur de b . Quelques trajectoires (typiquement quelques centaines) peuvent suffire pour déterminer la valeur minimale de b au-delà de laquelle la réaction n'a jamais lieu (typiquement quelques Å); cette valeur définit la limite supérieure de b , appelée b_{max} . La procédure habituelle pour sélectionner le paramètre d'impact consiste à générer un nombre aléatoire ξ_b ¹, uniforme entre

1. Pour la plupart des applications, les générateurs de nombres aléatoires fournis par les compilateurs FORTRAN ou C sont appropriés, dans la mesure où le nombre de trajectoire à échantillonner ne dépasse pas la limite du compilateur.

0 et 1, et à échantillonner b selon la fonction (cf. Annexe C) :

$$b = \xi_b^{1/2} b_{\max} \quad (3.16)$$

En effet, une collision de paramètre d'impact b a lieu avec un poids proportionnel à b , car l'aire de la section efficace entre b et $b + db$ vaut $2\pi b db$. Par conséquent, la variable qui doit être échantillonnée uniformément est b^2 , entre 0 et b_{\max}^2 . Le processus d'échantillonnage Monte-Carlo de b est illustré à la Fig. 3.2.

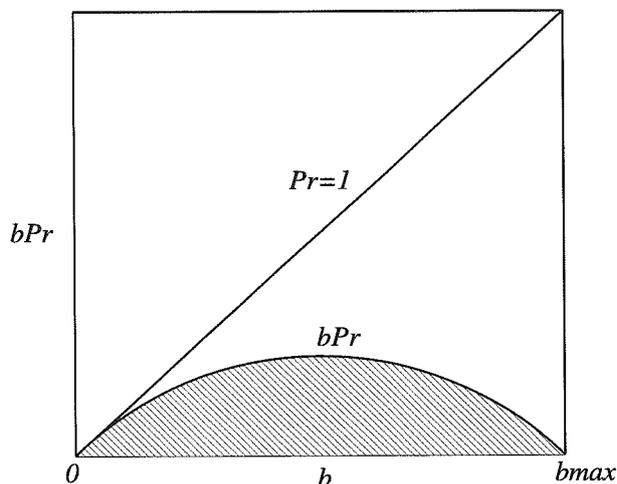


FIG. 3.2 - Représentation schématique de la sélection Monte-Carlo du paramètre d'impact b . Cette sélection correspond au choix aléatoire d'un point dans l'aire triangulaire limitée par les droites $bP_r = 0$, $P_r = 1$ et $b = b_{\max}$. Les paramètres d'impact conduisant à la réaction correspondent à un point à l'intérieur de l'aire hachurée. D'après Karplus et al. (1965).

À ce stade, nous avons défini huit des douze conditions initiales.

3.4.3 Les variables angulaires

L'orientation initiale de BC par rapport au repère xyz est décrite par les deux angles polaires (θ, ϕ) . L'angle solide correspondant vaut $\sin \theta d\theta d\phi$; l'angle ϕ est donc équiprobable entre 0 et 2π tandis que θ est affecté du poids $\sin \theta$ entre 0 et π . Ces deux angles sont donc échantillonnés selon les fonctions (cf. Annexe C) :

$$\theta = \arccos(1 - 2\xi_\theta) \quad \phi = 2\pi\xi_\phi \quad (3.17)$$

L'orientation du moment angulaire de BC, \mathbf{j} , est décrite par un unique angle η qui définit la direction de \mathbf{j} par rapport à un axe de référence normal à l'axe BC (la ligne en tirets sur la Fig. 3.1). L'angle η est équiprobable entre 0 et 2π et est donc échantillonné selon la fonction :

$$\eta = 2\pi\xi_\eta \quad (3.18)$$

3.4.4 La phase de vibration

La phase initiale de vibration de la molécule diatomique représente la douzième et dernière condition initiale à sélectionner. Elle fixe la longueur initiale de la liaison r_{BC} pour un état vibronique v fixé. En principe, cette phase doit être choisie aléatoirement. En pratique, il est plus simple de fixer la distance r_{BC} , par exemple à un des points de rebroussement du potentiel ro-vibronique, et d'échantillonner la distance initiale d dans un intervalle correspondant à un cycle complet de vibration (cf. III-3.3).

3.5 Analyse des résultats

Si l'on s'intéresse à la réaction d'échange (3.6), il est nécessaire de calculer les valeurs des trois distances inter-atomiques (r_{AB}, r_{AC}, r_{BC}) durant toute la trajectoire et d'arrêter l'intégration lorsque au moins deux de ces distances dépassent une limite fixée. Si le potentiel d'interaction est particulièrement attractif, il est possible que certaines trajectoires soient "capturées" pendant une durée trop importante, conduisant à une perte de la précision numérique. Aussi, un programme d'intégration contient généralement une instruction de fin basée à la fois sur les distances inter-atomiques et sur le temps d'intégration.

3.5.1 Calcul de la section efficace

La probabilité P_R de conduire à un événement particulier pour un jeu de valeurs initiales ($v_c, v, j, \theta, \phi, \eta, b$) ne peut prendre que les valeurs 0 ou 1, selon le résultat de la trajectoire considérée. Chaque trajectoire constitue donc un *test binaire*. Dans le cas de la réaction d'échange (3.6), la section efficace de réaction associée à un état initial (v_c, v, j) est l'intégrale de la probabilité de réaction sur les variables géométriques définies à la Fig. 3.1 :

$$\sigma_R(v_c, v, j) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} b db \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\eta P_R(v_c, v, j, \theta, \phi, \eta, b), \quad (3.19)$$

soit en vertu de la procédure Monte-Carlo :

$$\sigma_R(v_c, v, j) = \lim_{N \rightarrow \infty} \pi b_{\max}^2 \frac{N_R}{N} \cong \pi b_{\max}^2 \frac{N_R}{N} \quad (3.20)$$

où N_R est le nombre de trajectoires *réactives* échantillonnées sur toutes les conditions initiales, et N est le nombre total de trajectoires échantillonnées. La section efficace moyennée sur l'état (v, j) du diatome s'écrit simplement :

$$\sigma_R(v_c) = \sum_{v, j} Q^{-1} g_{vj} \exp\left(-\frac{E_{vj}}{k_B T}\right) \sigma_R(v_c, v, j) \quad (3.21)$$

Deux méthodes sont donc envisageables pour obtenir $\sigma_R(v_c)$:

- 1) la méthode *a priori* où l'état quantique des réactifs est échantillonné selon la distribution de Boltzmann; la moyenne (3.21) est ainsi "contenue" dans la sélection des conditions initiales.
- 2) la méthode *a posteriori* où l'état quantique des réactifs n'est pas échantillonné mais où chaque ensemble de trajectoires correspond à un état (v, j) fixe; la moyenne (3.21) est alors calculée explicitement.

L'avantage de la première méthode est de réduire le nombre de trajectoires à calculer en tirant parti de la convergence Monte-Carlo. Différents algorithmes sont alors possibles; la technique de rejet de von Neumann sera illustrée à la Sect. III-2.3.

3.5.2 Calcul du taux de réaction

La distribution des vitesses relatives dans un gaz à l'équilibre est donné par la distribution de Maxwell-Boltzmann (Murrell & Bosanac 1989) :

$$f(v_c) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v_c^2 \exp \left(-\frac{\mu v_c^2}{2k_B T} \right) \quad (3.22)$$

Le taux de réaction $k(T)$ s'obtient à partir de la section efficace (3.21) en moyennant le produit $\sigma_R(v_c)v_c$ par la distribution $f(v_c)$:

$$k(T) = \int_0^\infty \sigma_R(v_c)v_c f(v_c) dv_c \quad (3.23)$$

Afin d'intégrer précisément cette expression, une forme analytique et intégrable de $\sigma_R(v_c)$ est souhaitable; dans la plupart des processus collisionnels, la dépendance de la section efficace à la vitesse de collision est suffisamment simple pour autoriser une telle forme. Le taux de réaction peut également être calculé "directement" en échantillonnant la vitesse de collision v_c comme les autres variables.

3.5.3 Convergence de la méthode

Nous avons vu précédemment que la convergence d'un calcul Monte-Carlo était inversement proportionnelle à la racine carré du nombre de trajectoires échantillonnées. Cette dépendance n'est cependant vrai qu'asymptotiquement, lorsque le nombre de trajectoires est suffisamment important. En fait, comme illustré à la Fig. 3.3, la convergence est en général très rapide pour les premières centaines de trajectoires; le régime asymptotique en $1/N^{1/2}$ n'est atteint qu'au-delà.

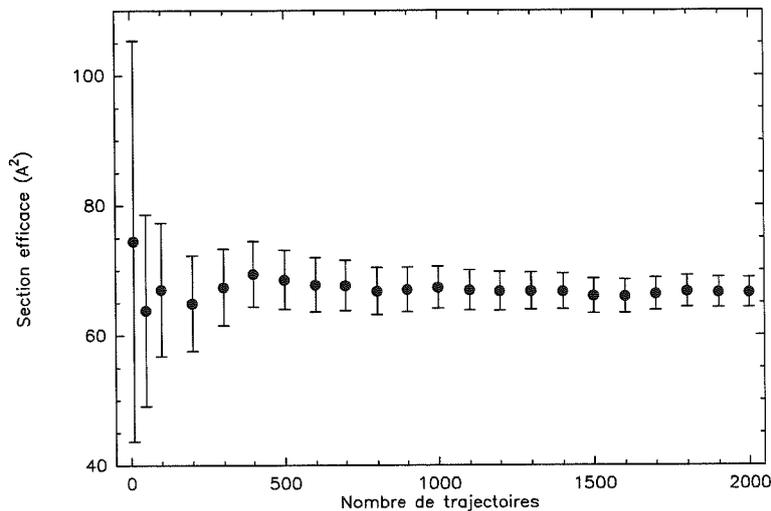


FIG. 3.3 - Convergence de la section efficace, Eq. (3.21), en fonction du nombre de trajectoires. Les barres d'erreur correspondent à 2 déviations standards.

Aussi, en général, un millier de trajectoires est suffisant pour obtenir la section efficace, Eq. (3.21), avec une erreur standard de quelques pourcents. Au-delà, celle-ci varie effectivement en $1/N^{1/2}$ et gagner un facteur dix en précision nécessite cent fois plus de calculs. La

solution réside généralement dans un compromis entre la précision souhaitée et les moyens de calculs disponibles.

Troisième partie

Au-delà des théories de capture

Où l'on examine la surface de potentiel CN-NH₃ à moyenne-portée, où l'on suspecte un mécanisme de sélectivité angulaire, et où l'on met en évidence l'influence des effets rotationnels sur la réactivité.

Chapitre 1

Étude *ab initio* de l'interaction moléculaire CN-NH₃

Sommaire

1.1	Présentation générale de l'étude	79
1.2	Publication	81
1.3	Compléments	107

1.1 Présentation générale de l'étude

Objectifs

Le but de l'étude présentée dans ce chapitre est d'examiner en détail, à l'aide des outils de la chimie quantique *ab initio*, la surface d'énergie potentielle CN-NH₃ dans la région de capture correspondant au domaine des interactions à longue et moyenne-portée. Nous cherchons à évaluer l'importance d'éventuels termes d'interaction "oubliés" dans les approches usuelles –du fait de la présence d'un radical–, et susceptibles de rendre compte du comportement inhabituel de ce système à basse température. En effet, les théories standard à longue-portée prennent correctement en compte les termes multipolaires mais négligent les termes d'interaction à portée intermédiaire; or, dans le cas des systèmes neutres, les forces à longue-portée peuvent être suffisamment faibles pour que la partie cruciale du potentiel intermoléculaire se situe là où les interactions multipolaires et chimiques deviennent comparables. Par ailleurs, les forces de dispersion, importantes pour les systèmes neutres, sont difficiles à prédire précisément.

La méthodologie développée dans cette étude représente un outil privilégié 1) pour explorer le potentiel d'interaction dans des régions où les théories standards ne sont capables de prédire ni l'ordre de grandeur, ni la dépendance angulaire de l'interaction et 2) pour estimer les forces de dispersion, et juger de la précision des approximations habituellement utilisées.

Résultats

Nous montrons dans cette étude que dans la région de capture, à savoir pour des séparations intermoléculaires supérieures à 4 Å, le potentiel d'interaction CN-NH₃ est précisément décrit par la somme de trois termes correspondant aux interactions dipôle-dipôle, dipôle de CN-quadrupôle de NH₃, et de dispersion. Si les termes multipolaires sont compatibles avec les valeurs expérimentales, nous montrons néanmoins que la formule de London, couramment utilisée dans la littérature, sous-estime largement les forces de dispersion pour ce système.

Conclusion

Nos résultats invalident la thèse d'une particularité importante du potentiel CN+NH₃ à portée intermédiaire, et confirme l'utilisation des forces à longue-portée "standards". La réactivité inhabituelle de ce système provient par conséquent d'un effet de potentiel à plus courte-portée. Notre étude confirme ainsi la nécessité d'aller "au-delà" des théories à longue-portée, et d'examiner l'influence du couplage entre le processus de capture et l'évolution du complexe réactif à courte-portée.

Publication

Chemical Physics, 241 (1999) 29-42

**Ab initio determination of the CN-NH₃ capture potential
energy surface.**

Alexandre Faure, Claire Rist, Pierre Valiron

Chemical Physics **241** (1999) 29-42

Ab initio determination of the CN-NH₃ capture potential energy surface

Alexandre Faure, Claire Rist and Pierre Valiron

*Laboratoire d'Astrophysique de l'Observatoire de Grenoble, UMR 5571 CNRS -
Université Joseph Fourier, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex 09, France*

Abstract

Recent comparisons between low temperature measurements on radical-neutral systems and long-range capture theories revealed a strong discrepancy as to the temperature dependence of the reaction rate constant. The most striking example is the reaction of CN with NH₃, which proceeds rapidly below 300K with a rate constant increasing as $T^{-1.14}$. We present here detailed *ab initio* quantum chemical calculations to determine the CN-NH₃ capture potential energy surface. Although the dispersion term is larger than expected and competes with electrostatic interactions, the intermediate- and long-range potential presents no unusual behaviour that could be responsible for the anomalous temperature dependence on the reactivity. We suggest that the capture process may influence the subsequent evolution of the short-range reactive complex.

1 Introduction

Gas phase chemistry is crucial in the formation of interstellar molecules [1]. In the interstellar medium, the temperature is so low ($10 \leq T \leq 100\text{K}$) that only exothermal reactions are efficient. Therefore, fast chemical reactions with no activation barrier dominate the chemistry of cold interstellar clouds [2]. Reactions between ions and neutral molecules generally do not have potential barriers at short-range and play a major role in current astrochemistry models. However, some neutral-neutral reactions have been recently recognized to be of great importance [3,4]. Indeed, many neutral-neutral reactions studied in the laboratory were found to proceed rapidly at low temperatures [5]. All these rapid reactions involve at least one radical (species with a nonsinglet ground electronic state). In particular, the CRESU¹ ex-

¹ Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme or Reaction Kinetics in Uniform Supersonic Flow

periment has shown that reactions between radicals such as CN and OH and stable neutral species proceed rapidly at temperatures as low as 13K [5]. The reaction of CN with NH₃ is a striking example of a reaction having a large rate that strongly increases with decreasing temperature : $k(T) = (2.77 \pm 0.67) \times 10^{-11} (T/298)^{-1.14 \pm 0.15} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ [6]. Unfortunately, the CRESU experiment provides no direct information about the products of the reactions. The CN-NH₃ rate has also been measured by Meads *et al.* at room temperature [7]. The only products found were HCN+NH₂ but Meads *et al.* noted the possibility that HNC could form as an immediate product which would subsequently isomerize to HCN. Herbst *et al.* also mentioned the thermodynamically possible set of products NH₂CN+H [3]. Although the cyanamide molecule has been actually observed in the interstellar medium, it was not detected experimentally by Meads *et al.*

Comparisons of the CRESU experimental results with calculations based on an adiabatic capture theory (AC) including only the electrostatic long-range part of the intermolecular potential reveal a severe disagreement as to the temperature dependence of $k(T)$ [8]. For the interaction of two polar molecules such as the CN+NH₃ reaction, the adiabatic capture infinite-order-sudden approximation (ACIOSA) predicts only a $T^{-1/6}$ dependence, far from the experimental T^{-1} lower limit. More accurate approximations, such as the global centrifugal sudden approximation (ACGCSA), do not provide significant improvement of the temperature dependence [9]. Moreover, inclusion of the dispersion interaction worsens the agreement [9,10]. For the dipole-quadrupole CN+O₂ reaction, the dispersion term is dominant and leads to a predicted positive temperature dependence for k [9], as opposed to the experimental $T^{-0.6}$ dependence [6].

The CRESU experiment has already confirmed numerous theoretical predictions for ion-molecule reactions at low temperature [8]. The large CN-NH₃ cross sections at low temperature (cf. Eq. (2)) suggest that the capture of both reactants is driven by the long- and medium-range part of the potential. Capture theories should then provide a qualitative temperature behaviour of the reaction rate constant. The rough disagreement on the temperature dependence between theory and experiment could originate from a poor understanding of the interaction in the relevant intermediate range. Alternatively, capture models ignore the details of short-range processes that could affect the reactivity at higher temperature [11,7]. This latter point will be discussed in a forthcoming paper.

The CN-NH₃ reaction is a good candidate for a theoretical investigation of the origin of the discrepancy in the temperature dependence for two reasons: 1) this system presents the largest dependence known so far and 2) it involves a single radical interacting with a simple closed-shell molecule, and thus is more amenable for detailed *ab initio* quantum chemical investigations.

The present paper is concerned with a thorough numerical examination of the CN-NH₃ potential energy surface in the intermediate and long-range domain in order to assess the multipolar expansions used in capture theories. In the next Section, we present *ab-initio* calculations for the CN-NH₃ system, and compare different levels of approximation, considering the radical (open-shell) nature of CN. In Section 3, we briefly introduce the spherical tensor expansion of long-range intermolecular forces, and focus on its application to the CN-NH₃ system. Finally, we present in Section 4 the numerical expansion of the *ab initio* potential energy surface, and discuss its leading components.

2 Ab initio quantum chemical calculations

All calculations employed the *Gaussian94* package [12]. In all production calculations the molecules were both treated as rigid rotors. The geometries of CN and NH₃ were optimized using the conventional 6-31++G(d,p) basis set at the Hartree-Fock (HF) level of theory (cf. Table 1). The agreement with experimental geometries is satisfactory and needs no further refinements for the present purpose. Moreover, experimental geometries are not necessarily the best choice since experimental bond lengths and angles refer to averages over zero-point vibrational motion [13]. At last, the choice of *ab initio* geometries enables to check the importance of relaxation effects (cf. Section 2.3).

Table 1

Optimized geometries for Hartree-Fock calculations. Distances are expressed in angstroms, angles in degrees. Experimental geometric parameters are taken from Lide [14].

Molecule	geometric parameters	
	HF/6-31++G(d,p)	Experimental
CN	CN 1.1614	1.1718
NH ₃	NH 1.0000 ; $\widehat{H\!N\!H}$ 108.8	1.012 ; 106.7

2.1 Selection of an accurate method

There are two principal Hartree-Fock methods to treat open-shell systems such as ground-state radicals. The first and most widely used is the Unrestricted Hartree-Fock (UHF) theory [15], in which different spatial orbitals are assigned to electrons of opposite spins. UHF wavefunctions are not exact eigenfunctions of the total spin operator S^2 , resulting in the so-called spin contamination effect. The second method is the Restricted-Open-shell Hartree-Fock (ROHF)

theory [16], in which a single set of doubly or singly occupied molecular orbitals is used. Since the ROHF function is a special case of the UHF function, the optimized ROHF total energy must lie above the UHF one. On the other hand, ROHF wavefunctions are proper eigenfunctions of S^2 .

Post-SCF methods such as the Møller-Plesset perturbation theory [17] and the coupled cluster theory [18,19] are generally based on UHF references. Recent quantum chemical codes may support ROHF references for few post-SCF methods. The *Gaussian94* package only implements the second-order Møller-Plesset theory (ROMP2). The major shortcoming of unrestricted post-SCF methods is that the wavefunction is contaminated by electronic states of high spin multiplicity, due to UHF reference. This spin contamination is often small but, for unsaturated radicals such as CN, it has been shown to affect the convergence of the Møller-Plesset series [20,21]. We found, at the UHF/6-31++G(d,p) level, that CN and CN-NH₃ wavefunctions are significantly spin contaminated ($\langle S^2 \rangle_{UHF}$, which should be 0.75 for a pure doublet wavefunction, attains 1.2), in agreement with the results of Nobes *et al.* [20].

An inevitable problem emerging from the use of finite basis sets in *ab initio* calculations is the appearance of the basis set superposition error (BSSE). In the present paper (except in Section 2.3), all interaction energy calculations use the usual counterpoise (CP) correction between two rigid bodies: the interaction energy ΔE^{CP} between CN and NH₃ is computed as the difference between the energy of the “supermolecule” CN-NH₃ and those of the monomer calculated by using the supermolecule (SM) basis with the same geometrical arrangement²:

$$\Delta E^{CP} = E_{CN-NH_3}(SM) - E_{CN}(SM) - E_{NH_3}(SM) \quad (1)$$

The preliminary methodological study of the CN-NH₃ long-range interaction was carried out with the four C_{3V} collinear approach geometries (cf. Fig. 1). We used the standard 6-31++G(d,p) basis set [12] and investigated three levels of theory: the unrestricted fourth order Møller-Plesset theory (UMP4), the unrestricted coupled-cluster singles and doubles method (UCCSD) and the restricted-open-shell second order Møller-Plesset theory (ROMP2). Nobes *et al.* noted an overestimation of the effects of triple substitutions in the MP4 energy for radicals such as CN [20]. We have consequently calculated the MP4 energies at the UMP4(SDQ) level only, with the additional benefit of significantly shortening the calculations.

² The applicability of the CP correction scheme for correlated calculations has been recently confirmed by comparison to the BSSE-free “Chemical Hamiltonian Approach” [22]. The CP scheme can be generalized to cope with relaxation effects or clusters [23,24]; however, no CP scheme is conceivable for transition states at short range [25].

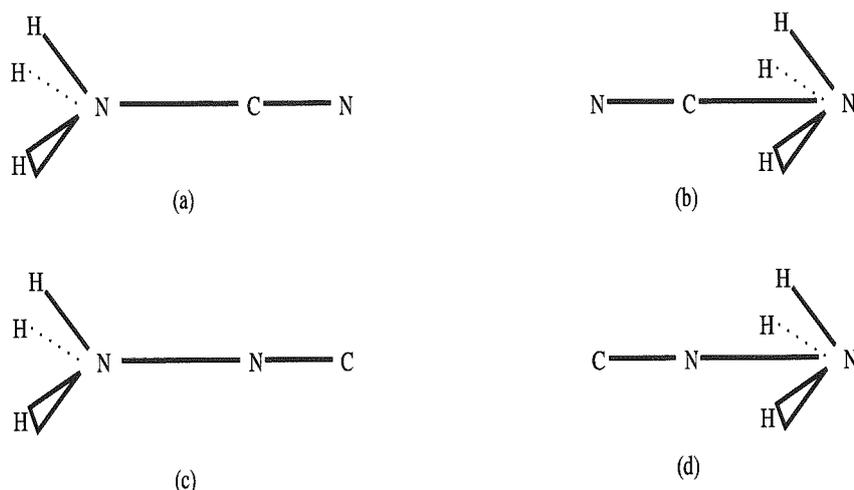


Fig. 1. Geometric configurations of the four C_{3v} collinear approaches for the CN-NH₃ system.

Fig. 2 shows *ab-initio* potential curves for the two representative (a) and (b) C_{3v} approaches. It can be seen that the UMP4(SDQ), UCCSD and ROMP2 curves do not match, particularly in the potential well region. It is known that when good convergence is obtained, MP4(SDQ) and CCSD energies are very similar [18]. We suppose that the severe spin contamination of CN and CN-NH₃ is responsible for the discrepancy between the UMP4(SDQ) and UCCSD calculations, which are probably both poorly converged. Watts *et al.*, in a study on coupled-cluster methods, suggested that in the case of CN, the ROHF treatment is probably superior than the UHF one [26]. Consequently, we conclude that the ROMP2 theory is the more reliable alternative until further ROMP4 or ROCCSD calculations are performed.

For closed-shell species, theoretical models usually provide a reasonable description of the dipole moments magnitudes [13]. As illustrated in Table 2, all *ab initio* NH₃ dipole values are in good agreement with the experimental value. On the other hand, all *ab initio* CN dipole values are much greater than the experimental one, except the ROMP2 value. This illustrates the spurious effect of spin contamination in the determination of the dipole moments of radicals, as well as the importance of electron correlation for a quantitative description of such systems.

We notice in Fig. 2 that all *ab initio* curves depart significantly from the long-range dipole-dipole interaction up to 8-10 Å. In case (b), the repulsive dipole-dipole interaction is overcompensated by a strong attraction. This unusual medium-range effect, which is also present to a lesser extent for the C_{3v} approach (a), show that the CN-NH₃ interaction can not be described by a dipole-dipole interaction only.

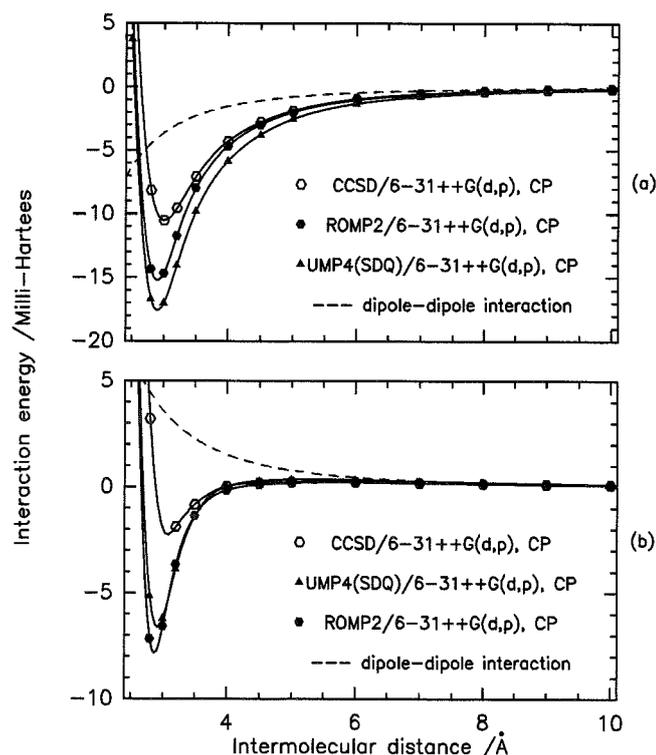


Fig. 2. Comparison of CCSD, UMP4(SDQ) and ROMP2 potential curves for the (a) and (b) C_{3V} collinear approaches of the CN-NH₃ system (cf. Fig. 1). Calculations use the standard 6-31++G(d,p) basis set, and CP correction is applied. The dashed line is the dipole-dipole interaction using experimental values of the CN and NH₃ dipoles given in Table 2. The severe spin contamination of CN and CN-NH₃ may be responsible for the discrepancy between the UMP4(SDQ) and UCCSD calculations (see text).

2.2 Selection of an optimal basis set

The accuracy of a potential energy surface calculation crucially depends on the saturation of the basis set used. The computational cost of Hartree-Fock and MP2 calculations are formally proportional to N^4 and ON^4 respectively, where N is the total number of basis functions and O the number of occupied orbitals. Therefore, the practical choice of a basis set depends on a compromise between accuracy and efficiency, in view of the cumulated CPU cost of the whole potential surface sampling.

In order to determine the smallest basis set suitable for the study of the CN-NH₃ interaction, we performed numerous basis convergence tests. Calculations

Table 2

Molecular parameters. Experimental values of dipoles, polarizabilities and ionization potentials are taken from Stoecklin and Clary [10]. Experimental dipole moments are compared to *ab initio* calculations using the 6-311+G(3d,3p) basis set. (U)HF, ROHF and (U)MP2 values were computed by *Gaussian94* as the first derivative of the energy with respect to an applied electric field [13]. ROMP2 values were computed from the electrostatic influence of two opposite charges placed symmetrically with respect to CN along its principal axis (in order to cancel the effect of CN quadrupole).

Molecule	dipole moment μ (Debye)					$\alpha(\text{\AA}^3)$	$E^*(\text{eV})$
	Experimental	(U)HF	ROHF	(U)MP2	ROMP2		
CN	1.45	2.21	2.32	2.30	1.68	2.26	14.17
NH ₃	1.47	1.52	1.52	1.44	1.44	2.26	10.20

were carried out at the ROMP2 level (including CP correction), for the four C_{3v} geometries at a fixed intermolecular distance. For this purpose, we selected a relevant intermolecular separation corresponding to a rough classical capture radius:

$$r_{capt}(T) \approx \sqrt{\frac{k_{exp}(T)}{\pi \langle v \rangle}} \quad (2)$$

where $k_{exp}(T)$ is the experimental rate constant, $\langle v \rangle = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$ is the thermally-averaged relative velocity and μ is the reduced mass. Equation (2) gives $r_{capt}(25K) \approx 8.1 \text{ \AA}$. Consequently, we chose an intermolecular distance of 8 \AA , representative of the typical capture radius at 25K.

Our reference basis set was the *triple zeta* 6-311++G(3df,3pd) basis set [12] which contains an s-shell of 6 primitives, three sets of valence functions, standard diffuse functions on all atoms (sp on C,N and s on H), and multiple polarization functions : 3 d functions and 1 f function on heavy atoms and 3 p functions and 1 d function on hydrogen atoms. This results in a total of 171 basis functions for the CN-NH₃ system, using spherical 5d and 7f orbitals.

The *triple zeta* reference was tested by comparison with the smaller *double zeta* 6-31++G(3df,3pd) basis set. We did not find significant differences on CP-corrected interaction energies, indicating that the *triple zeta* basis set is saturated.

The effect of polarization and diffuse functions is summarized in Tables 3 and 4. We used and compared 7 different basis sets: basis sets 1,2,3 differ from 6-311++G(3df,3pd) by the number of diffuse functions: basis set 1 is 6-311G(3df,3pd) which does not contain any diffuse functions, basis set 2 is

6-311+G(3df,3pd) which includes one diffuse function on C and N, and basis set 3 is 6-311++G(3df,3pd) augmented with one extra sp diffuse function ($\alpha_{sp}=0.0146$) on C and N. Basis sets 4,5,6,7 differ from 6-311++G(3df,3pd) by the number of polarization functions: basis set 4 is 6-311++G(d,p), basis set 5 is 6-311++G(3d,3p), basis set 6 is 6-311++G(3df,p) and basis set 7 is 6-311++G(d,3pd). Table 3 shows that the inclusion of one diffuse function on C and N is crucial whereas diffuse functions can be omitted on hydrogen atoms. Table 4 shows that multiple polarization functions, in spite of their expensive cost, are necessary on both heavy atoms and hydrogens. However, expensive f functions on C and N, and d functions on hydrogens can be omitted.

Table 3

Effects of diffuse orbitals for several basis sets (see text). ROMP2 interaction energies ΔE are expressed in micro-hartree units for the geometries described in Fig. 1. N is the total number of orbitals in the corresponding basis set. CPU time (averaged over geometries) is expressed in seconds (referring to calculations on RS/6000 Model 590 IBM workstations).

	basis set 1	basis set 2	basis set 3	6-311++G(3df,3pd)
$\Delta E_{(a)}$	-283.0	-327.7	-327.8	-327.5
$\Delta E_{(b)}$	98.8	101.2	100.9	100.9
$\Delta E_{(c)}$	232.6	272.8	272.0	272.5
$\Delta E_{(d)}$	-115.4	-122.4	-122.3	-122.4
N	154	168	192	171
CPU time	3664	5606	8518	6412

Table 4

Effects of polarization orbitals for several basis sets (see text), using the same conventions as in Table 3.

	basis set 4	basis set 5	basis set 6	basis set 7	6-311++G(3df,3pd)
$\Delta E_{(a)}$	-363.2	-333.1	-335.3	-323.7	-327.5
$\Delta E_{(b)}$	134.6	101.9	105.6	101.4	100.9
$\Delta E_{(c)}$	318.6	277.4	279.6	279.0	272.5
$\Delta E_{(d)}$	-150.6	-123.4	-125.5	-123.0	-122.4
N	87	135	138	120	171
CPU time	549	2389	3181	1609	6412

Finally, we selected the 6-311+G(3d,3p) basis set, including 132 basis functions for the CN-NH₃ system, as the best compromise between accuracy and computational cost. As the cost is dominated by diffuse and polarization functions,

we preferred to stick to a *triple zeta* basis set to lower the importance of CP corrections at short range. The CPU time for a single ROMP2/6-311+G(3d,3p) CP-corrected calculation, at an intermolecular separation of 8 Å, is about 35 minutes on RS/6000 Model 590. However, calculations at shorter distances are more expensive, mainly due to slower SCF convergence. The CN-NH₃ potential energy surface, computed with SP2/P2SC processors on a 2160 points grid (cf. Section 4.1), required about 1500 CPU hours. Individual calculations have been carried on in parallel, using a locally developed parallel batch system implanted on the CNUSC [27].

2.3 Validity of the rigid rotor approximation

All previous test calculations employed CN and NH₃ theoretical equilibrium geometries, optimized at the HF/6-31++G(d,p) level (cf. Table 1). This corresponds to the usual rigid rotor approximation for long-range interactions. However, in order to estimate monomers relaxation effects, we carried out further calculations, at the UMP4(SDQ)/6-31++G(d,p) level, for the C_{3V} approach (a) (cf. Fig. 1): freezing the distance between the Carbon of CN and the Nitrogen of ammonia, we optimized both monomers geometry, minimizing the supermolecule potential energy. We repeated this scheme for different center-of-mass separation between 3 Å and 10 Å. The results, which are not CP-corrected, are presented in Fig. 3, and compared with calculations for fixed monomer geometries. We notice that the two curves match down to 3.5 Å. At 3 Å separation, the geometry relaxation energy correction is about 5%. The corresponding optimized geometries are listed in Table 5. We notice that relaxation effects are more pronounced for the \widehat{HNH} angle.

Table 5

Optimized geometries as a function of the intermolecular distance d , for the same approach and method as presented in Fig. 3. Distances are expressed in Angstroms, angles in degrees.

d	3	3.5	4	5	6	∞
CN	1.151	1.149	1.148	1.147	1.147	1.147
NH	1.010	1.026	1.013	1.013	1.013	1.012
\widehat{HNH}	112.6	108.4	107.6	107.4	107.6	106.7

The present minimal study for the C_{3V} approach (a) might underestimate relaxation effects if the effective reaction path (or complex formation) proceeds *via* a different route. Sims and Smith [28] noted that the value and temperature dependence of the rate constant seem incompatible with a direct H-atom transfer mechanism and Meads *et al.* [7] suggested that reaction might pro-

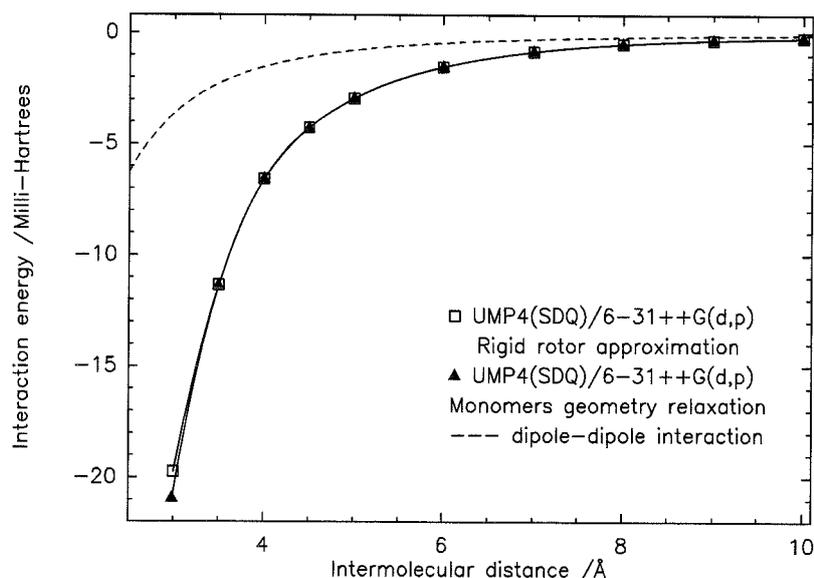


Fig. 3. Comparison of UMP4(SDQ)/6-31++G(d,p) potential curves with and without geometry relaxation, for the C_{3v} collinear approach (a) of the CN-NH₃ system (cf. Fig. 1). Rigid rotor approximation is valid down to 3.5 Å, indicating that monomers relaxation is important at short-range only (cf. Table 5).

ceed by initial addition of CN to NH₃ to form a bound H₃NCN complex, which would subsequently undergo rearrangement and dissociation. Our investigation along the C_{3v} approach (a) (cf. Fig. 1) models the latter suggestion. Moreover, the angular expansion of the intermolecular potential (as presented in Tables 6, 7) shows that the interaction is dominated by long-range multipolar terms in the capture region ($R \geq 4$ Å), with no evidence for additional chemical effects.

We conclude that in the capture region the rigid rotor approximation is valid, and that geometry relaxation effects affect the short-range reactive domain only.

2.4 Summary

The three previous sections present an *ab initio* strategy suitable for the computation of the CN-NH₃ capture potential energy surface, seeking a compromise between accuracy and computational cost (Section 2.2). We shall use rigid-rotor monomer geometries optimized at the HF/6-31++G(d,p) level of theory (cf. Table 1 and Section 2.3) and perform interaction energy calculations at the ROMP2/6-311+G(3d,3p) level, supplemented with CP correc-

tions, providing accurate second order correlated energies with exact eigenfunctions of the spin-squared operator S^2 (Section 2.1).

3 Theoretical expansion of the CN-NH₃ interaction potential

We briefly present here the spherical tensor approach to long-range intermolecular forces [29,30]. Its application to the CN-NH₃ interaction is introduced, considering the symmetries of the system.

3.1 General expansion of the interaction potential between two arbitrary molecules

Stone has shown [30,31] that the interaction energy between two molecules of arbitrary shape can be expanded in terms of unnormalized angular $S_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3}$ functions:

$$S_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3} = \sum_{mm'm''} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m' & m'' & m \end{pmatrix} D_{m'm_1}^{l_1^*}(\Omega_{1S}) D_{m''m_3}^{l_2^*}(\Omega_{2S}) C_{lm}(\hat{R}) \quad (3)$$

where Ω_{1S} describes the orientation of molecule 1 with respect to an arbitrary space-fixed system, Ω_{2S} describes the orientation of molecule 2, and $\hat{R} = (\theta, \phi)$ describes the direction of the vector $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ from the origin of molecule 1 to the origin of molecule 2. $D_{m'm_1}^{l_1^*}(\Omega_{1S})$ and $D_{m''m_3}^{l_2^*}(\Omega_{2S})$ are Wigner rotation matrix element, $C_{lm}(\hat{R})$ is a modified spherical harmonic and $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j \\ m' & m'' & m \end{pmatrix}$ is a Wigner $3j$ symbol [32].

In terms of these functions, the interaction potential at sufficiently long range³ takes the form [30]:

$$V(\mathbf{R}, \Omega_{1S}, \Omega_{2S}) = \sum_{l_1 l_2 l m_1 m_3} u_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3}(R) S_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3}(\Omega_{1S}, \Omega_{2S}, \hat{R}) \quad (4)$$

The correspondence between the general unnormalized expansion coefficients $u_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3}(R)$ and their counterpart in terms of the electrostatic, induction and dispersion contributions has been given by Stone *et al.* [31,33].

Alternatively, Rist *et al.* [34] expand the interaction potential in body-fixed coordinates, defining three body-fixed frames: 1, 2 and B. Reference frame 1 is

³ at least for nonoverlapping charge distributions [29]

fixed in molecule 1, with the z -axis lying along the principal axis of molecule 1. Reference frame B is obtained by rotation, defined by Euler angles Ω_{B1} , of the principal axis of molecule 1 onto the intermolecular axis \mathbf{R} . Finally, reference frame 2 is obtained by a subsequent rotation, defined by Euler angles Ω_{2B} , of this body-fixed frame into the principal axis of molecule 2. Using these conventions, the interaction potential can be readily expressed in terms of the $u_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3}(R)$ coefficients:

$$V(R, \Omega_{B1}, \Omega_{2B}) = \sum_{l_1 l_2 l} \sum_{m_1 m_3} u_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3}(R) B_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3}(\Omega_{B1}, \Omega_{2B}) \quad (5)$$

with

$$B_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3}(\Omega_{B1}, \Omega_{2B}) = \sum_{\mu} (-1)^{\mu+m_3} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} D_{m_1 \mu}^{l_1}(\Omega_{B1}) D_{\mu-m_3}^{l_2}(\Omega_{2B}) \quad (6)$$

3.2 Application to the NH₃-CN system

We use the conventions of Green [35] in defining the NH₃ molecule fixed frame (frame 1 in previous notation). As illustrated in Fig. 4, z_1 is the symmetry axis and the $(x_1 z_1)$ plane contains one of the hydrogen atoms. With respect to this reference frame, the body-fixed frame is defined by the rotation $\Omega_{B1} = (\theta_1, \phi_1, 0)$ so that θ_1 and ϕ_1 describe the orientation of the intermolecular vector \mathbf{R} with respect to the NH₃ molecule. Similarly, the CN molecule-fixed frame is defined by the rotation $\Omega_{2B} = (\theta_2, \phi_2, 0)$ with respect to the body-fixed frame. Thus, the relative orientation of the NH₃ and CN molecules is completely described by the four angles $(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$.

We can simplify the general expansions (4) and (5) by taking into account explicitly the symmetries of the CN-NH₃ system. These include the linearity of CN, the reality of the potential, the symmetry with respect to reflection of CN in the $(x_1 z_1)$ plane and the three-fold rotational symmetry of NH₃. The linearity of CN forces the $u_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_3}$ coefficients to vanish for all non-zero m_3 . Consequently, we can simplify the notation by defining $u_{l_1 m_1 l_2 l} = u_{l_1 l_2 l}^{m_1 0}$. Following the results of Rist *et al.* for the NH₃-H₂ system [34], we found that the symmetry relations on the expansion coefficients are:

$$\begin{cases} u_{l_1 m_1 l_2 l}^*(R) = u_{l_1 m_1 l_2 l}(R) \\ u_{l_1 -m_1 l_2 l}(R) = (-1)^{m_1+l_1+l_2+l} u_{l_1 m_1 l_2 l}(R) \\ m_1 = 3n \end{cases} \quad n \geq 0 \quad (7)$$

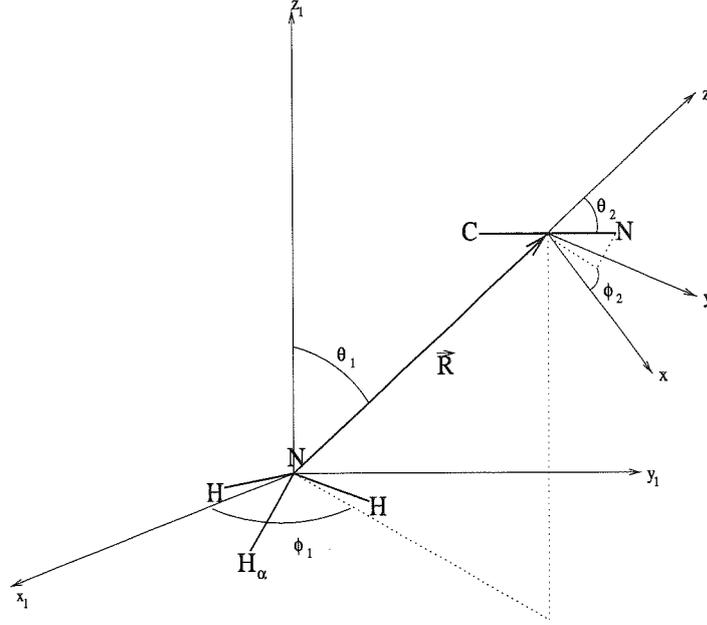


Fig. 4. Body-fixed coordinate system used to describe the interaction between CN and NH_3 . The hydrogen atom labeled H_α lies in the $(x_1 z_1)$ plane.

Expansion (5) thus becomes:

$$V(R, \Omega_{B1}, \Omega_{2B}) = \sum_{l_1, m_1=3n} \sum_{l_2, l} \bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}(R) \bar{B}_{l_1 m_1 l_2 l}(\Omega_{B1}, \Omega_{2B}) \quad (8)$$

where $\bar{B}_{l_1 m_1 l_2 l}(\Omega_{B1}, \Omega_{2B})$ is the normalized spherical tensor:

$$\bar{B}_{l_1 m_1 l_2 l}(\Omega_{B1}, \Omega_{2B}) = \alpha_{l_1 m_1 l_2 l} \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} \left[D_{m_1 \mu}^{l_1 *}(\Omega_{B1}) D_{\mu 0}^{l_2 *}(\Omega_{2B}) + D_{m_1 \mu}^{l_1}(\Omega_{B1}) D_{\mu 0}^{l_2}(\Omega_{2B}) \right] \quad (9)$$

with the normalization factor:

$$\alpha_{l_1 m_1 l_2 l} = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l + 1)}{2(1 + \delta_{m_1 0} (-1)^{l_1 + l_2 + l})}} \quad (10)$$

4 Numerical expansion of the CN- NH_3 interaction potential

Using the *ab initio* model established in Section 2.4, the potential energy surface was sampled on a five dimension grid, as a function of the four body-

fixed angles $(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$ and for 9 intermolecular separation R , namely 3, 3.5, 4, 5, 6, 7, 8, 10 and 12 Å. For each intermolecular distance, we developed the interaction over the angular expansion (8).

4.1 Selection of an angular grid

Given a well-behaved set of n angular basis functions, the expansion coefficients $\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$ can be obtained by a least square fit of the *ab initio* potential sampled on the angular grid. In order to reduce the number of *ab initio* calculations, we optimized the angular sampling to the smallest grid capable to properly describe the $\bar{B}_{l_1 m_1 l_2 l}$ functions (9). Such a grid should give a good estimation of the scalar products of the basis functions S_{ij} ; e.g. for a uniform distribution of angular geometries:

$$S_{ij} = \frac{V}{N} \sum_{k=1, N} \bar{B}_i^*(\hat{\alpha}_k) \bar{B}_j(\hat{\alpha}_k) \approx \int \bar{B}_i^*(\hat{\alpha}_k) \bar{B}_j(\hat{\alpha}_k) d\alpha_k = \delta_{ij} \quad (11)$$

where N is the number of angular geometries, V is the angular volume ($V = 16\pi^2$), and $\hat{\alpha}_k = (\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)_k$. For a large grid, the S matrix converges to the identity matrix. A poor sampling of the basis functions would be characterized by very low eigenvalues λ_i of the S matrix and by very large eigenvalues of the inverse S^{-1} matrix. Therefore, the norm:

$$\|S^{-1}\| = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\lambda_i^2}} \quad (12)$$

is an adequate estimator of the insufficiencies of the grid and of the numerical instabilities involved in the least square fit inversion procedure [36]. Grids providing an $\|S^{-1}\|$ norm close to 1 are expected to provide robust determination of the angular expansion coefficients.

We selected an expansion including all anisotropies up to $l_1 = 3$ for NH₃, and $l_2 = 6$ for CN, resulting in 97 $\bar{B}_{l_1 m_1 l_2 l}$ functions. The use of random or pseudo-random generators for the angular sampling gives usually good results and authorizes generalization of the Monte-Carlo theorem, which provides an error estimation on the expansion coefficients [36]. However, one can reduce the grid size by using a carefully selected pseudo-random generator. Thus, we were able to limit the angular orientations to 240, preserving a reasonable description of the basis functions: $\|S^{-1}\| = 1.7$. As a comparison, a random sample of 400 orientations is needed to attain the same $\|S^{-1}\|$ value.

The pseudo-random grid was built with a generator derived from Monte-Carlo and number theoretic methods [37]: the 4 angles $(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$ are defined as functions of a 4 irrational numbers sequence $(irr_1, irr_2, irr_3, irr_4)$. This scheme was first introduced by Davis and Rabinowitz [38]. Thus, we defined

$$\begin{cases} \theta_1(i) = \arccos(1 - 2 \times FRAC(irr_1 \times i)) \\ \phi_1(i) = 2\pi \times FRAC(irr_2 \times i) \\ \theta_2(i) = \arccos(1 - 2 \times FRAC(irr_3 \times i)) \\ \phi_2(i) = 2\pi \times FRAC(irr_4 \times i) \end{cases} \quad (13)$$

for $i = 1, 2, \dots, 240$, where $FRAC(x)$ is the fractional part of x (obtained by subtracting from x its integer part). This generator gives a uniform distribution of $\cos\theta_{1,2}$ and $\phi_{1,2}$ respectively on $[-1,1]$ and $[0,2\pi]$, consistent with the requirement of a uniform sampling of differential solid angles $\sin\theta_{1,2}d\theta_{1,2}d\phi_{1,2}$. For the CN-NH₃ specific problem, we tried many sequences, and our best sequence of irrationals was $(irr_1 = \sqrt{69}, irr_2 = \sqrt{47}, irr_3 = \sqrt{59}, irr_4 = \sqrt{27})$.

4.2 Results of the numerical expansion

In order to select only relevant terms in the potential expansion, we neglected all terms below a given threshold. This threshold, defined as the mean error on the potential coefficients, is proportional to both potential residual mean square and $\|S^{-1}\|$, as discussed by Rist *et al.* [36]. We found that only 26 $\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$ coefficients are statistically significant. These coefficients are listed in Tables 6, 7 and 8 for three representative intermolecular distances, namely 8, 4 and 3 Å respectively. Expansion coefficients for all distances as well as raw *ab initio* data are available in electronic form [39].

Tables 6 and 7 show that three terms are dominant in the long- and medium-range part of the potential, namely the \bar{u}_{0000} , \bar{u}_{1012} and \bar{u}_{2013} coefficients. The \bar{u}_{1012} and \bar{u}_{2013} coefficients represent respectively the dipole-dipole and NH₃ quadrupole-CN dipole interactions [33]. The \bar{u}_{0000} coefficient represents the isotropic contribution to the potential.

Table 8 show that the short-range interaction potential, as expected, is highly anisotropic, and that the long-range dominant terms are insufficient to model the potential well region. As illustrated in Fig. 5 and 6, short-range interactions show up for intermolecular separations lower than 4 Å, and the long-range potential is no more a good approximation of the interaction.

Table 6

Potential expansion coefficients $\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$ (in cm^{-1}), obtained by a least-square fit of calculated interaction energies at a center-of-mass separation of $R = 8 \text{ \AA}$, using 240 relative orientations of the two molecules (cf. Sections 2.4 and 4.1 for details of method and grid). The expansion (8) was used. The expansion basis set consists of 26 angular functions, including all relevant anisotropies $0 \leq l_1 \leq 3$ and $0 \leq l_2 \leq 4$. The *rms* error in the fit is 0.13 cm^{-1} .

$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$	$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$	$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$	$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$
0000	-29.38	1021	-0.09	2022	-0.04	3303	-0.46
0011	0.48	1023	8.04	2024	-4.55	3314	-11.60
0022	-3.49	1034	-3.37	2035	2.06	3323	-0.11
0033	0.05	2002	-0.53	3003	0.56	3325	-0.61
0044	-0.09	2011	-0.06	3014	6.09	3336	-0.66
1001	0.31	2013	86.23	3025	-0.28		
1012	-239.83	2020	-0.04	3036	0.26		

Table 7

Potential expansion coefficients $\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$ for $R = 4 \text{ \AA}$, using the same notations as in Table 6. The *rms* error in the fit is 9.9 cm^{-1} .

$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$	$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$	$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$	$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$
0000	1561.3	1021	-46.3	2022	29.9	3303	44.4
0011	195.3	1023	198.4	2024	-235.4	3314	-378.1
0022	-94.7	1034	-116.4	2035	185.8	3323	-39.4
0033	42.4	2002	-4.5	3003	13.5	3325	99.3
0044	54.9	2011	-69.8	3014	194.3	3336	-76.7
1001	126.0	2013	1500.4	3025	-38.4		
1012	1946.5	2020	-34.4	3036	46.0		

4.3 Explicit minimal expansion

In the long- and medium-range part of the potential, we assume that the interaction can be approximated by the minimal expansion:

$$V(R, \Omega_{B1}, \Omega_{2B}) = \bar{u}_{0000}(R) \bar{B}_{0000}(\Omega_{B1}, \Omega_{2B}) + \bar{u}_{1012}(R) \bar{B}_{1012}(\Omega_{B1}, \Omega_{2B}) + \bar{u}_{2013}(R) \bar{B}_{2013}(\Omega_{B1}, \Omega_{2B}) \quad (14)$$

Each expansion coefficient obey inverse power laws over the intermolecular distance R . Numerical values have been obtained by a least square fit over

Table 8
Potential expansion coefficients $\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$ for $R = 3 \text{ \AA}$, using the same notations as in Table 6. The *rms* error in the fit is 207.9 cm^{-1} .

$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$	$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$	$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$	$l_1 m_1 l_2 l$	$\bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}$
0000	11690.8	1021	-347.1	2022	944.6	3303	3441.4
0011	6455.2	1023	1368.9	2024	-3862.0	3314	-296.5
0022	5388.9	1034	80.0	2035	1426.3	3323	-215.8
0033	2376.1	2002	-3919.4	3003	-1318.9	3325	1405.2
0044	1105.7	2011	739.3	3014	328.5	3336	408.7
1001	3356.4	2013	6211.6	3025	-386.4		
1012	-4160.2	2020	-634.3	3036	146.2		

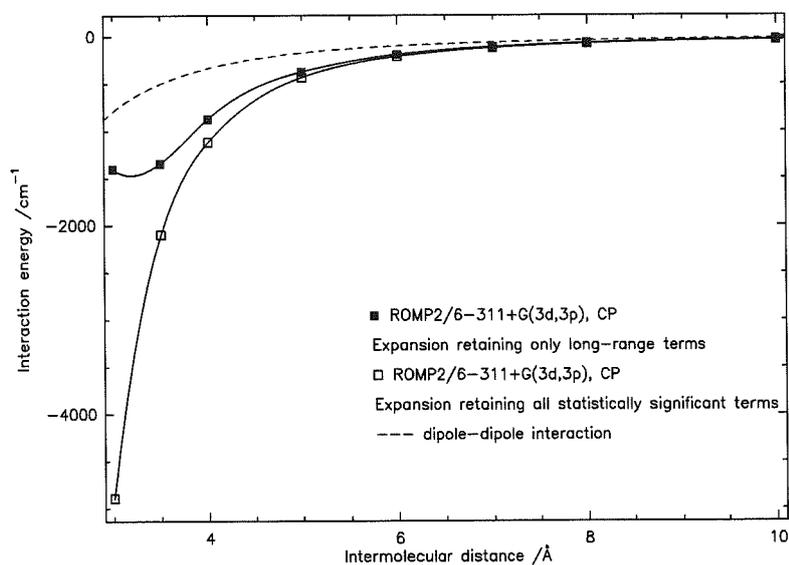


Fig. 5. Comparison of the CN-NH₃ interaction potential developed on long-range terms only (dipole-dipole, CN dipole-NH₃ quadrupole and dispersion contributions) and on all relevant terms, for the C_{3V} approach (a) (cf. Fig. 1).

distances from 4 to 12 Å:

$$\bar{u}_{1012}(R) = \frac{C_3}{R^3}, \quad C_3 = -1.24 \pm 0.01 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^3 \quad (15)$$

$$\bar{u}_{2013}(R) = \frac{C_4}{R^4}, \quad C_4 = 3.69 \pm 0.16 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^4 \quad (16)$$

$$\bar{u}_{0000}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad \epsilon = 1772 \pm 25 \text{ cm}^{-1}, \quad \sigma = 3.32 \pm 0.01 \text{ \AA} \quad (17)$$

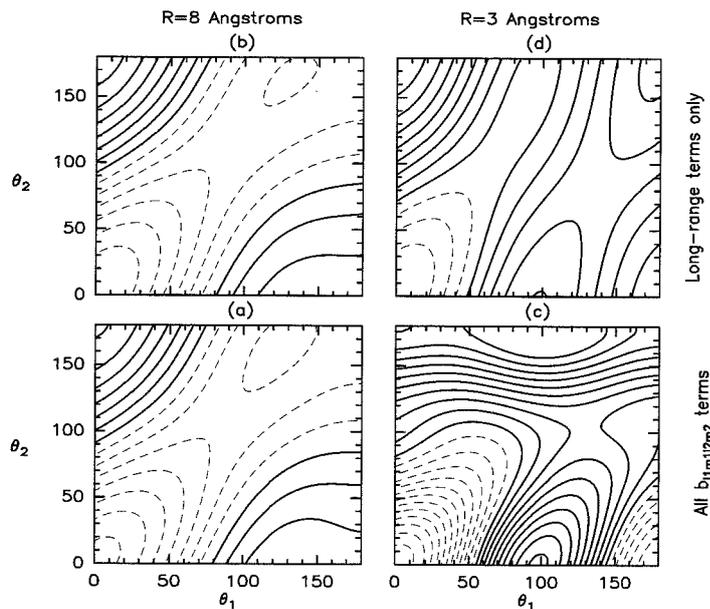


Fig. 6. Angular sections for the CN-NH₃ hypersurface ($\phi_1 = \phi_2 = 0$), including all expansion coefficients on plots (a) and (c), and selecting only the three dominant long-range contributions on plots (b) and (d) (see Tables 6, 8 and text). Intermolecular distance is 8 Å for (a) and (b), and 3 Å for (c) and (d). Negative contour levels are denoted with dashed lines; the zero level is denoted with the first solid line. The contour spacing is 10 cm⁻¹ for (a) and (b), and 400 cm⁻¹ for (c) and (d).

The fitted values of C_3 and C_4 are consistent with the *ab initio* values of CN and NH₃ dipoles (cf. Table 2) and NH₃ quadrupole⁴.

Asymptotically, the isotropic potential reduces to:

$$V_{isot.} = \bar{u}_{0000}(R)\bar{B}_{0000} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (18)$$

with $C_6 = 4\epsilon\sigma^6/4\pi = 7.55 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$. This contributions includes the isotropic part of both induction and dispersion energies. Indeed, if we consider the well-known London approximation for the dispersion energy [40]:

$$\epsilon_{disp} \approx -\frac{C_{disp}}{R^6} = -\frac{3E_1^*E_2^*}{2(E_1^* + E_2^*)} \frac{\alpha_1\alpha_2}{R^6} \quad (19)$$

⁴ At the MP2/6-311+G(3d,3p) level, $\|Q_{NH_3}\| = 6.79 \times 10^{-26} \text{ e.s.u. cm}^2$.

and the classical expression for the induction energy [40]:

$$e_{ind} \approx -\frac{C_{ind}}{R^6} = -\frac{\mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1}{R^6} \quad (20)$$

we find $C_{disp} = 3.66 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ and $C_{ind} = 0.48 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ (molecular parameters are listed in Table 2). Thus, the dominant term is the dispersion energy and, as usually in the case of neutral molecules, we find the induction forces to be quite small.

Moreover, if we compare C_6 and C_{disp} values, we notice that the *ab initio* value, which is probably a lower limit due to the limited ROMP2 treatment of the electronic correlation, is about twice the predicted London energy. For small molecules, Sinanoğlu mentioned [41] that in the London formula (19), the ionization potential E^* must be replaced with $a \times E^*$ where a is empirically determined in the range $a \in [1..2]$. Although the choice of a is not critical for a collision of two strong dipoles, the magnitude of the London potential between polyatomic collision partners is often the most important source of uncertainty in calculations, as mentioned by Phillips [42]. It is particularly important when dispersion is predominant, which is the case for most dipole-quadrupole reactions [9,43].

5 Discussion

Recent low temperature measurements on radical-neutral systems have exhibited unexpected inverse-temperature dependences of several reaction rates. In particular, the reaction of CN with NH_3 provides a striking disagreement with all previous theoretical predictions based on long-range capture theories. We have undertaken *ab initio* calculations for the CN- NH_3 system in order to assess the multipolar expansions used in usual capture theories. A numerical expansion of the potential energy surface computed at the ROMP2/6-311+G(3df,3pd) level (including CP corrections) shows that three multipolar contributions predominate in the intermediate- and long-range part of the interaction, namely the dipole-dipole, CN dipole- NH_3 quadrupole, and dispersion terms. The dispersion interaction is predicted to be large (twice the London value). Elaborate coupled-cluster calculations based on ROHF references should confirm these preliminary findings based on second order perturbation theory, and should enable to explore the short-range region as well as relevant reaction paths (calculations are in progress with the ACESII code, in collaboration with Josef Noga).

Concerning capture calculations, the presence of three significant multipolar interactions does not allow analytical predictions for the rate constant

temperature dependence. For individual dipole-dipole, quadrupole-dipole and dispersion interactions, the IOSA approximation leads to $T^{-1/6}$, T^0 and $T^{1/6}$ dependences respectively [8]. If additivity is assumed, the three contributions can be treated separately [9]. In this case, the IOSA approximation would predict a T^n temperature dependence with $-1/6 < n < 1/6$, opposed to the $T^{-1.14}$ dependence observed experimentally. We have already confirmed this very flat rate behaviour using classical trajectory calculations [44].

Although long-range capture theories have shown great success for ion-molecule reactions, their use for neutral-neutral reactions has already been questioned. Liao and Herbst used long-range capture theories with a range of anisotropic potential to calculate rate constants for the CN+C₂H₂ reaction [43]. They predicted a temperature dependence in severe disagreement with measurements and concluded that short range and/or statistical effects are probably important and must be taken into account. In two recent papers, Herbst and Woon investigated *ab initio* potential surfaces as well as reaction dynamics [45,46]. They showed that short-range effects are likely to play a significant role.

As discussed by Sims and Smith [5], rotational excitation could reduce reactivity at high temperatures because the rotational motion might prevent the reactants to find the most favorable orientation to react. In that case, capture alone may be insufficient to model the rate dependence, and short-range chemical forces could play an important role in determining the actual reaction rate constant. We will present detailed numerical investigations about short-range rotational effects in a forthcoming paper [44], in a first attempt to model how the capture process could affect the subsequent evolution of the reactive complex.

Acknowledgement

The *ab initio* potential energy surface presented in this paper was computed at the “Centre National Universitaire Sud de Calcul” (project ast2028) which is gratefully acknowledged. Preliminary and additional calculations have been carried out on the workstations of the “Service Commun de Calcul Intensif de l’Observatoire de Grenoble”. One of us (A.F.) is supported by a fellowship of the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Appendix. Explicit minimal expansion in terms of space-fixed coordinates.

In view of forecoming dynamics calculations [44], we give here the explicit form of the expansion of the CN-NH₃ potential in terms of space-fixed coordinates.

We define the orientation of molecule 1 (NH₃) and molecule 2 (CN) with respect to an arbitrary space-fixed system by Euler-angles $\Omega_{1S} = (\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ and $\Omega_{2S} = (\alpha_2, \beta_2, 0)$ (cf. Section 3.1). The direction of the intermolecular vector is described by $\hat{R} = (\theta, \phi)$. Using these conventions, the interaction potential takes the form (cf. Section 3.2):

$$V(\mathbf{R}, \Omega_{1S}, \Omega_{2S}) = \sum_{l_1, m_1=3n} \sum_{l_2, l} \bar{u}_{l_1 m_1 l_2 l}(R) \bar{S}_{l_1 m_1 l_2 l}(\Omega_{1S}, \Omega_{2S}, \hat{R}) \quad (21)$$

where $\bar{S}_{l_1 m_1 l_2 l}(\Omega_{1S}, \Omega_{2S}, \hat{R})$ is the normalized spherical tensor:

$$\begin{aligned} \bar{S}_{l_1 l_2 l m_1}(\Omega_{1S}, \Omega_{2S}, \hat{R}) = \alpha_{l_1 m_1 l_2 l} \sum_{m m' m''} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m & m' & m'' \end{pmatrix} \\ \left[D_{m' m_1}^{l_1 \star}(\Omega_{1S}) D_{m'' 0}^{l_2 \star}(\Omega_{2S}) C_{lm}(\hat{R}) + D_{m' m_1}^{l_1}(\Omega_{1S}) D_{m'' 0}^{l_2}(\Omega_{2S}) C_{lm}^*(\hat{R}) \right] \end{aligned} \quad (22)$$

with the normalization factor:

$$\alpha_{l_1 m_1 l_2 l} = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l + 1)}{2(1 + \delta_{m_1 0}(-1)^{l_1 + l_2 + l})}} \quad (23)$$

According to Section 4.2, the long- and medium-range part of the CN-NH₃ potential can be approximated by the minimal expansion:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{R}, \Omega_{1S}, \Omega_{2S}) = \bar{u}_{0000}(R) \bar{S}_{0000}(\Omega_{1S}, \Omega_{2S}, \hat{R}) \\ + \bar{u}_{1012}(R) \bar{S}_{1012}(\Omega_{1S}, \Omega_{2S}, \hat{R}) + \bar{u}_{2013}(R) \bar{S}_{2013}(\Omega_{1S}, \Omega_{2S}, \hat{R}) \end{aligned} \quad (24)$$

where

$$\bar{S}_{0000} = \frac{1}{4\pi} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_{1012} = \frac{3\sqrt{6}}{8\pi} \left[\frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin \beta_1 \sin \beta_2 \cos(\alpha_1 + \alpha_2 - 2\phi) \right. \\ \left. + \cos \theta \sin \theta (\sin \beta_1 \cos \beta_2 \cos(\phi - \alpha_1) \right. \\ \left. + \sin \beta_2 \cos \beta_1 \cos(\phi - \alpha_2)) \right] \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{6}(3\cos^2\theta - 1)\sin\beta_1\sin\beta_2\cos(\alpha_1 - \alpha_2) \\
& +\frac{1}{3}(3\cos^2\theta - 1)\cos\beta_1\cos\beta_2] \\
\bar{S}_{2013} = & \frac{15}{8\pi} \left[-\frac{1}{4}\sin^3\theta\sin^2\beta_1\sin\beta_2\cos(3\phi - 2\alpha_1 - \alpha_2) \right. \\
& -\frac{1}{2}\sin^2\theta\cos\theta\sin^2\beta_1\cos\beta_2\cos(2\phi - 2\alpha_1) \\
& -\sin^2\theta\cos\theta\cos\beta_1\sin\beta_1\sin\beta_2\cos(\alpha_1 + \alpha_2 - 2\phi) \\
& +\frac{1}{10}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)\left(\frac{1}{2}\sin^2\beta_1\sin\beta_2\cos(\phi - 2\alpha_1 + \alpha_2) \right. \\
& - (3\cos^2\beta_1 - 1)\sin\beta_2\cos(\phi - \alpha_2) \\
& \left. - 4\cos\beta_1\sin\beta_1\cos\beta_2\cos(\phi - \alpha_1) \right) \\
& +\frac{1}{5}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)(\cos\beta_1\sin\beta_1\sin\beta_2\cos(\alpha_1 - \alpha_2) \\
& \left. -\frac{1}{2}(3\cos^2\beta_1 - 1)\cos\beta_2) \right] \tag{27}
\end{aligned}$$

References

- [1] T.J. Millar and D.A. Williams, *Rate coefficients in Astrochemistry*, (Kluwer, Dordrecht, 1988).
- [2] E. Herbst, in: *Reviews in Modern Astronomy*, ed. G. Klare (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988) p.114.
- [3] E. Herbst, H.-H. Lee, D.A. Howe, T.J. Millar, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 268 (1994) 335.
- [4] R.P.A Bettens, H.-H. Lee, E. Herbst, *ApJ* 443 (1995) 664.
- [5] I.R. Sims and I.W.M. Smith, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46 (1995) 109.
- [6] I.R. Sims, J.L. Queffelec, A. Defrance, C. Rebrion-Rowe, D. Travers, P. Bocherel, B.R. Rowe, I.W.M. Smith, *J. Chem. Phys.* 100(6) (1994) 4229.
- [7] R.F. Meads, R.G.A.R. Maclagan, L.F. Phillips, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3257.
- [8] D.C. Clary, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990) 61.
- [9] T. Stoecklin, C.E. Dateo, D.C. Clary, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87(11) (1991) 1667.
- [10] T. Stoecklin, D.C. Clary, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 341 (1995) 53.
- [11] S.J. Klippenstein and Y.W. Kim, *J. Chem. Phys.* 99(8) (1993) 5790.
- [12] Gaussian 94, Revision D.3, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995; J.B. Foresman and A. Frish, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (Gaussian Inc., 1996).
- [13] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio molecular theory* (John Wiley & Sons, Inc, 1986).
- [14] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th edition (1993-1994).
- [15] J.A. Pople and R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 571.
- [16] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 179.
- [17] C. Møller and M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [18] R.J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem* 32 (1981) 359.
- [19] J. Noga, *Acta Universitatis Debreceniensis de Ludivico Kossuth Nominatae Series Physica et Chimica XXX/2* (1995) 67.

- [20] R.H. Nobes, J.A. Pople, L. Radom, N.C. Handy, P.J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* 138 (1987) 481.
- [21] P.M.W. Gill, J.A. Pople, A. Radom, *J. Chem. Phys.* 89(12) (1988) 7307.
- [22] I. Mayer and P. Valiron, *J. Chem. Phys.* 109(9) (1998) 3360, and references therein.
- [23] I. Mayer and P.R. Surján, *Chem. Phys. Lett.* 191 (1992) 497.
- [24] P. Valiron and I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 275 (1997) 46.
- [25] G. Lendway and I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, accepted for publication.
- [26] J.D. Watts, J. Gauss, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 98(11) (1993) 8718.
- [27] P. Valiron, F. Roch, A. Faure, G. Gil, *Revue du CNUSC*, in preparation.
- [28] I.R. Sims and I.W.M. Smith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 84(5) (1988) 527.
- [29] C.G. Gray, *Can. J. Phys.* 54 (1976) 505.
- [30] A.J. Stone, *Molec. Phys.* 36 (1978) 241.
- [31] A.J. Stone and R.J.A. Tough, *Chem. Phys. Lett.* 110 (2) (1984) 123.
- [32] D.M. Brink and G.R. Satchler, *Angular Momentum* (Oxford Univ. Press, 1968).
- [33] S.L. Price, A.J. Stone, M. Alderton, *Molec. Phys* 52 (1984) 987.
- [34] C. Rist, M.H. Alexander, P. Valiron, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4662.
- [35] S. Green, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 3463.
- [36] C. Rist and P. Valiron, to be published.
- [37] A.H. Stroud, *Approximate calculation of multiple integrals* (Prentice-Hall, Inc, 1971).
- [38] P.J. Davis and P. Rabinowitz, *Some Monte-Carlo Experiments in Computing Multiple Integrals* (*Math. Tables Aids Comput.*, v.10, 1956, pp 1-8. MR 17, 901)
- [39] <mailto:Alexandre.Faure@obs.ujf-grenoble.fr> and soon:
<http://laog.obs.ujf-grenoble.fr/~valiron>
- [40] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley, 1954).
- [41] O. Sinanoğlu, in: *Intermolecular Forces, Advances in Chemical Physics Vol.12*, ed. J.O. Hirschfelder (Madison, Wisconsin, 1967) p.283.
- [42] L.F. Phillips, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7482.
- [43] Q. Liao and E. Herbst, *ApJ* 444 (1995) 694.
- [44] A. Faure, C. Rist, P. Valiron, to be submitted to *Astronomy & Astrophysics*.
- [45] D.E. Woon and E. Herbst, *ApJ* 477 (1997) 204.
- [46] E. Herbst and D.E. Woon, *ApJ* 489 (1997) 109.

1.3 Compléments

1.3.1 L'erreur de superposition de base

Dans notre étude *ab initio* du système CN-NH₃, les énergies d'interaction ont été calculées à partir de la formule de *contreponds* (Eq. (1) de l'article). Cette formule permet de corriger, au moins en partie, l'effet de *superposition de base*. Cet effet *non physique* provient de l'utilisation, en chimie quantique, de bases *incomplètes* engendrant une incohérence dans le calcul des énergies d'interaction.

Considérons le système AB constitué des deux monomères A et B (par exemple A=CN, B=NH₃). L'énergie d'interaction entre les deux monomères s'écrit *a priori*:

$$\Delta E = E_{AB}(\chi_A + \chi_B) - E_A(\chi_A) - E_B(\chi_B) \quad (1.1)$$

où χ_i ($i = A, B$) symbolise la base utilisée centrée sur les atomes de i , $E_i(\chi_i)$ représente l'énergie pour la géométrie d'équilibre du monomère i dans la base χ_i et $E_{AB}(\chi_A + \chi_B)$ est l'énergie du complexe AB dans la base centrée sur tous les atomes. Lorsque l'énergie $E_A(\chi_A)$ est calculée, les électrons de A ont à leur disposition les orbitales centrées sur les atomes de A; lorsque $E_{AB}(\chi_A + \chi_B)$ est calculée, les électrons de chaque monomère ont à leur disposition, en plus des orbitales centrées sur leurs propres noyaux, les orbitales centrées sur la molécule partenaire. La description de la structure électronique de chaque monomère est donc améliorée *au sein du complexe* par l'utilisation partielle des fonctions de base centrées sur la molécule partenaire. L'énergie du complexe profite ainsi d'une baisse "artificielle" par rapport à celle des monomères séparés. Cet artefact est appelé *erreur de superposition de base* (Basis Set Superposition Error, BSSE). La BSSE est d'autant moins importante que la base utilisée est complète et que les monomères sont éloignés.

En 1969-1970, Boys & Bernardi (1970) ont introduit une correction heuristique *a posteriori* de la BSSE, appelée formule de contreponds. Cette formule nécessite de recalculer les énergies des monomères pour chaque arrangement géométrique du système dans la base du complexe :

$$\Delta E = E_{AB}(\chi_A + \chi_B) - E_A(\chi_A + \chi_B) - E_B(\chi_A + \chi_B) \quad (1.2)$$

La validité de cette méthode a été largement débattue par la communauté des chimistes théoriciens; elle reste cependant la technique la plus utilisée pour corriger la BSSE. De façon alternative, Mayer et Valiron ont développé une méthode conceptuellement exacte pour résoudre les problèmes de BSSE, basée sur l'approche de *l'hamiltonien chimique* (Chemical Hamiltonian Approach, CHA, Mayer (1983)). Cette approche a été récemment développée pour prendre en compte la corrélation électronique au niveau Møller-Plesset (Mayer & Valiron 1998); la comparaison avec la méthode du contreponds a révélé un excellent accord, indiquant que les deux approches prennent correctement en compte les effets BSSE.

La Fig. 1.1 rend compte de la correction apportée par la formule de contreponds dans le cas de l'interaction CN-NH₃, calculée au niveau ROMP2/6-311+(3d,3p). On remarque que la correction devient significative à courte-portée ($R < 4 \text{ \AA}$), lorsque les monomères pénètrent

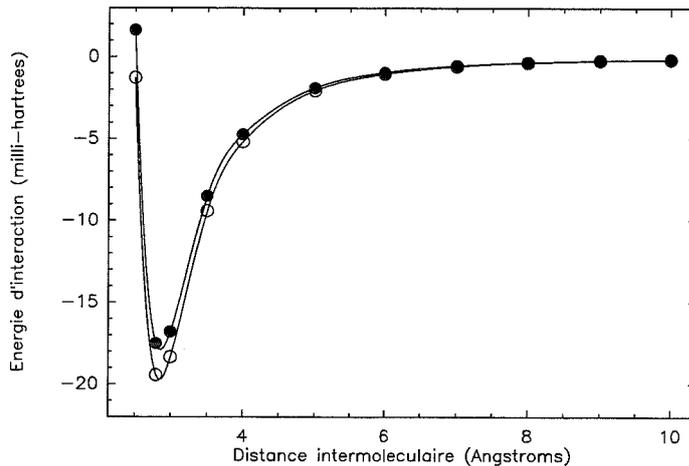


FIG. 1.1 – Illustration de la correction de contreponds sur l'énergie d'interaction du système CN-NH₃. ○ : sans correction; ● : avec correction.

dans la région où le recouvrement des orbitales est le plus important. Dans cette région, les effets de *relaxation de géométrie* sont également significatifs (Faure *et al.* 1999a); ces effets correspondent à la déformation progressive de la géométrie d'équilibre des monomères et à la formation du complexe de réaction.

1.3.2 Contamination de spin et moment dipolaire

Nous avons montré dans le cas du système CN-NH₃ que la contamination de spin est probablement responsable de la mauvaise convergence des traitement post-SCF. En fait, cette contamination entraîne également une mauvaise description de la répartition des charges, et donc des moments multipolaires.

En chimie quantique, le moment dipolaire μ peut être calculé comme la dérivée première de l'énergie par rapport à un champ électrique. En effet, lorsqu'un champ \mathcal{E} est appliqué à une molécule polaire, l'énergie de celle-ci devient en première approximation :

$$E(\mathcal{E}) = E(0) - \mu \cdot \mathcal{E} \quad (1.3)$$

où $E(0)$ est l'énergie de la molécule non-perturbée. Si \mathcal{E} représente une perturbation suffisamment faible, le moment dipolaire s'écrit (Hehre *et al.* 1986) :

$$\mu = - \left[\frac{\partial E(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right]_{\mathcal{E}=0} \quad (1.4)$$

De façon alternative, la valeur du moment dipolaire peut être obtenue comme la valeur moyenne de l'opérateur $\hat{\mu} = \sum_i q_i \hat{r}_i$ en utilisant la fonction d'onde du système non perturbé :

$$\mu = \int \Psi^*(0) \hat{\mu} \Psi(0) \quad (1.5)$$

Dans le cas de la fonction d'onde $\Psi(0)$ exacte (solution de l'équation de Schrödinger), les deux approches sont strictement équivalentes et l'on obtient l'égalité :

$$\left[\frac{\partial E(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right]_{\mathcal{E}=0} = - \int \Psi^*(0) \hat{\mu} \Psi(0) \quad (1.6)$$

Cette équation, dans le cas d'une perturbation \mathcal{E} quelconque, représente la forme générale du théorème de Hellmann-Feynman (Levine 1991). Elle est vérifiée dans le cas de certaines approximations, en particulier dans la théorie de Hartree-Fock, même en base finie (Hehre *et al.* 1986). Cependant, pour la plupart des modèles théoriques post-SCF, les Eqs. (1.4) et (1.5) conduisent à des valeurs différentes (Hehre *et al.* 1986). Le programme *Gaussian94* permet de calculer les moments dipolaires pour un certain nombre de modèles théoriques à partir de l'expression (1.4).

Au niveau Hartree-Fock, l'erreur commise sur les valeurs des dipôles est en général de l'ordre de 10%. La prise en compte de la corrélation électronique permet d'approcher les valeurs expérimentales à quelques pourcents (Hehre *et al.* 1986). Dans le cas du radical CN, nous avons observé un important désaccord entre les valeurs des dipôles calculées aux niveaux UHF, ROHF et UMP2 et les valeurs expérimentales (cf. Table 2 de l'article). La valeur au niveau ROMP2 n'étant pas disponible avec *Gaussian94*, nous l'avons calculée en introduisant deux charges élémentaires disposées symétriquement par rapport à CN le long de l'axe du dipôle (voir Fig. 1.2).

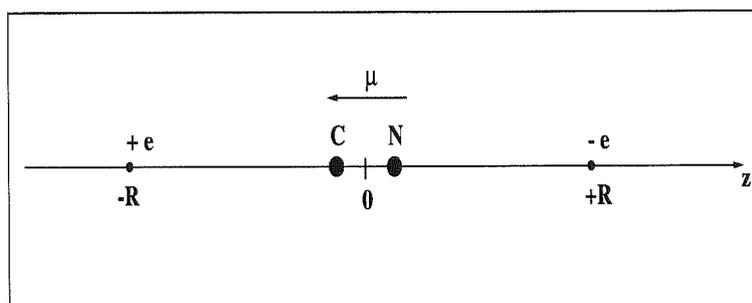


FIG. 1.2 – Schéma de l'utilisation de deux charges élémentaires $+e$ et $-e$ pour calculer le moment dipolaire de CN. Voir texte.

En effet, ces charges induisent un potentiel électrique $U(\mathbf{r})$ qui interagit avec les différents moments multipolaires de CN, conduisant à l'énergie d'interaction (voir, par exemple, Cohen-Tannoudji *et al.* (1973)) :

$$\Delta E = \mu_{\text{CN}} \sum_i \left[\frac{\partial U}{\partial x_i} \right]_{r=0} + Q_{\text{CN}} \sum_{i,j} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{r=0} + \dots \quad (1.7)$$

où $x_i, x_j = x, y$ ou z . Les termes de cette équation décrivent le couplage du potentiel avec le moment dipolaire μ_{CN} , le tenseur moment quadrupolaire Q_{CN} , *etc.* En fait, les termes d'ordre supérieur sont négligeables (Kaplan (1986)). L'intérêt de placer deux charges symétriques est d'annuler le couplage avec le moment quadrupolaire (car les dérivées secondes du potentiel à l'origine sont strictement égales à zéro). Ainsi, le moment dipolaire (porté par l'axe Oz) s'écrit simplement :

$$\mu_{\text{CN}} = \frac{\Delta E}{\sum_i \left[\frac{\partial U}{\partial x_i} \right]_{r=0}} = - \frac{\Delta E}{\mathcal{E}(r=0)} \quad (1.8)$$

où $\mathcal{E}(r = 0) = 2e/R^2$ est le module du champ électrique à l'origine (en unités atomiques).

Nous avons validé cette méthode par comparaison avec les calculs *Gaussian* disponibles et avons montré qu'au niveau ROMP2, la description *ab initio* du dipôle de CN est en raisonnable accord avec la valeur expérimentale (cf. Table 2 de l'article). Ce point nous a permis de conclure 1) que la contamination de spin est responsable d'une mauvaise description du moment dipolaire dans le cas des espèces à couche ouverte et 2) que le traitement de la corrélation électronique améliore significativement cette description lorsque le déterminant Hartree-Fock est "spin-restreint".

Chapitre 2

Dynamique classique du système CN+NH₃

Sommaire

2.1	Présentation générale de l'étude	111
2.2	Publication	113
2.3	Compléments	121

2.1 Présentation générale de l'étude

Objectifs

Le but de l'étude présentée dans ce chapitre est de déterminer, à partir de la méthode des trajectoires classiques, le taux de réaction CN+NH₃ sur le domaine de température examiné par l'expérience CRESU (25–300 K). Il s'agit d'une part de confirmer l'échec de l'approximation de capture pour ce système, et d'autre part d'envisager et d'examiner un processus à courte-portée capable de rendre compte de la forte décroissance du taux de réaction avec l'élévation de la température. En effet, les théories standards à longue-portée supposent qu'une fois que la capture a eu lieu, le complexe de réaction perd "la mémoire" des détails de la collision et conduit nécessairement aux produits de réaction. Nous nous proposons ici d'aller "au-delà" de l'approximation de capture en prenant en compte l'état rotationnel des réactifs à l'entrée de la voie réactive, et en estimant l'influence d'éventuels effets de sélectivité angulaire sur le mécanisme réactionnel. Cependant, la surface de potentiel utilisée ne permettant pas de traiter explicitement les effets à courte-portée, cette étude représente seulement une *tentative préliminaire et exploratoire* d'évaluer l'importance de processus consécutifs à la capture, sans entrer dans la complexité du réarrangement des liaisons.

Résultats

Nous montrons dans cette étude qu'une approximation de capture conduit à une dépendance "plate" du taux de réaction CN+NH₃ en fonction de la température, en profond désaccord avec la loi en $T^{-1.14}$ observée expérimentalement. Afin de "dépasser" la simple approche de capture, nous développons un modèle rudimentaire de *sélectivité rotationnelle*, basé sur l'idée qu'à "haute" température l'excitation rotationnelle des réactifs peut les empêcher de trouver le chemin réactionnel, par un effet de "ricochet". Notre modèle, associé à un critère dynamique particulièrement simple, permet de reproduire quantitativement les mesures CRESU, et indique le rôle "clef" que pourrait jouer l'excitation rotationnelle dans la région de formation du complexe de réaction.

Conclusion

Nos résultats encouragent vivement des études complémentaires, afin d'estimer l'importance des effets rotationnels dans le cadre de modèles prenant explicitement en compte les termes d'interaction à courte-portée. Notre étude souligne également l'importance probable des effets "d'orientation" dus aux forces chimiques, lesquelles permettent au complexe collisionnel de trouver le chemin réactionnel.

Publication

Astronomy and Astrophysics, **348**, 972-977 (1999)

**Temperature dependence of the CN+NH₃ reaction under
interstellar conditions : beyond capture theories?**

Alexandre Faure, Claire Rist, Pierre Valiron

Astron. Astrophys. 348, 972–977 (1999)

 ASTRONOMY
 AND
 ASTROPHYSICS

Temperature dependence for the CN+NH₃ reaction under interstellar conditions: beyond capture theories?

Alexandre Faure, Claire Rist, and Pierre Valiron

Laboratoire d'Astrophysique de l'Observatoire de Grenoble, UMR 5571 CNRS – Université J. Fourier, B.P. 53, F-38041 Grenoble Cedex 9, France

Received 3 March 1999 / Accepted 28 May 1999

Abstract. The reaction between the radical CN and NH₃ is representative of the important class of radical-neutral reactions that proceed rapidly at low temperature, due to strong inverse temperature dependences. Such reactions are assumed to be of great importance in the gas-phase chemistry of dense interstellar clouds; unfortunately, their temperature dependence is poorly understood theoretically. We estimated the rate constant for the CN+NH₃ reaction as a function of temperature in the range 25–300 K, using the classical trajectory Monte Carlo approach. Employing an accurate *ab initio* potential energy surface, we confirm that capture approximations lead to a flat temperature dependence for the rate constant, in severe disagreement with the strong inverse temperature dependence observed experimentally. In order to understand the cause of this severe discrepancy, we investigated the possible influence of the rotation of reactants on the short-range dynamics. We present a crude illustrative model which reproduces both magnitude and temperature dependence of the experimental rate constant. This study emphasizes the importance of the formation conditions of the reaction complex and constitutes a first attempt to evaluate the relevance of processes subsequent to capture.

Key words: molecular processes – scattering – ISM: clouds – ISM: molecules

1. Introduction

Until recently, the chemical models of cold interstellar clouds were dominated by processes involving electrically charged species, such as ion-molecule reactions and dissociative recombinations (Herbst, 1995). Neutral-neutral reactions were supposed to be slow at low temperatures because they are generally dominated by activation barriers at short-range. This assumption is now being questioned, owing to recent experiments showing that certain classes of neutral-neutral reactions proceed rapidly at low temperatures (Herbst et al., 1994; Bettens et al., 1995; Lee et al., 1996). All these rapid reactions involve at least one radical (species with a nonsinglet ground electronic state). In particular, Sims et al. showed that several reactions between CN, OH and CH radicals and neutral species occur rapidly at

temperatures as low as 13 K, with unexpected inverse temperature dependences of the rate constants (Sims & Smith, 1995; Canosa et al., 1997).

For such rapid reactions, capture theories were expected to be successful (Clary, 1990). The *capture approximation* assumes (a) that the reaction rate is controlled by the dynamics in the long-range part of the entrance channel to the reaction and (b) that reaction occurs with unit probability once the molecules pass over the effective barrier to reaction. A large number of capture treatments have been developed and used with success for most ion-molecule reactions (see, e.g., Herbst (1996)). Recently, neutral-neutral reactions have been investigated with long-range potentials that contain both electrostatic, induction and dispersion terms. The use of capture theories for these reactions has been questioned because it generally leads to large overestimations of the measured rate constant values, particularly at room temperature (Stoecklin et al., 1991; Clary et al., 1994; Liao & Herbst, 1995). Moreover, the experimental temperature dependences are not reproduced by the calculations, especially when the dispersion term is included (Stoecklin et al., 1991).

The reaction of CN with NH₃ provides a striking example of a system having a large experimental rate that strongly increases with decreasing temperature (Sims et al., 1994):

$$k(T) = 2.77 \times 10^{-11} \left(\frac{T}{298}\right)^{-1.14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

The products of reaction are presumably HCN+NH₂ (Meads et al., 1993) but Herbst et al. (1994) also mentioned the thermodynamically possible set of products NH₂CN+H.¹ Stoecklin & Clary (1995) applied the rotationally adiabatic capture theory (AC) on the CN+NH₃ reaction using a long-range potential built as the sum of dipole-dipole, induction and dispersion multipolar contributions. They predicted a rate constant larger than the experimental value by a factor of 10 at 300 K, and pointed out the possible limitations of the potential used. In a recent paper (Faure et al., 1999), we investigated the long- and medium-range parts of the CN-NH₃ interaction in order to assess the use of multipolar approximations. We computed an accurate capture potential energy surface using *ab initio* quantum chemical techniques, and found that, although the dispersion term is

¹ The cyanamide molecule is an observed interstellar species (Turner et al., 1975).

large and competes with electrostatic interactions, the potential presents no unusual behaviour that could be responsible for the anomalous temperature dependence observed experimentally.

As discussed by Woon & Herbst (1997), the detailed temperature dependence for neutral reactions might depend on short-range processes, which are ignored by usual capture theories. The long-range interactions for neutral systems are relatively weak (in contrast to ion-molecule systems) and short-range forces could play an important role, which might increase in importance with increasing temperature (Klippenstein & Kim, 1993).

In the present paper, we report classical trajectory calculations which include short-range rotational effects, in a first attempt to evaluate the relevance of processes occurring subsequent to capture. The purpose of our study is (a) to confirm the failure of the capture approximation for the CN-NH₃ system and (b) to investigate the influence of short-range rotational barriers on reactivity, in order to evaluate the importance of the formation conditions of the reaction complex. In Sect. 2, we present the potential and Hamiltonian used in this work, and describe the computational technique. The results of classical trajectory calculations are presented and compared with experiment in Sect. 3. Concluding remarks concerning future works are made in Sect. 4.

2. Details of scattering calculations

2.1. Potential energy surface and Hamiltonian

The potential energy surface used in this work is a fit to accurate *ab initio* data², as described in our previous study (Faure et al., 1999). Both molecules were treated as rigid rotors as geometry relaxation was shown to affect the short-range reactive domain only. We obtained an analytical expansion of the capture potential surface V_{capt} at long- and intermediate range (namely for intermolecular separations larger than 4 Å), as the sum of dipole-dipole, CN dipole-NH₃ quadrupole and dispersion interactions:

$$V_{capt} = \frac{C_{d-d}}{R^3} + \frac{C_{d-q}}{R^4} + \frac{C_{disp}}{R^6} \quad (2)$$

The magnitudes and angular dependences of C_{d-d} , C_{d-q} and C_{disp} are given explicitly in Faure et al. (1999), in terms of body- and space-fixed coordinates.

In the present study, we performed classical trajectory calculations over V_{capt} . We used the space-fixed coordinates which describe the orientation of both molecules as follows:

- (R, θ, ϕ) describe the norm and direction of \mathbf{R} , the intermolecular vector which joins the centers of mass of both molecules. \mathbf{R} is the coordinate of *relative motion*.
- $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ are Euler angles which describe the orientation of NH₃ with respect to an arbitrary space-fixed system.
- (α_2, β_2) are Euler angles which describe the orientation of CN with respect to an arbitrary space-fixed system.

² Calculations were performed at the ROMP2/6-311+G(3d,3p) level of theory (including counterpoise corrections).

In the center of mass frame, the total hamiltonian takes the form:

$$H = H_{rel.} + H_{rot1} + H_{rot2} + V_{capt} \quad (3)$$

where

$$H_{rel.} = \frac{p_R^2}{2\mu} + \frac{1}{2\mu R^2} (p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}) \quad (4)$$

is the Hamiltonian of the relative motion,

$$H_{rot1} = \frac{1}{2I_{B1}} \left(p_{\beta_1}^2 + \frac{(p_{\alpha_1}^2 - \cos\beta_1 p_{\gamma_1})^2}{\sin^2\beta_1} \right) + \frac{p_{\gamma_1}^2}{2I_{C1}} \quad (5)$$

is the Hamiltonian of free NH₃ and

$$H_{rot2} = \frac{1}{2I_2} (p_{\beta_2}^2 + \frac{p_{\alpha_2}^2}{\sin^2\beta_2}) \quad (6)$$

is the Hamiltonian of free CN. The p_i are the generalized conjugated momenta, μ is the reduced mass, I_{B1} and I_{C1} are the principal moments of inertia of NH₃ and I_2 is the principal moment of inertia of CN.

The equations of motion of both molecules were derived from Hamilton's equations:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad \text{and} \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad (7)$$

which were numerically integrated with an extrapolation algorithm (Bulirsch & Stoer, 1966). The conservation of energy and momentum resulted from the integration of Eqs. (7), and provided a numerical consistency check for the whole procedure. We achieved an accuracy of 10^{-10} over typical trajectories.

2.2. The Classical Trajectory Monte Carlo method

In the Classical Trajectory Monte Carlo (CTMC) method, one examines a batch of trajectories sampled with random initial conditions, and makes a statistical analysis of the outcome.

In the present study, we calculated the rate constant $k(T)$ for five different temperatures T , namely 25, 50, 100, 200 and 300 K. For each temperature, five relevant collision velocities v_c were selected (in the range $0.1 \leq v_c \leq 1.5 \text{ km s}^{-1}$) to obtain the cross section as an analytic function of v_c (see below). Batches of 1000 trajectories were run for each value of the collision velocity. For each temperature, the initial rotational energies of both molecules were assigned to correspond to quantum states (using the correspondence principle) and were weighted according to the Boltzmann distribution (using the von Neumann rejection technique, see e.g. Mayne (1996)). Concerning ammonia, the statistical weight due to nuclear spin was neglected because classical trajectories were found to be insensitive to the ortho-para distinction. All angular variables were Monte Carlo selected from appropriate distributions, as described in Levine & Bernstein (1974). The initial values of R were chosen sufficiently large to neglect the residual interaction potential between CN and NH₃ ($R_{init.} \approx 100 \text{ Å}$). Finally, the sample of impact parameters b was constructed from a uniform distribution in b^2 in the range $[0..b_{max}]$, where b_{max} is the upper limit beyond which no reaction occurs.

The probability of reaction for each individual trajectory was defined as the unit step function (Levine & Bernstein, 1974):

$$P_R = \begin{cases} 1, & \text{if reaction occurs} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (8)$$

Different criteria for P_R were used in Sect. 3, depending on various approximations (Eqs. (13), (17), (18)).

According to the Monte Carlo sampling, the total cross section was calculated as:

$$\sigma_R(T, v_c) = \frac{N_R}{N} \pi b_{max}^2 \quad (9)$$

where N_R is the total number of reactive trajectories sampled over the initial conditions, and N is the total number of trajectories sampled. The cross section has a standard deviation of:

$$\Delta\sigma_R = \sigma_R \times \left(\frac{N - N_R}{N N_R} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

For each temperature, we found that a good fit of the resulting cross sections is obtained using the non-linear functional form:

$$\sigma_R(T, v_c) = A(T) v_c^{B(T)} \quad (11)$$

where $A(T)$ and $B(T)$ are the fitting parameters.

Finally, the reaction rate constant at a temperature T was evaluated as an appropriate integral of the cross section over a Maxwell-Boltzmann distribution of collision velocities. Analytic integration using Eq. (11) gives:

$$k(T) = A(T) \sqrt{\frac{8}{\pi}} 2^{\frac{B(T)}{2}} \Gamma\left(2 + \frac{B(T)}{2}\right) \left(\frac{k_b T}{\mu}\right)^{\frac{1+B(T)}{2}} \quad (12)$$

where k_b is the Boltzmann's constant, μ is the reduced mass and Γ is the Euler gamma function.

3. Results

3.1. Capture calculations

In accordance with the usual capture approximation, we defined the probability of reaction for an individual trajectory as:

$$P_R = \begin{cases} 1, & \text{if the reactive region is reached, i.e. } R \leq 4 \text{ \AA} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (13)$$

Within the AC theory, the simplest approach is the infinite-order sudden approximation (ACIOSA) (Clary, 1984). For each long-range interaction term, the ACIOSA provides a simple analytical prediction of the temperature dependence expected for capture rate constants (Clary, 1990). For most interactions (except the highly anisotropic ion-dipole potential), the ACIOSA was shown to give results in good agreement with the more accurate partial and global centrifugal sudden approximations (ACPCSA and ACGCSA) (Clary, 1984; Stoecklin et al., 1991).

In Fig. 1, we present a comparison between experimental and capture rate constants for the CN+NH₃ reaction. ACIOSA and CTMC calculations use the potential given by Eq. (2). Since the three interactions do not present the same dependence on R ,

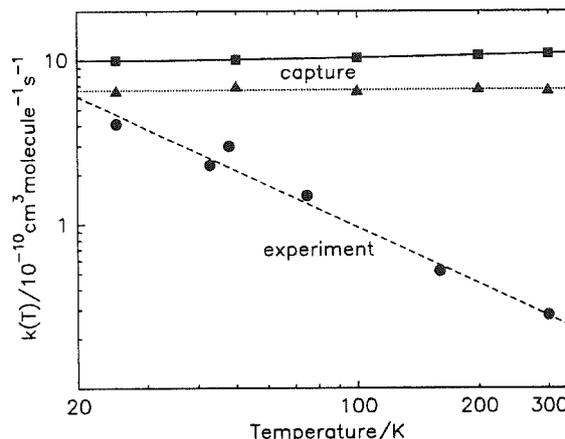


Fig. 1. The rate constant k for the reaction CN+NH₃ as a function of temperature. Capture calculations are compared to experiment. (■): ACIOSA calculations; (▲): CTMC calculations; (●): experimental data (from Sims et al. (1994)). The solid line is the analytic ACIOSA, dashed and dotted lines are least-squares fits of experimental data and CTMC calculations, respectively. CTMC errorbars (corresponding to 2 standard deviations) are of the size of the triangles.

it is not possible to obtain an analytical ACIOSA rate constant including simultaneously the three contributions. An approximate solution to this problem is to sum the different contributions, as discussed by Stoecklin et al. (1991). This analytical approach was shown to give a good approximation of the temperature dependence of the rate constant (in comparison with more elaborate calculations), but to overestimate its magnitude.

We calculated ACIOSA rate constants for each term of Eq. (2), using the formulae (47b), (48b) and (77) given in Stoecklin et al. (1991). We obtained:

$$k_{d-d}(T) = 6.0 \times 10^{-10} T^{-1/6} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (14)$$

$$k_{d-q}(T) = 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (15)$$

$$k_{disp}(T) = 2.5 \times 10^{-10} T^{1/6} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (16)$$

As illustrated in Fig. 1, both CTMC and analytical ACIOSA methods lead to a flat behaviour of the rate constant as a function of temperature. We notice in Eqs. (14–16) that the *ab initio* dispersion contribution is dominant even at very low temperatures (from $T > 14$ K). The slight increase of the ACIOSA rate constant with increasing temperature is due to this dispersion contribution. Moreover, our CTMC calculations illustrate the overestimation of the analytical ACIOSA prediction.

Thus, the predicted temperature dependences of both methods are in excellent agreement, indicating that the CTMC method provides an excellent and simple approach to investigate capture processes. However, both methods are in strong disagreement with experiment, indicating that capture alone cannot account for the experimental behaviour of $k(T)$, except possibly at very low temperatures.

3.2. Effect of reactants rotation on reactivity

As the temperature of a molecular system is increased, the distribution of molecules over rotational energy levels changes and the average rotational energy rises. As discussed by Sims & Smith (1995), for reactions remaining rapid at low temperatures, rotational excitation could reduce reactivity because the rotational motion might prevent the reactants to find the most favorable orientation to react.

The influence of reactant rotation on reactivity was actually studied experimentally³ and theoretically (Sathyamurthy, 1983). In both cases, rotation was related to the initial rotational state j of the reactants. From the experimental point of view, both increase and decrease in reactivity with increasing rotational excitation were observed. A general qualitative result is that the influence of rotation can be connected with the anisotropy of the potential on the way to the barrier (Hochman-Kowal & Persky, 1997).

Theoretically, Clary (1984) showed that a negative temperature dependence of $k(T)$ may be due to the sensitivity of the rotationally selected rate constants $k_j(T)$ on j . Indeed, he applied the ACPCSA theory on dipole-dipole and dipole-quadrupole potentials and showed that the rate constant slightly decreases with increasing temperature, as opposed to the $k_j(T)$ temperature dependence. He also noticed that the $k_j(T)$ decreases with increasing j for a given temperature. He concluded that the weak negative temperature dependence of $k(T)$ is due to the Maxwell-Boltzmann average over the $k_j(T)$, and is strongly connected with the dependence of $k_j(T)$ on j .

Accordingly, the large inverse temperature dependence observed experimentally for the CN+NH₃ reaction could reflect a strong dependence of the reactivity on the reactants rotational excitation. We investigate hereafter a crude model of rotational selectivity, in order to assess such an assumption.

A simple model of rotational selectivity

The correspondence principle permits to define the classical rotational motion of molecules in terms of quantum numbers \tilde{j}_1 and \tilde{j}_2 ⁴. The flat temperature dependence of $k(T)$ predicted by our capture calculations indicates a weak dependence of $k_{\tilde{j}_1, \tilde{j}_2}(T)$ on \tilde{j}_1 and \tilde{j}_2 . However, the capture approximation neglects the effects of short-range interactions, which are highly anisotropic. These interactions may induce orienting forces and cause the reactivity to increase with decreasing rotational excitation (see e.g Hochman-Kowal & Persky (1997)).

Selection on initial rotational states

A simple way to estimate the influence of rotational effects on reactivity is to connect the probability of reaction with the rotational state of the reactants. We can assume, for instance, that the

³ Most of the experimental studies were performed on atom-diatom reactions.

⁴ The tilde indicates that classical calculations does not necessarily yield an integer value for j .

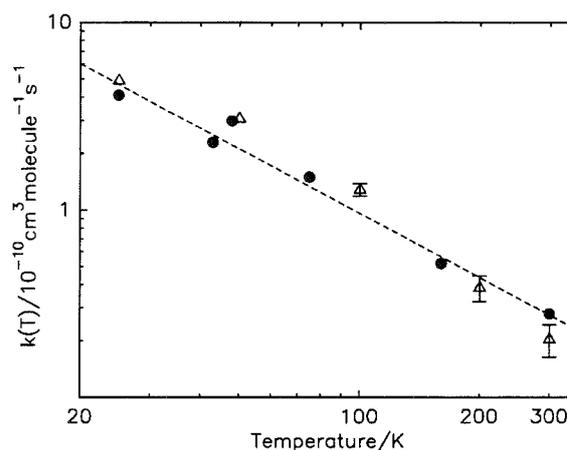


Fig. 2. Rate constant k for the reaction CN+NH₃ as a function of temperature. Comparison between CTMC calculations (Δ) and experiment (\bullet). Eq. (17) is applied for each trajectory. The dashed line is a least-squares fit of experimental data. CTMC errorbars correspond to 2 standard deviations.

reaction will occur only if reactants have small initial rotational quantum numbers (*i.e.* slow initial rotational motions):

$$P_R = \begin{cases} 1, & \text{if } R \leq 4 \text{ \AA} \text{ and} \\ & \tilde{j}_1(R_{init}) \leq \tilde{j}_1^{max}, \tilde{j}_2(R_{init}) \leq \tilde{j}_2^{max} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (17)$$

This model assumes that the appearance of anisotropic (chemical) forces at short-range causes a strong dependence of reactivity on rotation. We were able to fit the experimental data with $\tilde{j}_1^{max} = 2$ and $\tilde{j}_2^{max} = 3$. As shown in Fig. 2, calculations are in good agreement with experiment, indicating the possible influence of such a selection mechanism on the reactivity.

However, in Eq. (17) the reaction criterion involves the initial rotational states of the molecules. Since an *effective* rotational selection can occur at short-range only, the use of initial rotational quantum numbers is consistent providing that rotational states are unchanged along a collision.

Evolution of the rotational motion

As illustrated in Fig. 3, short-range values of \tilde{j}_1 and \tilde{j}_2 can greatly differ from their initial asymptotic values. There is indeed a strong rotational coupling between the reactants for intermediate intermolecular separations, particularly at low temperatures (*i.e.* for low collision energies), where molecules are more sensitive to the anisotropies of the potential. The appearance of chemical forces at shorter-range might exacerbate this effect and could effectively lead to a strong dependence of reactivity on rotation. Thus, if we assume that the reaction rate is controlled by the dynamics in the short-range part of the potential, Eq. (17) is inadequate.

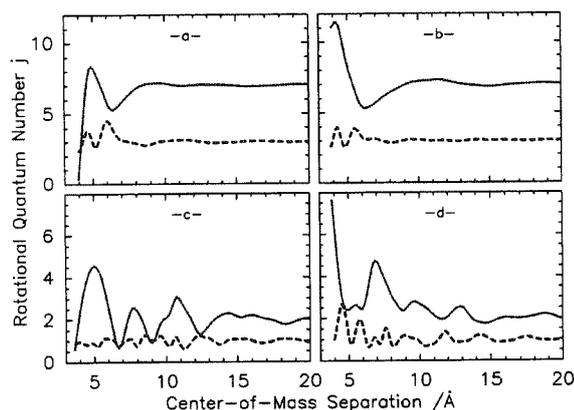


Fig. 3. Evolution of the classical rotational states of CN (dotted lines) and NH₃ (dashed lines) during typical trajectories at 300 K (-a- and -b-) and 25 K (-c- and -d-), in terms of quantum numbers \tilde{j}_1 and \tilde{j}_2 (see text).

Selection on effective rotational states

We therefore suggest that the influence of rotation must be related to the short-range rotational states of reactants. We assumed that once the reactive region is reached, reaction occurs only for reactants with small *effective* rotational quantum numbers:

$$P_R = \begin{cases} 1, & \text{if } R \leq 4 \text{ \AA} \text{ and} \\ & \tilde{j}_1(4 \text{ \AA}) \leq \tilde{j}_1^{max}, \tilde{j}_2(4 \text{ \AA}) \leq \tilde{j}_2^{max} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (18)$$

We were able to fit the experimental data with $\tilde{j}_1^{max} = 3$ and $\tilde{j}_2^{max} = 4$. As shown in Fig. 4, calculations are in very good agreement with experiment, suggesting the probable existence of *effective* short-range rotational barriers. Moreover, the rotational selection is less drastic and more realistic than in the previous model⁵.

3.3. Perspectives

In contrast to the usual capture approximation which assumes that the reaction complex “forgets” all details about its formation, our model emphasizes the influence of short-range rotational effects on the complex formation. In view of our crude rotational selection model, further investigations are needed to identify in more details the relevant short-range processes, and to develop a predictive theory. It seems probable that orienting chemical forces, which are topological features of the potential surface at short-range, can play such a role (Sathyamurthy, 1983). Moreover, our model neglects the relative orientation of the rotational angular momenta j_1 and j_2 . This relative orientation might influence the above rotational selection mechanism (Faure et al., submitted). Therefore, the present study provides only *strong indications* that rotational excitation could play a key role in the reactivity of radical-neutral reactions, and urges the need for more detailed studies.

⁵ Note that the rotational energy is proportional to $j(j+1)$

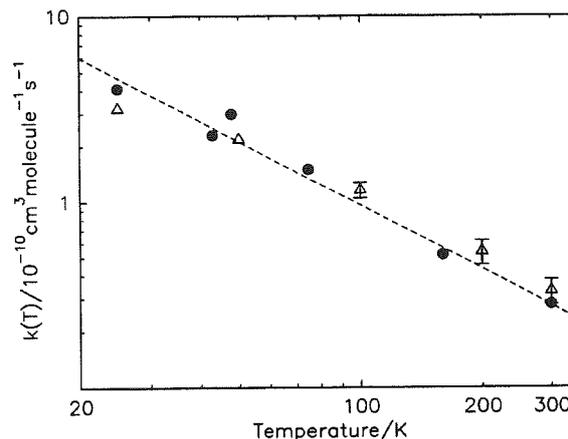


Fig. 4. Rate constant k for the reaction CN+NH₃ as a function of temperature. Comparison between CTMC calculations (Δ) and experiment (\bullet). Eq. (18) is applied for each classical trajectory. The dashed line is a least-squares fit of experimental data. CTMC errorbars correspond to 2 standard deviations.

4. Discussion

The rate constant for the radical-neutral reaction CN+NH₃ has been estimated as a function of temperature in the range 25–300 K, using the classical trajectory Monte Carlo approach. The potential surface used in the calculations has been taken from our earlier *ab initio* quantum chemical study (Faure et al., 1999). We showed that a capture approximation predicts a flat temperature dependence of the rate constant, in agreement with the analytic adiabatic capture theory, but in severe disagreement with the strong inverse temperature dependence observed experimentally. An illustrative model, which takes into account the influence of the rotation of reactants on short-range dynamics, was shown to give results in quantitative agreement with experiment in the whole temperature range.

Thus, although capture theories have been used with success for ion-molecule reactions, they prove unreliable to predict the temperature dependence of rate coefficients for radical-neutral reactions and more detailed kinetics treatments are required. In contrast to long-range theories, the present work emphasizes the importance of the formation conditions of the reaction complex and suggests that rotational selection effects could explain the strong inverse temperature dependence measured for the CN+NH₃ reaction. Further modeling of the kinetics of the complex would require an accurate description of the relevant hypersurface, including the symmetry-breaking of ammonia in the crucial region of the hydrogen transfer. Other processes may prove relevant to consider for quantitative predictions, especially for reactions involving two radicals (relative population of spin-orbit states, non adiabatic couplings between relevant surfaces, etc...).

Given the striking agreement between our results and experiment, *ab initio* investigations are in progress, in search of the eventual presence of a short-range barrier in the entrance or exit channel to reaction. Such a barrier must be small enough

to allow reaction at very low temperatures but large enough to influence the dynamics and to drive rotational selection effects. Short-range interactions are also expected to induce orienting forces (towards reaction path), which become probably less effective with an increase of the rotational motion. In order to explore such short-range processes, we also carried on simple dynamics calculations for an atom-diatom exchange reaction based upon empirical potentials, and we emphasize the importance of vector correlations between angular momenta (Faure et al., submitted).

Concerning interstellar chemistry, in addition to their influence on cold interstellar clouds (Herbst et al., 1994), neutral-neutral reactions are of great importance in the chemistry of species such as silicon- and sulfur-bearing molecules, which are tracers of shocks in interstellar clouds (Schilke et al., 1997; Charnley S.B., 1997). It is important to note that only one half of the neutral-neutral reactions included in the UMIST database have been measured in the laboratory, and that most of them were measured above room temperature (Millar et al., 1997). Moreover, for all experiments measured at low temperature, it was not possible to determine the products. There is therefore an important challenge for theory in predicting low-temperature rate coefficients as well as the reaction products. Such predictive models involve quantum chemical techniques (Woon & Herbst, 1997) and will probably require a detailed understanding of the formation conditions of the reaction complex.

Acknowledgements. Calculations were carried out on the workstations of the "Service Commun de Calcul Intensif de l'Observatoire de Grenoble". This work was partly supported by the CNRS program "Physique et Chimie du Milieu Interstellaire". One of us (A.F.) is supported by a fellowship of the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

References

- Bettens R.P.A., Lee H.-H., Herbst E., 1995, *ApJ* 443, 664
 Bulirsch R., Stoer J., 1966, *Numer. Math.* 8, 1
 Canosa A., Sims I.R., Travers D., Smith I.W.M., Rowe B.R., 1997, *A&A* 323, 644
 Charnley S.B., 1997, *ApJ* 481, 396
 Clary D.C., 1984, *Mol. Phys.* 53, 3
 Clary D.C., 1990, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 41, 61
 Clary D.C., Haider N., Husain D., Kabir M., 1994, *ApJ* 422, 416
 Faure A., Rist C., Valiron P., 1999, *Chem. Phys.* 241, 29
 Faure A., Wiesenfeld L., Valiron P., 1999, *Chem. Phys.*, submitted
 Herbst E., Lee H.-H., Howe D.A., Millar T.J., 1994, *MNRAS* 268, 335
 Herbst E., 1995, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 46, 27
 Herbst E., 1996, In: Drake G. (ed.) *Atomic, Molecular and Optical Physics Reference Book*. AIP, New York, 429
 Hochman-Kowal S., Persky A., 1997, *Chem. Phys.* 222, 29
 Klippenstein S.J., Kim Y.-W., 1993, *J. Chem. Phys.* 99(8), 5790
 Lee H.-H., Bettens R.P.A., Herbst E., 1996, *A&AS* 119, 111
 Levine R.D., Bernstein R.B., 1974, *Molecular Reaction Dynamics*. Oxford Univ. Press, New York
 Liao Q., Herbst E., 1995, *ApJ* 444, 694
 Mayne H.R., 1996, In: Wyatt R.E., Zhang J.Z.H. (eds.) *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*. Marcel Dekker Inc., 589
 Meads R.F., Maclagan R.G.A.R., Phillips L.F., 1993, *J. Phys. Chem.* 97, 3257
 Millar T.J., Farquhar P.R.A., Willacy K., 1997, *A&AS* 121, 139
 Sathyamurthy N., 1983, *Chem. Rev.* 83, 601
 Schilke P., Walmsley C.M., Pineau des Forêts G., Flower D.R., 1997, *A&A* 321, 293
 Sims I.R., Queffelec J.-L., Defrance A., et al., 1994, *J. Chem. Phys.* 100(6), 4229
 Sims I.R., Smith I.W.M., 1995, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 46, 109
 Stoecklin T., Dateo C.E., Clary D.C., 1991, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87(11), 1667
 Stoecklin T., Clary D.C., 1995, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 341, 53
 Turner B.E., Kislyakov A.G., Liszt H.S., Kaifu N., 1975, *ApJ* 201, L149
 Woon D.E., Herbst E., 1997, *ApJ* 477, 204

2.3 Compléments

2.3.1 La technique de rejet de von Neumann

Notre étude dynamique du système CN+NH₃ a consisté à examiner un ensemble de trajectoires à l'aide de la méthode Monte-Carlo, c'est-à-dire à partir d'un échantillonnage approprié des conditions initiales. La méthodologie générale est présentée au Chap. II-3. Il est important de noter que notre étude s'est limitée à un modèle de rotateurs rigides, réduisant ainsi largement le nombre de variables à échantillonner¹.

Si la plupart des variables à échantillonner sont décrites par des distributions simples (paramètre d'impact, orientations, *etc.*), la sélection initiale *pondérée* des nombres quantiques de rotation n'est pas évidente, en particulier dans le cas du système CN-NH₃ pour lequel 3 nombres quantiques (j_1, k_1, j_2) sont nécessaires. La technique de rejet de von Neumann, présentée ci-après, est bien adaptée à ce type de problème.

Probabilité d'occupation des états rotationnels

Dans l'approximation de rotateur rigide, l'énergie rotationnelle d'une molécule diatomique de moment angulaire j s'écrit :

$$E_j = hBj(j+1) \quad (2.1)$$

où B est la constante rotationnelle associée au moment d'inertie I du diatome, $B = h/(8\pi^2 I)$, et où j est le nombre quantique associé à l'opérateur moment angulaire :

$$\hat{j}^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad (2.2)$$

À la température T , la fraction des molécules dans l'état rotationnel particulier j , c'est-à-dire la *probabilité d'occupation* de cet état, s'écrit (Townes & Schawlow 1975) :

$$f(j) = Q_j^{-1} (2j+1) \exp(-E_j/k_B T) \quad (2.3)$$

où Q_j est la fonction de partition de rotation :

$$Q_j = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp(-E_j/k_B T) \quad (2.4)$$

De la même manière, dans la limite *oblate*, l'énergie rotationnelle d'une *toupie-symétrique*² s'écrit (Townes & Schawlow 1975) :

$$E_{jk} = h [Bj(j+1) + (C-B)k^2] \quad (2.5)$$

1. Si l'on voulait traiter la réaction CN+NH₃ en prenant en compte le réarrangement des liaisons, $6 \times 6 = 36$ variables dynamiques seraient à considérées au lieu de 16.

2. Une toupie symétrique est une molécule dont deux des trois moments d'inertie principaux sont égaux.

où C et B sont les constantes rotationnelles associées aux deux moments d'inerties principaux de la molécule, et où j et k sont les nombres quantiques associés au moment angulaire \hat{j} et à sa projection \hat{j}_z selon l'axe de la toupie :

$$\hat{j}^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad ; \quad \hat{j}_z = \hbar k \quad (2.6)$$

Dans le cas de la molécule d'ammoniac, si l'on néglige le poids statistique dû aux spins des noyaux d'hydrogène, la fraction des molécules dans l'état rotationnel particulier (j, k) s'écrit (Townes & Schawlow 1975) :

$$f(j, k) = Q_{jk}^{-1} (2j+1) \exp(-E_{jk}/k_B T) \quad (2.7)$$

où Q_{jk} est la fonction de partition de rotation :

$$Q_{jk} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^j (2j+1) \exp(-E_{jk}/k_B T) \quad (2.8)$$

Ainsi, pour une température T fixée, le poids statistique "rotationnel" dont doit être affectée chaque trajectoire CN+NH₃ est donné par l'expression :

$$f(j_1, k_1, j_2) = Q_{j_1, k_1, j_2}^{-1} (2j_1+1)(2j_2+1) \exp[-(E_{j_1 k_1} + E_{j_2})/k_B T] \quad (2.9)$$

où Q_{j_2, j_1, k_1} est la fonction de partition de rotation du système :

$$Q_{j_1, k_1, j_2} = \sum_{j_1=0}^{\infty} \sum_{k_1=-j_1}^{j_1} \sum_{j_2=0}^{\infty} (2j_1+1)(2j_2+1) \exp[-(E_{j_1 k_1} + E_{j_2})/k_B T] \quad (2.10)$$

Tout le problème est donc de choisir un ensemble représentatif de valeurs initiales (j_1, k_1, j_2) pour chaque trajectoire. Divers algorithmes sont envisageables¹; la méthode *de rejet* est bien adaptée et particulièrement simple à programmer (Mayne 1998).

Illustration de la méthode de rejet

Afin d'expliciter la méthode de rejet dans un cas simple et illustratif, considérons une molécule diatomique dont l'état rotationnel j est associé à la probabilité f_j , Eq. (2.3). L'algorithme de von Neumann se divise en trois étapes :

- 1) Choix d'un nombre j_{\max} tel que les états $j > j_{\max}$ soient hautement improbables à la température étudiée.
- 2) Tirage d'un nombre aléatoire j uniforme sur l'intervalle $[0, j_{\max}]$ et détermination de la probabilité f_j associée.
- 3) Tirage d'un second nombre aléatoire ξ uniforme sur l'intervalle $[0, 1]$ tel que si $f_j > \xi$ alors l'état j est accepté. Si $f_j < \xi$, une nouvelle valeur de j est sélectionnée.

L'effet du rejet est donc de pondérer la distribution uniforme de j sur l'intervalle $[0, j_{\max}]$ par la probabilité f_j , afin de reproduire le comportement de la distribution théorique. L'efficacité de cet algorithme est illustrée à la Fig. 2.1, dans le cas du diatome CN.

1. Voir par exemple Hammond *et al.* (1994).

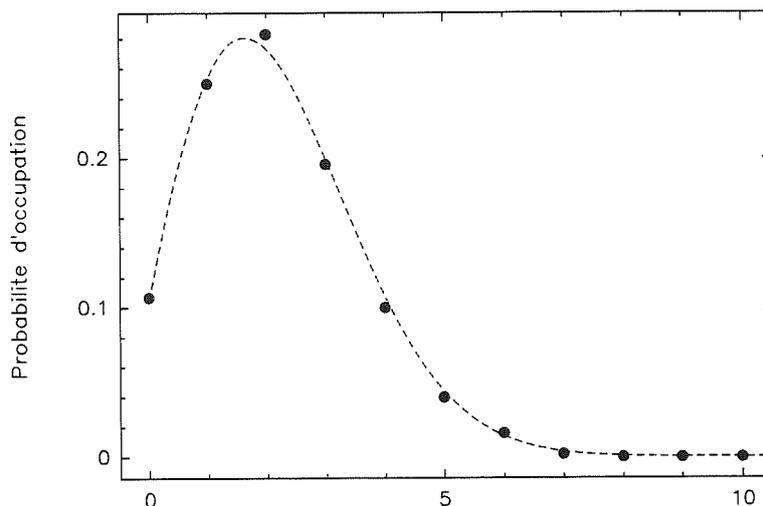


FIG. 2.1 – Occupation des états rotationnels de CN à 25 K : la courbe en pointillé représente la probabilité théorique f_j , Eq. (2.3); les points correspondent aux résultats obtenus par la méthode de rejet pour un échantillonnage de 1000 états j .

2.3.2 Calcul du taux de réaction

Dans notre approche, chaque ensemble de 1000 trajectoires correspond à une température T et à une vitesse de collision v_c . Pour chaque température, cinq vitesses de collision ont été sélectionnées afin de déterminer une expression analytique de la section efficace en fonction de v_c . Chaque taux de réaction $k(T)$ a ainsi nécessité l'échantillonnage de 5000 trajectoires. À l'équilibre thermique, la distribution des vitesses de collision est donnée par la fonction de Maxwell-Boltzmann $f(v_c)$ (cf. II-3.4.2). Afin de tenir compte de cette distribution pour chaque température, les vitesses v_c ont été choisies dans la région du maximum de $f(v_c)$, c'est-à-dire dans la région participant le plus à l'intégrale du taux de réaction. Cette procédure est illustrée à la Fig. 2.2 pour la température $T = 100$ K.

On remarque que dans la région d'intérêt, la section efficace obéit à une simple loi de puissance de la forme :

$$\sigma_R = A(T)v_c^{B(T)} \quad (2.11)$$

Pour chaque température, cette loi a été obtenue par moindres-carrés; tout l'avantage de cette expression est de permettre une intégration analytique simple et précise du taux de réaction (cf. Eq. (2) de l'article). Cette procédure permet par ailleurs de vérifier que la section efficace présente un comportement monotone et régulier dans le domaine d'intérêt.

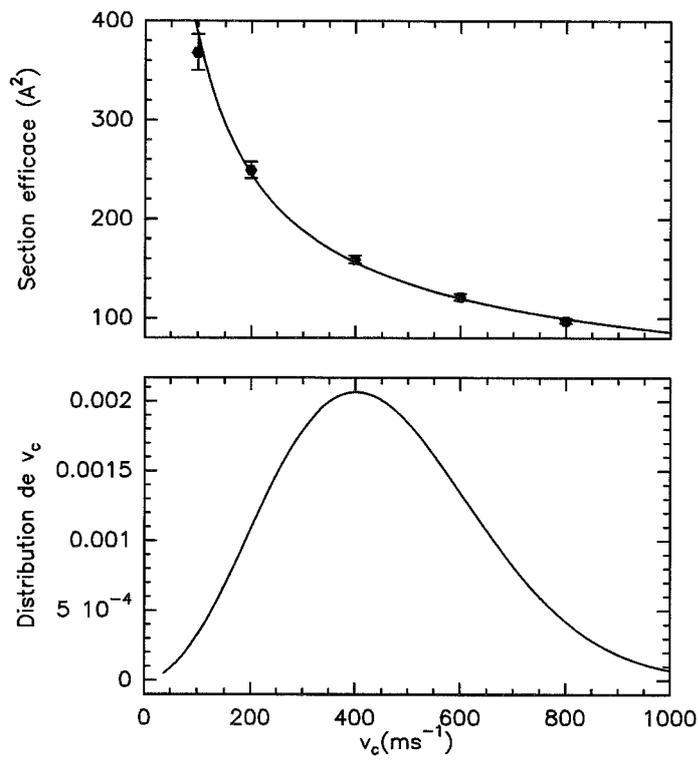


FIG. 2.2 – Section efficace de réaction CN+NH₃ à 100 K; les cinq vitesses de collision ont été sélectionnées autour du maximum de la distribution de Maxwell-Boltzmann.

Chapitre 3

De l'influence des interactions à courte portée

Sommaire

3.1	Présentation générale de l'étude	125
3.2	Publication	127
3.3	Compléments	160

3.1 Présentation générale de l'étude

Objectifs

Le but de l'étude présentée dans ce chapitre est d'examiner l'influence des forces à courte-portée sur la dépendance en température d'une réaction triatomique "modèle" $CN+X \rightarrow CX+N$. Nous cherchons à confirmer l'effet de *sélectivité rotationnelle* suspecté au chapitre précédent en prenant explicitement en compte le réarrangement des liaisons dans le cadre de potentiels empiriques simples. Il s'agit de modéliser un système à trois degrés de liberté représentatif des réactions neutres rapides et d'examiner le lien entre la topologie de la surface de potentiel à courte-portée et les effets rotationnels.

Notre étude est basée d'une part sur des calculs de trajectoires classiques coplanaires et sur la détermination du taux de réaction entre 25 et 300 K, et d'autre part sur une analyse graphique fine des potentiels effectifs dans des cas particuliers représentatifs¹. Nous cherchons à mettre en évidence les paramètres dynamiques essentiels du processus réactionnel "post-capture" lorsqu'une barrière de potentiel est introduite dans le canal d'entrée de la réaction. En effet, les théories à longue-portée étant basées sur l'hypothèse que la seule barrière de réaction provient du potentiel centrifuge, l'échec de l'approximation de capture dans le cas des systèmes neutre-neutre pourrait provenir de la présence d'interactions répulsives à courte-portée (d'origine "chimique") engendrant des effets rotationnels spécifiques.

1. Ce second point a été réalisé en collaboration avec Laurent Wiesenfeld du laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble.

Résultats

Nous montrons dans cette étude que la présence d'une petite barrière de potentiel dans le canal d'entrée du système CN+X conduit à une dépendance inverse en température du taux de réaction, en accord avec les expériences. Notre modèle conduit de plus à une loi de puissance en T^{-n} , emblématique des nombreux résultats CRESU. L'échec de l'approximation de capture est ici clairement attribué à la présence d'une "perturbation" dans la surface de potentiel à courte-portée, due à l'introduction *ad hoc* de forces répulsives. Ces résultats sont interprétés par une analyse des trajectoires et des potentiels effectifs sélectionnés en \mathbf{j} et ℓ (respectivement moment angulaire du diatome et moment orbital) : nous démontrons ainsi que la baisse de la réactivité à haute température est liée à la croissance de la population rotationnelle du diatome, validant un mécanisme de sélectivité angulaire. Par ailleurs, si l'orientation relative entre \mathbf{j} et ℓ joue un rôle crucial, la vitesse angulaire relative semble représenter le facteur dynamique essentiel.

Conclusion

Nos résultats confirment l'influence des effets rotationnels sur la réactivité dans le cas de systèmes présentant une barrière de potentiel "secondaire" à courte-portée. Notre étude encourage ainsi l'examen *ab initio* détaillé de systèmes "clefs" tels que CN+O, et souligne la complexité du mécanisme réactionnel consécutif à la capture.

Publication

accepté dans *Chemical Physics* (16/11/1999)

**Temperature dependence of fast neutral-neutral reactions : a
triatomic model study**

Alexandre Faure, Laurent Wiesenfeld, Pierre Valiron

Temperature dependence of fast neutral-neutral reactions: a triatomic model study

Alexandre Faure^a, Laurent Wiesenfeld^b, Pierre Valiron^a

^a*Laboratoire d'Astrophysique de l'Observatoire de Grenoble, UMR 5571 CNRS - Université Joseph Fourier, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 09, FRANCE*

^b*Laboratoire de Spectrométrie Physique, UMR 5588 CNRS - Université Joseph Fourier, BP 87, F-38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex, FRANCE*

Abstract

Some neutral-neutral reactions are known to proceed rapidly at low temperatures as a consequence of strong inverse temperature power-law dependences of the rate constants. Previous calculations based on capture approximations failed to account for these experimental data. In this paper, short-range effects (subsequent to capture) are investigated using a simple planar atom-diatom toy model based on pairwise atomic interactions. Reaction rate constants have been estimated in the temperature range 25–300 K by using a quasi-classical trajectory Monte Carlo approach. It is shown that a small short-range barrier in the entrance valley may significantly influence the reactivity. In particular, our crude triatomic model can reproduce a strong inverse temperature dependence of the rate constant in good agreement with experimental evidence for more complex systems. These predictions are interpreted using a 3-D representation of the effective potential surfaces, illustrating the crucial importance of vector correlations between partial angular momenta. Thus, the strong inverse power-law temperature dependence of the rate constant may be attributed to the populating of higher rotational states of the reactants with increasing temperature.

1 Introduction

Exothermic chemical reactions between stable neutral species are known to be slow at low temperature because they are usually dominated by activation energy barriers at short-range. A well-known exception to this rule concerns reactions involving radicals (atom or molecule with a nonsinglet ground elec-

tronic state) [1]. Since 1992, a series of experiments carried out by Sims et al.¹ has shown that many neutral-neutral reactions involving radicals — such as CN, OH, CH and C₂H — possess large rate coefficients ($k(T) \geq 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) at temperatures as low as 13 K [2]. In particular, several reactions between the CN radical and neutral species have exhibited such large rates at low temperature, associated with strong inverse temperature power-law dependences observed up to room temperature. Moreover, interstellar chemical models have indicated that the inclusion of such rapid neutral-neutral reactions might profoundly influence the gas-phase chemistry of dense interstellar clouds [3,4].

Clary [5] emphasized that the rate of such rapid reactions might be dominated by a “capture” process under the influence of long-range electrostatic (and eventually dispersion) forces, at least at low temperatures where capture occurs at large intermolecular separations. Such an approximation was used with success for many ion-molecule reactions, which rarely possess short-range potential barriers [6]. Based on the adiabatic capture theory [7], detailed calculations were performed by Stoecklin et al. [8] for the CN+O₂ reaction. They obtained rate constants that increase gradually with increasing temperature, in severe disagreement with the steep monotonic power-law decrease observed experimentally (in the temperature range T=13–761 K): $k(T) = 2.5 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.63} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [9]. Alternatively, a version of variational Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) theory specifically designed for treating barrierless association reactions was developed by Wardlaw and Marcus [10]. Based on this approach and employing *ab initio* calculations, Klippenstein and Kim [11] showed that short-range interactions, which are neglected in a capture approximation, play an important role in the temperature dependence of the CN+O₂ system. More recently, Herbst et al. investigated the CN+C₂H₂ reaction and obtained similar results, suggesting (*i*) that long-range theories are probably more accurate at very low temperatures [12] and (*ii*) that short-range effects must in general be taken into account [13].

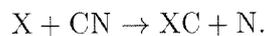
From a theoretical point of view, radical-radical reactions are further complicated when reactants are open-shell species with non-zero electronic orbital angular momentum. In that case, the number of potential energy surfaces involved may be very large [7]. Generally, only some of these surfaces connect adiabatically reactants to products, and the reaction is likely to occur only on the lowest surface [5]. If the ground state of one of the reactants is split by spin-orbit coupling, the temperature dependence of the rate constant may be connected, at least partly, with the population of the spin-orbit levels [14]. Recently, Reignier et al. [15] examined the role of fine structure of reactants in the reaction Al+O₂ at low temperatures. Experimentally, the rate constant was found to decrease monotonically with increasing temperature [16]. Using

¹ These experiments employ a CRESU (Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme) apparatus [2].

the adiabatic capture method and taking into account the thermal fine structure distribution of reactants, Reignier et al. obtained a good agreement with experimental results, indicating that in the case of reactions between radical atoms and small molecular radicals, the temperature dependence of the rate constant may be explained by the open-shell nature of the reactants.

A striking result obtained in the CRESU apparatus concerns the $\text{CN}+\text{NH}_3$ reaction, which involves a radical and a closed-shell molecule. This reaction occurs on the unique doublet surface that correlates reactants to products — presumably $\text{HCN}+\text{NH}_2$ [9] — and presents the steepest negative power-law dependence measured so far (in the temperature range $T=25\text{--}295$ K): $k(T) = 2.8 \times 10^{-11}(T/298)^{-1.14}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ [9]. Stoecklin and Clary [17] showed that the adiabatic capture theory cannot account for this dependence, and pointed out the possible failure of the multipole expansion used for the potential. In a previous paper [18], we carried out detailed ab initio calculations to determine the $\text{CN}-\text{NH}_3$ capture potential energy surface. We found that, although dispersion forces are larger than expected, the intermediate- and long-range potential presents no unusual behaviour that could account for the anomalous temperature dependence observed experimentally. Recently, we investigated the reaction dynamics of the $\text{CN}-\text{NH}_3$ system using the classical trajectory Monte Carlo approach [19]. Employing our ab initio potential surface, we confirmed the failure of the capture approximation, which predicts a flat temperature dependence for the rate constant. In order to account for the steep experimental dependence, we suggested to take into account the influence of hypothetical short-range rotational barriers on the reactivity. We presented a heuristic model based upon a crude *a priori* rotational selection criterion. This model was able to reproduce both the magnitude and the temperature dependence of the experimental rate constant over the whole experimental temperature range, indicating that rotational excitation could play a key role in the reaction mechanism, as previously suggested by Sims and Smith [2].

The purpose of the present paper is (a) to evaluate the influence of the short-range potential on the temperature dependence of a fast neutral reaction and (b) to investigate explicitly the role of the rotation of reactants on the dynamics. In order to keep the number of degrees of freedom as small as possible, we investigate an atom-diatom reaction restricted to coplanar geometries (see hereafter) and represented symbolically as



The choice of CN for the diatom is consistent with both experimental and theoretical references (see above). The choice of the X atom is arbitrary since neither accurate theoretical potential energy surfaces nor experimental results are available in the case of reactions between CN and atoms at low temper-

ature. However, in order to obtain representative orders of magnitude, the oxygen atom is substituted to X whenever appropriate to parameterize the triatomic potential surface (see Section 2). On the one hand, its atomic mass is very similar to the mass of ammonia. On the other hand, the CN+O reaction is of particular importance in interstellar chemistry and, therefore, might provide an additional application of the present model study.

Indeed, based on the CN + O₂ experimental results, Herbst et al. [20] assumed the following rate for the reaction $\text{CN}(^2\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{CO}(^1\Sigma^+)$:

$$k(T) = 2 \times 10^{-11} (T/300)^{-0.6} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}. \quad (1)$$

If this value is confirmed, the CN+O reaction would be the dominant destruction route for CN in many interstellar environments [20]. The measurement of the CN+O rate constant at low temperature constitutes an important future challenge for the CRESU experiment [21]. Theoretically, the general treatment of such a reaction would require the generation of accurate ab initio or empirical potential energy surfaces. Detailed ab initio investigations would be, however, greatly complicated by the presence of two open-shell species, due to the number of reactive surfaces connected to the reactants.

The present study focuses on the modeling of a toy system representative of the particular class of fast neutral reactions. It does not constitute an accurate study of any particular reaction but rather it aims to illustrate the important role played by the short-range forces. Hence, we introduce the most simplifying assumptions. We use a very simple analytic form for the three-atom potential, based upon additive pairwise interactions. We also exclude the possibility of forming NX molecules (see Section 2). Moreover, the reaction is assumed to occur on a single potential energy surface and all electronic degeneracy effects are neglected. At last, a classical trajectory approach is chosen for coplanar geometries, as detailed below.

A purely classical treatment is consistent with the fact that classical capture theories are sufficient to account for the correct order of magnitude of all large reaction rates at very low temperatures [2]. We aim to explain the strong decrease of the reaction rates at higher temperatures. Therefore, according to the considered temperature range (25–300 K), the modeling of quantum corrections at the lowest temperatures is not essential to the present study. Note, however, that in the quantum range (typically $T < 25$ K), where the classical treatment becomes questionable, adiabatic zero-point barriers may arise [23]. In this range, tunneling effect may also start to become important, and a full quantum treatment would be advisable for *quantitative* investigations.

Finally, trajectory calculations are carried out for coplanar (2-D) geometries only. As shown by Mayne and Minick for the H+H₂ system [22], simple 2-D trajectory models could reproduce the general trends noted in exact 3-D

studies². Furthermore, the dynamics is much easier to understand in a 2-D model, as will be emphasized in Section 4. This 2-D simplified approach is consistent with our purpose of identifying a *generic* and *classical* mechanism able to account for a strong decrease of reactivity with increasing temperature.

The structure of this paper is organised as follows. In Section 2, two semi-empirical potential energy surfaces are introduced. The first one is based upon semi-empirical estimations; the second one differs at short-range, due to the addition of an *ad hoc* barrier in the entrance valley. In Section 3, the dynamics of the reaction is studied by comparing quasi-classical trajectories (QCT) calculations on both surfaces for coplanar geometries. The rate constants are subsequently compared in the temperature range 25-300 K. In Section 4, a three dimensional representation of the dynamics is introduced, in order to provide a simple and graphical interpretation of trajectories. Results are discussed in Section 5 and conclusions are drawn in Section 6.

Atomic units (a.u.) will be used throughout except otherwise stated.

2 Potential energy surface

2.1 Overall description

The three-atom potential energy surface is a function of the three independent internuclear separations $\{r_{\text{CX}}, r_{\text{NX}}, r_{\text{CN}}\}$ (see Fig. 1) and may be written as:

$$V^S(r_{\text{CX}}, r_{\text{NX}}, r_{\text{CN}}) = V_1(r_{\text{CX}}) + V_2(r_{\text{NX}}) + V_3(r_{\text{CN}}) \quad (2)$$

Before introducing the potentials, let us describe briefly the general hypotheses. We resort only to classical dynamics, complemented with simple semi-classical arguments. We also limit our scope to a planar model, with the guiding objective of reducing physics to the bare essentials.

The three atoms define at each moment a plane denoted Π . Three angular momenta may be defined : the partial \mathbf{j} rotational angular momentum, the ℓ orbital momentum and $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \ell$, the total angular momentum. \mathbf{j} may be either \mathbf{j}_{CN} or \mathbf{j}_{CX} , depending on the atomic configuration. The planar assumption requires initial conditions such that $\mathbf{j}, \ell, \mathbf{J} \perp \Pi$. Therefore, for the total angular

² More specifically, preliminary investigations for our heuristic 3-D study on the CN+NH₃ system [19] were also carried out in 2-D, and showed the same trends with a less pronounced temperature dependence.

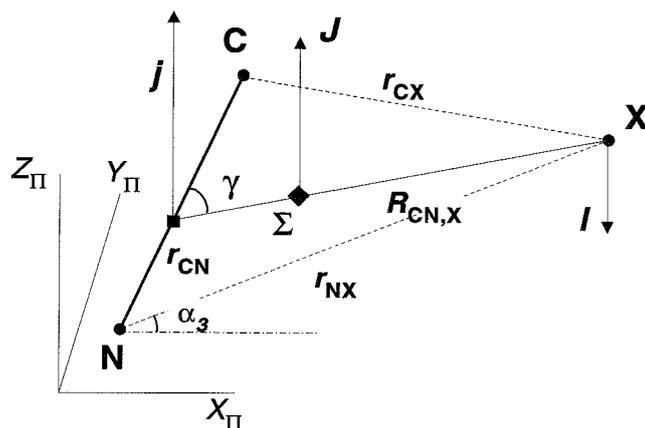


Fig. 1. Coordinates for the coplanar CN+X system. $R_{CN,X}$ is the distance between X and the center of mass of CN and γ is the rotational phase of CN. The plane of the three atoms is denoted by Π , spanned by X_{Π} , Y_{Π} axes. \mathbf{J} , \mathbf{j} , ℓ are the angular momenta, see text.

momentum:

$$J \equiv J_{Z_{\Pi}} = \pm |\mathbf{J}| \quad (3)$$

Analogous equations also hold for \mathbf{j} and ℓ . In order to further simplify notations, we suppress the subscript Z_{Π} , as indicated in the above equation. Consequently one has :

$$J = j + \ell \text{ and } |J| = |j| \pm |\ell| \quad (4)$$

Let us now define suitable potentials. At long-range, the potential between CN and X is assumed to be dominated by the dispersion energy. This hypothesis is reasonable since for atom-molecule reactions the dispersion interaction has generally a much stronger effect on the rate constant than interactions involving the multipole moments of the reactants [8,12,19,24], except possibly in the limit of zero temperature [15].

In order to investigate the role of the short-range potential in the dynamics and, more specifically, in the temperature dependence of the reactivity, let us consider two variants of the potential energy surface which differ only in the short-range part of the entrance channel.

2.2 Potential energy surface without barrier (denoted S_1)

When dispersion forces dominate, a commonly used intermolecular potential energy function is the (6-12) Lennard-Jones potential [25]:

$$V^{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (5)$$

where r is the distance between the interacting species; σ and ϵ are constants which characterize the individual monomers.

For large separations of the interacting species, the dispersion interaction reduces to $V(r) = -C_6/r^6$ with $C_6 = 4\epsilon\sigma^6$; a simple approximation for the C_6 coefficient is the London formula [25]:

$$C_6^{\text{London}} = \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \quad (6)$$

where I_1 and I_2 are ionization potentials and α_1 and α_2 are polarizabilities of monomers.

Our strategy is the following :

- We parametrize $V_1(r_{\text{CX}})$ by a (6-12) Lennard-Jones potential with parameters selected in order to reproduce the spectroscopic position and depth of the diatomic well of the CO ground state [26].
- $V_2(r_{\text{NX}})$ is also represented by a (6-12) Lennard-Jones potential with parameters chosen such as to fit the long-range London dispersion potential between N and O. Experimental values of ionization potentials and polarizabilities are given in Table 1. In order to exclude the formation of NX molecules, we choose $\sigma_{\text{NO}} = 6.0$.
- Finally, $V_3(r_{\text{CN}})$ is parametrized by a Morse potential whose parameters are fitted to spectroscopic data of CN [26].

Table 1
Ionization potentials and polarizabilities used to calculate the London dispersion term (Eq. 6). Experimental values are taken from [27].

	C	N	X(O)	CN
I	0.41	0.53	0.50	0.52
α	11.88	7.42	5.41	15.25

In accordance with the previous assumptions, the potential energy surface V^{S_1}

is defined by substituting the following expressions in Eq. (2):

$$V_1^{S_1}(r_{\text{CX}}) = 4\epsilon_{\text{CX}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{CX}}}{r_{\text{CX}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{CX}}}{r_{\text{CX}}} \right)^6 \right] \quad (7)$$

$$V_2(r_{\text{NX}}) = 4\epsilon_{\text{NX}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{NX}}}{r_{\text{NX}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{NX}}}{r_{\text{NX}}} \right)^6 \right] \quad (8)$$

$$V_3(r_{\text{CN}}) = D_e \left(1 - \exp[-\alpha(r_{\text{CN}} - r_e)]^2 \right). \quad (9)$$

In Eq. (9), D_e is the dissociation energy of CN, α the Morse component and r_e the CN equilibrium distance. The values of the seven parameters which define functions (7-9) are given in Table 2.

Table 2

Values in atomic units of the parameters defining the three interatomic potentials represented by functions (7-9) (see text).

$V_1^{S_1}(r_{\text{CX}})$		$V_2(r_{\text{NX}})$		$V_3(r_{\text{CN}})$	
ϵ_{CX}	0.41	ϵ_{NX}	$8.3 \cdot 10^{-5}$	D_e	0.285
σ_{CX}	1.90	σ_{NX}	6.00	$\alpha ; r_e$	1.36 ; 2.21

As illustrated in Fig. 2(a) for the collinear approach NC — X ($\gamma = 0$, see Fig. 1), at large and intermediate separations the inverse sixth-power attractive component of $V_1^{S_1}(r_{\text{CX}})$ is dominant and the interaction potential is fully attractive (solid line). The capture approximation, which assumes that the reaction rate is controlled by the dynamics at long-range, is expected to be successful for such a potential. This point will be further discussed in Section 3.

2.3 Potential energy surface with barrier (denoted S_2)

In order to model the effects of short-range interactions without changing the attractiveness of the entrance valley, we redefine the relevant potential $V_1(r_{\text{CX}})$ by adding to Eq. (7) a term which mimics the influence of short-range chemical repulsive forces :

$$V_1^{S_2}(r_{\text{CX}}) = V_1^{S_1}(r_{\text{CX}}) + \beta \exp \left[-\frac{(r_{\text{CX}} - r_{\text{CX}}^0)^2}{2\delta^2} \right], \quad (10)$$

Expressions (8-9) of $V_2(r_{\text{NX}})$ and $V_3(r_{\text{CN}})$ are left unchanged. The gaussian model of barrier in Eq. (10) is chosen for its simple and flexible form. The parameters β, δ and r_{CX}^0 , which correspond respectively to the height, width

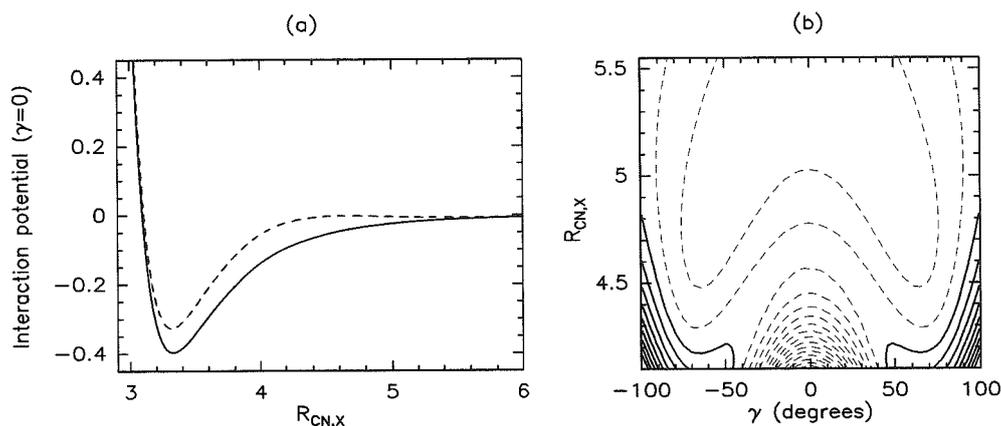


Fig. 2. (a): potential curves for the collinear approach NC — X ($\gamma = 0$) as functions of $R_{CN,X}$ (see Fig. 1) for the fixed distance $r_{CN} = r_e$. The solid line represents the potential surface S_1 defined in Eqs. (7-9). The dashed line represents the same potential surface S_2 including a short-range barrier, as given in Eq. (9). The “bump” of the dashed line is located at $R_{CN,X} = 4.7$, corresponding to $V = -0.002$. (b): contour map of the potential surface S_2 as a function of $R_{CN,X}$ and γ (see Fig. 1) for the fixed distance $r_{CN} = r_e$. Negative contour levels are denoted with dashed lines; the zero level is denoted with the first solid line; the contour spacing is 0.0025. Note that for $R_{CN,X} = 4.7$, $\gamma = 0$ is a local maximum.

and position of the barrier, was optimized to obtain the steepest negative temperature dependence for the rate constant (see Section 3). The optimized values are $\beta = 0.087$, $\delta = 0.707$ and $r_{CX}^0 = 2.6$.

Thus, this crude model mimics a long-range dispersion interaction with a potential energy well, and then a transition to a covalent type potential at short-range. It is clearly phenomenological and exploratory, and urges forthcoming *ab initio* investigations.

As illustrated in Fig. 2, the gaussian barrier of Eq. (10) results in a short-range potential “bump” for the collinear approach NC—X ($\gamma = 0$). This bump is supposed to be large enough to influence the dynamics but small enough to permit the reaction at low energy. Such a topological feature is expected to induce a rotational state dependence of the reactivity and, consequently, an inverse temperature dependence of the reaction rate constant (see [19]).

2.4 Long-range behaviour

When CN and X are at sufficient large separations, the interaction potential may be written as a function of the distance between X and the center of mass

of CN and reduces to:

$$V_{\text{long-range}}(R_{\text{CN},X}) \simeq -\frac{4\epsilon_{\text{CX}}\sigma_{\text{CX}}^6 + 4\epsilon_{\text{NX}}\sigma_{\text{NX}}^6}{R_{\text{CN},X}^6} = -\frac{C_6}{R_{\text{CN},X}^6} \quad (11)$$

with $C_6 = 92.65$. As a comparison, the London coefficient (Eq. 6) predicted for the interaction between CN and O is smaller by a factor of about three: $C_6^{\text{London}} = 31.60$.

As mentioned by Sinanoğlu [28], it has been noted empirically for small molecules that the London prediction may underestimate the dispersion magnitude by a factor as large as two. Our study on the CN-NH₃ interaction [18] showed that the ab initio dispersion term is indeed twice the London value. Therefore, if we assume that the dispersion interaction between CN and O is twice as large as the London prediction, the long-range potential energy surfaces S_1 and S_2 used in this work are too much attractive by a factor of about 1.5. However, as noted by Clary et al. [24], the capture rate constant depends on $(C_6)^{1/3}$ (see Section 3.2) and a very accurate value for dispersion is, in fact, not essential.

Thus, at long-range, the potential energy surfaces used in this study are probably realistic and can be considered as acceptable approximations of the lowest potential surface involved in the CN+O \rightarrow N+CO reaction. At short-range, where chemical forces are expected to play an important role, the model potentials used here are purely explorative and therefore the results presented in Section 3 are only indicative for a planar reaction.

3 Quasi-classical trajectories approach: results and analysis

3.1 Details of calculations

We considered reactive collisions along both potential energy surfaces S_1 and S_2 described in Section 2. Classical Hamilton's equations were integrated numerically for the coplanar motion of atoms (see section 2.1) to determine the reaction trajectories for several batches of initial conditions. We also selected the initial rotation-vibration state of the molecule CN in agreement with the quasi-classical rotation-vibration quantization (see hereafter).

In the trajectory calculations, the initial orientations, vibrational phases and impact parameters were chosen randomly by Monte-Carlo sampling, as described in [29]. Each sample consisted of batches of 1000 trajectories with fixed values of the initial collision velocity v_{coll} and rotational and vibrational quanta for the reactants:

- The initial rotational quantum numbers j_{CN} were selected according to the Maxwell-Boltzmann distribution (at the selected temperature) using the von Neumann rejection technique (see *e.g.* [30]).
- For collisions which originate in the vibrational ground state of the CN molecule, an important problem is whether the zero-point vibrational energy (ZPE) must be included in the calculations or not. Some authors [22] carried out trajectory calculations with no initial ZPE, in order that trajectories remain as close as possible to the minimum energy path. On the other hand, a large number of studies involving diatoms have shown that the agreement with both experiment and quantum calculations is better if ZPE is included [30]. We therefore chose to undertake both approaches and performed two sets of calculations, with and without ZPE in the CN molecule, setting the initial (quasi-classical) vibrational quantum number v_{CN} to 0 (ZPE = 4.7×10^{-3}) and $-1/2$ (ZPE=0), respectively. Moreover, in the case of fast reactions, the vibrational state of molecules is expected to be unimportant [5]³. Thus, both approaches are expected to give similar results (see Section 3).

The initial values of the relative distance between X and CN were required to be greater than 30 in order to limit the initial interaction potential to a negligible fraction of the kinetic energies. The Bulirsch-Stoer algorithm [31] was used to integrate the set of eight Hamilton's equations, which were derived from the treatment described in [29]. The conservation of energy and total angular momentum was not enforced analytically and provided a consistency check of the calculations. It was satisfied up to 10 digits for typical trajectories.

In order to investigate the temperature dependence of the reaction, five temperatures were chosen, namely 25, 50, 100, 200 and 300 K. For each temperature, five relevant collision velocities were selected (in the range $10^{-5} \leq v_{\text{coll}} \leq 10^{-3}$) in order to interpolate the cross section as a non-linear function of v_{coll} . The reaction rate constant for a given temperature was subsequently evaluated as an appropriate analytic integral of the cross section over a Maxwell-Boltzmann distribution of collisions velocities (as detailed in [19]).

3.2 Capture prediction

The capture approximation assumes that (a) all "hard" collisions lead to reaction⁴ and (b) that a hard collision occurs once interacting species have passed over the effective barrier to reaction (actual potential + centrifugal component) [5]. The capture rate constant is therefore fully determined by

³ Note, however, that non-adiabatic vibrational couplings may appear at short-range.

⁴ either with unit probability or with a fixed probability

the long-range forces. Application of this capture theory to a one dimensional potential $V(R) = -C_6/R^6$ leads to a simple analytical formula for the rate constant as a function of temperature (see *e.g.* [24]):

$$k(T) = 8.56 \frac{C_6^{1/3}}{\mu^{1/2}} (k_b T)^{1/6} \quad (12)$$

where k_b is the Boltzmann constant and μ is the collision reduced mass. Application to the long-range potential between CN and O (Eq. 11 and Table 2) gives the rate constant⁵:

$$k(T) = 2.14 \times 10^{-10} T^{1/6} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} \quad (13)$$

This predictive formula is very useful since it provides a reference value which constitutes an upper limit for the rate constant [5]. Furthermore, since this approximation ignores the effect of rotation, it is expected to become inaccurate when rotational excitation presents a significant influence on the dynamics (see [19]).

Moreover, if we compare Eq. (13) with the assumption of Herbst et al. (Eq. 1), we notice that both values are comparable at very low temperatures ($T \leq 5$ K) only.

3.3 QCT calculations

3.3.1 Results

Fig. 3 shows the behaviour of the rate constants for the model reaction $\text{NC} + \text{X} \rightarrow \text{N} + \text{CX}$ as a function of temperature in the range 25-300 K. The rates obtained with surfaces S_1 and S_2 are compared with the capture prediction of Eq. (13). The trajectories were run with and without initial vibrational energy (plotted with triangles and squares, respectively). It can be seen that QCT calculations employing surface S_1 led to rate constants that are in good agreement with capture values. This indicates that the dynamics on S_1 is essentially governed by the long-range part of the entrance channel. In fact, as shown in Fig. 2(a), when the three atoms are collinear such that $\gamma = 0$ (see Fig. 1), the entrance valley of S_1 is very attractive. Therefore, once capture has occurred, almost all collisions are reactive. The small difference between QCT and capture rate constants arises because the capture prediction is necessarily an upper bound to $k(T)$, as nothing that is omitted from the capture approximation can lead to enhancement of the rate constant [5].

⁵ recalling the conversion factor 0.613×10^{-8} from atomic units to $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ units

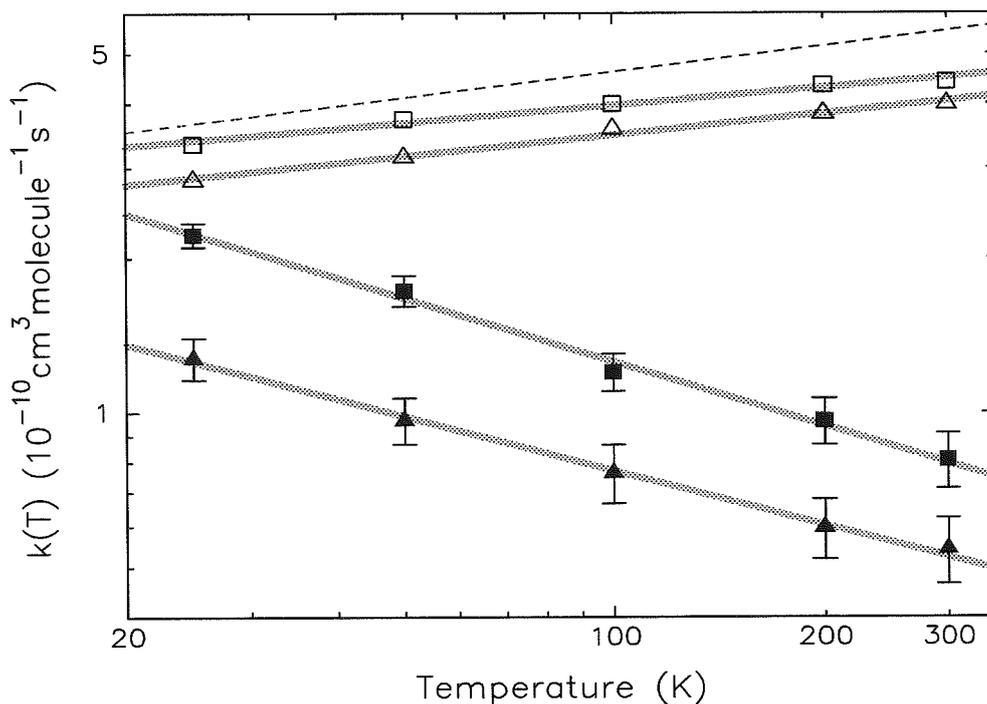


Fig. 3. Log-Log plot of the rate constant k as a function of temperature. The capture prediction of Eq. (13) (dashed line) is compared to trajectory calculations. Filled and unfilled squares: trajectories run with no initial ZPE ($v_{\text{CN}} = -1/2$); filled and unfilled triangles: trajectories run with initial ZPE ($v_{\text{CN}} = 0$). Unfilled symbols: QCT calculations on potential energy surface S_1 (no barrier); filled symbols: QCT calculations on potential energy surface S_2 (with barrier). Error bars correspond to 2 Monte Carlo standard deviations. Grey solid lines are weighted nonlinear least-squares fit to the data between 25 and 300 K: \square , $k(T) = 2.35 \times 10^{-10} T^{0.12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; \triangle , $k(T) = 1.84 \times 10^{-10} T^{0.14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; \blacksquare , $k(T) = 8.43 \times 10^{-10} T^{-0.41} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; \blacktriangle , $k(T) = 3.91 \times 10^{-10} T^{-0.36} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

In contrast to the dynamics initiated on surface S_1 , trajectory calculations employing surface S_2 led to rate constants that conflict with the capture behaviour: $k(T)$ decreases monotonically as the temperature is increased. Furthermore, $k(T)$ may be fitted to a power law of the form AT^{-n} (see Fig. 3). Such a simple expression is emblematic of the experimental results obtained for fast neutral-neutral reactions [2]. Since the long-range part of surfaces S_1 and S_2 are identical, the negative power-law temperature dependence of the rate constant is directly related to the presence of the barrier in the entrance valley of S_2 .

Thus, as illustrated in Fig. 3, the presence of a barrier in the entrance valley of an atom-diatom reaction may strongly influence the temperature dependence of the rate constant. The observed decrease of $k(T)$ with increasing tempera-

ture is in fairly good agreement with the expected experimental behaviour, as assumed by Herbst et al. (see Section 1). Note, however, that the barrier used in the calculations is only explorative and phenomenological, and was optimized to produce the steepest inverse temperature dependence. The present results are therefore strictly qualitative, and provide only an indication that a slightly repulsive short-range feature of the potential may drive a sizeable negative temperature dependence of the reactivity.

As shown in Fig. 3, trajectories run with and without initial zero-point vibrational energy exhibit a very similar behaviour. The inclusion of ZPE affects more specifically trajectories on surface S_2 . The reactivity is reduced by a factor of about 10% for calculations on surface S_1 and about 40% on surface S_2 . This indicates that the vibrational state of the molecule has a stronger influence on the dynamics when short-range effects are important.

3.3.2 Influence of the CN rotation

As discussed in our previous paper [19], a negative power-law temperature dependence of the rate constant could reflect a strong dependence of reactivity on the rotational state of CN. In fact, if the reaction probability decreases significantly with increasing j_{CN} , the Maxwell-Boltzmann average over j_{CN} will produce a negative temperature dependence of $k(T)$ since larger values of j_{CN} contribute more significantly for higher temperatures.

We therefore investigated the reaction probability as a function of the initial rotational state of CN, in order to assess the influence of the rotational excitation on the reactivity. We selected two typical collision velocities, according to the Maxwell-Boltzmann distribution at 25 and 300 K: $v_{25} = 1 \times 10^{-4}$ and $v_{300} = 3 \times 10^{-4}$. These two values correspond to the collision energies $E_{25} = 9 \times 10^{-5}$ and $E_{300} = 8.1 \times 10^{-4}$, respectively. In order to select relevant impact parameters, we estimated rough classical capture radii using the formula:

$$b_T = \sqrt{\frac{k(T)}{\pi v_T}} \quad (14)$$

where $k(T)$ is the QCT rate constant at the considered temperature. Eq. (14) gives $b_{25} \simeq 12$ and $b_{300} \simeq 8$ for trajectories run on S_1 ; $b_{25} \simeq 8$ and $b_{300} \simeq 3$ for trajectories run on S_2 . We therefore chose $b_{25} = 10$ and $b_{300} = 5.5$ as representative impact parameters, corresponding (with respect to velocities) to initial orbital angular momenta $\ell_{25} = 18$ and $\ell_{300} = 30$. Batches of 1000 trajectories were run for each value of j_{CN} selected in the range $0 \leq |j_{\text{CN}}| \leq 5$ at 25 K and $0 \leq |j_{\text{CN}}| \leq 12$ at 300 K, to comply with the Maxwell-Boltzmann distribution (see Fig. 4).

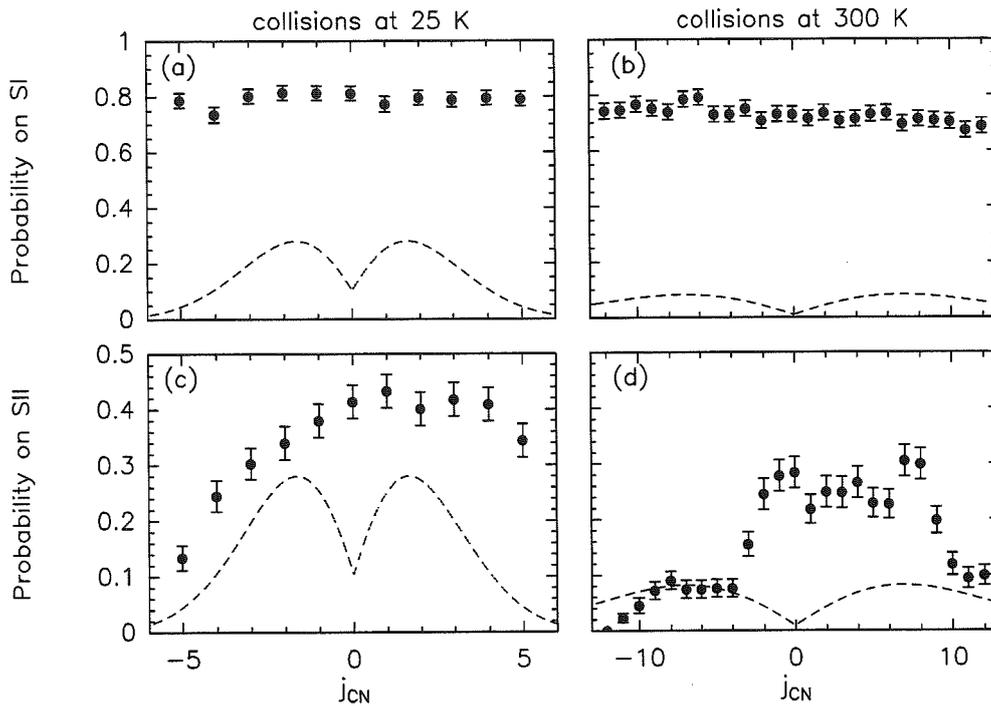


Fig. 4. Reaction probabilities as functions of the initial rotational state of CN for the CN+X reaction model on surfaces S_1 (a and b) and S_2 (c and d). (a) and (c): typical collisions at 25 K: $E_{25} = 9 \times 10^{-5}$, $\ell_{25} = 18$; (b) and (d): typical collisions at 300 K: $E_{300} = 8.1 \times 10^{-4}$, $\ell_{300} = 30$ (see text). Error bars correspond to two Monte-Carlo standard deviations. Dashed lines correspond to the Maxwell-Boltzmann distribution of the rotational j_{CN} states at the considered temperature.

As displayed in Fig. 4, for trajectories initiated on surface S_1 the initial rotational state of CN has no influence on the reactivity and the reaction probability is essentially “flat”. This result is consistent with the good agreement observed between QCT and capture rate constants (Fig. 3). For trajectories initiated on surface S_2 , on the other hand, the reaction probability decreases significantly with increasing j_{CN} . However, this effect is not symmetrical with respect to the sign of j_{CN} , which denotes the relative orientation between the orbital angular momentum ℓ and the rotational angular momentum \mathbf{j}_{CN} . For a typical collision at 300 K, it can be seen that the probability reduces to 10% for $|j_{\text{CN}}| \gtrsim 11$ if ℓ and \mathbf{j}_{CN} are parallel ($j_{\text{CN}} > 0$), and for $|j_{\text{CN}}| \gtrsim 4$ if ℓ and \mathbf{j}_{CN} are opposite ($j_{\text{CN}} < 0$). This crucial point will be further discussed in Sections 4 and 5.

Therefore, as mentioned above, surface S_1 is so attractive that the rotation of the CN diatom has no effect on the reactivity: all captured trajectories are *steered* toward the reactive configuration of the three atoms, for any rotational state of CN. Surface S_2 , on the other hand, is very sensitive to the rotational

motion of CN, which is able to prevent this *steering effect* and to cause a *rotational state dependence* of the reaction probability. As a result, the reactivity decreases, more with more rotation.

We conclude that the inverse temperature dependence of the rate constant observed in Fig. 3 is due to the rotational state dependence of the reactivity, as illustrated in Fig. 4.

4 Representations of the dynamics.

4.1 Fixed-frame dynamics.

In this section, we wish to find an intuitive, even if partial and imperfect image of the rules that seem to emerge from the QCT calculations. We found it useful to look not at individual trajectories but rather at general features of the potential derived in section 2, together with centrifugal potentials associated with the angular momenta ℓ , \mathbf{j} .

In order to have the most economical and democratic representation of the CN + X model reaction, we resort to a particular three dimensional representation of the collision, that has been described several times [32–34]. At any moment, the three atoms C, N, X define a plane Π (see Section 2.1), which may be oriented with respect to a laboratory fixed frame of reference with help of two Euler angles α_1, α_2 . On that plane, the triangle made of the three atoms is positioned with help of the last Euler angle α_3 . The shape of the triangle may be described for example by the three interatomic distances $r_{ab}, a, b = \text{C, N, X}$ or alternatively by a set of *mass-scaled* Jacobi coordinates $\tilde{r}_{ab}, \tilde{R}_{ab,c}, \gamma$. (See Fig. 1 and exact definitions in the Appendix). Apparently, 6 variables are necessary to completely specify the collision. However, the conservation of the total angular momentum \mathbf{J} reduces this number to 4 (corresponding to 8 Hamilton equations). Furthermore, if the motion is such that the orientation of Π is left invariant ($\mathbf{J} \perp \Pi$, $\dot{\alpha}_1 = \dot{\alpha}_2 = 0$), then the angle α_3 is a cyclic coordinate $\alpha_3(t) = \omega_J t$ and the overall rotation of the C, N, X triangle influences dynamics only through a centrifugal potential (see Eq. 17).

Thus, only three effective degrees of freedom remain independent in the planar approximation. Note that an interesting description of these three degrees of freedom in terms of action-angle variables has been proposed [35]. Thus, the three remaining degrees of freedom could in principle be represented with help of one Jacobi coordinate system, say $\tilde{r}_{\text{CN}}, \tilde{R}_{\text{CN,X}}, \gamma$. However, in order to deal with a reactive collision, it is most useful to treat all channels on the same footing, and thus to resort to so-called hyperspherical coordinates. Since these

exist in several varieties, it is useful to recall their definition properly here [33]. The hyperspherical coordinates are $\{\rho, \theta, \phi\}$ and they may be mapped onto Cartesian coordinates $\{x, y, z\}$, as described in detail in the Appendix. We work with the CN+X special configuration of the collision and thus apparently give a special role to X. However, as shown in Fig. 5, the three channels are in fact equally well represented and related simply by a kinematic rotation in the Oxy plane. The kinematic angles ϵ are only function of the three masses m_C, m_N, m_X , and the Oy axis may be chosen along one of the channels, as wished.

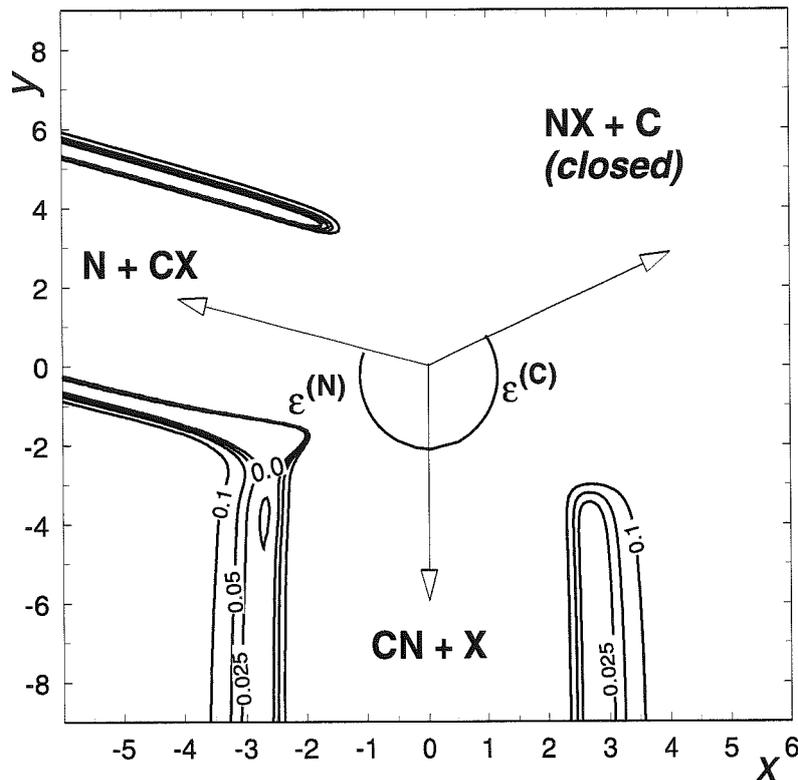


Fig. 5. Contour lines of the potential surface S_1 (Eqs. (7-9)), with $J = 0$, in the $z = 0$ plane, corresponding to a collinear configuration of the C, N, X atoms. x and y axes correspond to the Cartesian coordinates introduced in the appendix, as in [33], from which all interatomic distances can be deduced (Eq. A.5). Isolines correspond to energies 0, 0.025, 0.05 and 0.1. The three reaction channels (two opened, one closed) show up clearly in this representation. Relative translational motion is along the channels, vibrational motion of the diatom is across the channel, in between the relevant isolines. The rotational motion of the diatom is perpendicular to the Oxy plane, see Fig. 6.

The Hamiltonian has also been derived at several instances in the past (see Eq. (57), ref [34]). It is written as

$$H = T + V(x, y, z) \quad (15)$$

where the kinetic energy T is :

$$2\mu T = 4p^2 - 3p_\rho^2 + \frac{J}{x^2 + y^2} \left[J - \frac{4z}{\sqrt{x^2 + y^2}}(xp_y - yp_x) \right] \quad (16)$$

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

$$p_\rho^2 = \frac{(xp_x + yp_y + zp_z)^2}{x^2 + y^2 + z^2}.$$

J is the overall angular momentum, μ is the reduced mass (Eq. A.1). Let us note that the overall centrifugal potential (absolute) is

$$V_{cf} = \frac{J^2}{2\mu(x^2 + y^2)} \quad (17)$$

and $V_{tot} = V + V_{cf}$.

In order to be specific, let us depict in Fig. 6 the shape of the full 3-D surface in x, y, z corresponding to typical conditions at 300K (see Section 3.3.2):

$$V_{tot} = E \text{ and } E = E_{300} + ZPE = 0.0055, \quad J = 0,$$

for the model potential surface S_1 . One sees that at that energy, two channels are opened, namely the CN+X and CX+N channels. For y large and negative, CN + X, the potential energy surface looks like a tube. The motion around the tube, at a constant diameter, represents the relative rotation of r_{CN} with respect to $R_{CN,X}$. This motion is characterized by the angular momentum \mathbf{j}_{CN} . The vibrational motion of r_{CN} takes place at a constant angle, but with variable radial distance. The translational motion of CN with respect to X takes place along the main axis of the tube. The same analysis is of course valid in the other asymptotic region along the other tube representing the CX + N situation. It is precisely this asymptotic separation of motions that makes the $\{x, y, z\}$ representation so preferable [36].

The small ρ region (remember that ρ is the radial distance in this space) represents the region of all three atoms interacting one with another. Since here the potentials are *repulsive* at short distances, the $V_{tot} = E$ surface presents a bottleneck, whose association with a transition state seems obvious. However, it must be stressed that we did not try to devise neither an exact transition state nor a variational one. To find an exact transition state in a two degree of freedom system is possible, definitions of repulsive periodic orbits and series of theorems in Hamiltonian dynamical systems support this [37,38]. However, the corresponding rigorous definitions for three degree of freedom systems are still lacking. On the other hand, it could have been possible in principle to find a variational transition state. Due to the qualitative character of our arguments presented below, defining a simple bottleneck was enough for our

purposes. Thus, in order not to confuse the reader, we shall speak of a *bottleneck* state instead of a transition state. It must be underlined that we have a good representation of a bottleneck state in two dimensions, as a cut of a 3-D volume of allowable trajectories. The shape of that bottleneck state as well as its depth in kinetic energy determines the qualitative aspects of the reaction mechanism. We shall return to this point in the next sub-section.

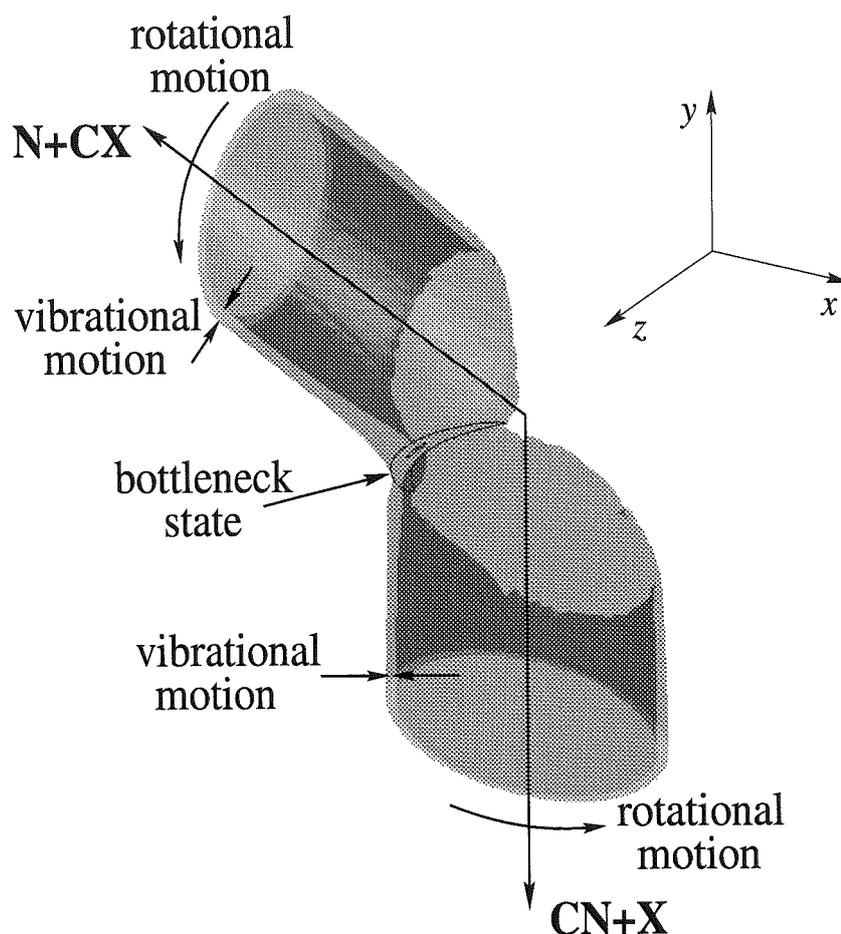


Fig. 6. The $V_{tot} = E = 0.0055$. potential surfaces, for the S_1 potential. Motion takes places *between* the two sheets. One sees readily the ingoing and outgoing channels, represented as thick tubes. In each asymptotic regions, translational, rotational and vibrational motions may be clearly differentiated. Also, the bottleneck state that connects the two tubes is easily depicted.

4.2 Rotating frame dynamics.

As was underlined in our previous paper [19], it is suspected that the relative rotational motion of CN with respect to X plays a key role in the reaction dynamics. In general, for any configuration of the atoms a, b, c , two angular momenta may be defined, both collinear, since motion is planar. Firstly, the rotation of the diatom \mathbf{j}_{ab} (motion of \mathbf{r}_{ab}) and secondly the rotation ℓ of the third atom c with respect to the center of mass of ab (motion of $\mathbf{R}_{ab,c}$). One has $\mathbf{J} = \mathbf{j}_{ab} + \ell$; consequently, $J^2 = (j \pm \ell)^2$ (Recall our notations of Eq. (3)).

It is possible now to define rotating frame dynamics. Let us choose the first channel, CN + X. Asymptotically, the representative particle rotates with an angular momentum of j_{CN} , while executing its vibrational motion. This motion takes place inside the thick walls of a tube extending from the interacting region towards the asymptotic region (see Fig.6). Since the characteristic frequency of the rotation is very different from that of the vibration, it is possible to try to follow the rotation of the representative particle, while leaving the vibrational and translational motion unchanged. In order to do so, let us make the tube rotate at the asymptotic rotation frequency of the diatom. This frequency is defined by

$$\omega_{\text{CN}} = \frac{j_{\text{CN}}}{m_{\text{CN}} r_{\text{CN}}^2} = \frac{\tilde{j}_{\text{CN}}}{\tilde{r}_{\text{CN}}^2}. \quad (18)$$

The reduced angular momentum \tilde{j} is defined with help of the corresponding reduced length and velocities. The asymptotic rotational motion is thus suppressed in this new reference frame. In the other channel, N + CX we do the same, with the relevant rotational frequency $\omega_{\text{CX}} = j_{\text{CX}}/m_{\text{CX}} r_{\text{CX}}^2$.

Both tubes meet at the plane that bisects the $\epsilon^{(\text{N})}$ angle (Fig. 5), where precisely the two lengths \tilde{r}_{CN} and \tilde{r}_{CX} are equal, allowing for a smooth joining of the tubes, while they are rotating. Indeed, the linear speeds of the two tubes are equal in magnitude and sign along this bisecting plane. If j and ℓ are conserved throughout the collision, while going in the same time from j_{CN} to j_{CX} , this rotating frame dynamics is exact. Another view of this picture is that the exchange of the C atom is taking place at *zero relative linear velocity*.

The centrifugal energy in this rotating frame is given by the following equation (compare with Eq. 17):

$$V_{cf,rel} = \frac{\ell_{\text{relative}}^2}{2 \mu_{ab,c} \tilde{R}_{ab,c}^2} = \frac{(\ell - j)^2}{2 \mu_{ab,c} \tilde{R}_{ab,c}^2}. \quad (19)$$

where a, b, c are any of the three atoms C, N, X and c is chosen in such a way that $\tilde{R}_{ab,c}$ is the largest of the three possible ones and $\mu_{ab,c}$ is the corresponding

reduced mass. Images of the potential sheet $V_{tot} = V + V_{cf,rel}$ are given in Figs 7-8, for our CN + X model.

Let us underline once more that these pictures are just approximations in the sense that \mathbf{j} is supposed to be a constant of the motion throughout the whole collision process. In other words, the rotating reference frame is valid if the collision takes place at zero relative velocity (orbital + translational) among the two *atoms* C and X that form the CX new molecule. Otherwise, this rotating scheme provides just an approximation of the exact potential, as indicated in Eqs. (16,17).

4.3 Results.

The following figures (Figs. 7-8) illustrate the various relevant cases for the process at hand. It is to be expected that a wide and deep bottleneck favors a large reaction rate. Indeed, since enough kinetic energy is at disposal at the bottleneck in that case, a wide phase space opening connects the outgoing channel to the well in the interacting region and to the incoming channel. Consequently, the representative particle spends a short time in average in the vicinity of the saddle region entailing small quantum effects and little chaos in the strongly interacting region. Mixing of rotation, vibration and translation degrees of freedom need not be complete. It is possible to imagine trajectories transiting directly from the CN to the CX channel, reinforcing the model of a direct capture process.

On the other hand, if the bottleneck is small in extension and shallow (little kinetic energy at disposal), the representative particle has to nearly stop on top of it. Then, quantum effects may be of importance; resonances may appear. Classically, chaos will be very important because of the necessary mixture of rotation, vibration and translation. This mixture has to take place in the potential well in front of the bottleneck. Reaction rates should be small. Also, the rotating frame approximation has chances to be less relevant.

Let us analyze the two extremal situations at 25 K and 300 K, respectively. Data are taken from the QCT calculations, as detailed in Section 3.3.2. At 25 K, the most populated rotational states display quite a modest j : $|j| \simeq 2$ (see Fig. 4) with $\ell = 18$ and $16 \lesssim J \lesssim 20$. Consequently, no large rotational effect is expected and differences between potentials S_1 and S_2 should exist, but on a lesser scale. On the opposite, at 300K, most probable j grows to $|j| \simeq 7$, with an $\ell = 30$, yielding to $23 \lesssim J \lesssim 37$. High rotational effects may be expected, yielding strong propensity rules and maybe differences between the behavior of S_1 and S_2 .

Let us examine first the situation at 25 K ($E = E_{25} + ZPE = 0.0048$.), for

$\ell = 18$ and $j = \pm 2$, as displayed in Fig. 7. Since $|j| = 2$ is a small value, as expected, the difference between the rows (a)/(b) and (c)/(d) is really small. Otherwise stated, the relative velocity of the atoms remains small enough so that the relative sign of the angular momenta are of little importance. On the other hand, the potential S_1 (column (a)/(c)) is vastly different from potential S_2 (column (b)/(d)). For potential S_1 , the transition state is large and deep (bottom at $E \simeq -0.03$), allowing for trajectories to pass easily from the reactants tube to the product tube, without having to stop. That means that exchange between rotational and vibrational motion need not be complete and energy redistribution between vibration, rotation and translation may be incomplete. The opposite situation prevails with S_2 . Even if the sign of j remains having very little influence, the transition state is small and shallow, with the minimum of E at about 0. A redistribution of energy between the various degrees of freedom is necessary, lowering somewhat the reaction rate.

For 300 K, as displayed in Fig. 8, the situation is even more contrasted. We have $E = E_{300} + ZPE = 0.0055$, with $\ell = 30$ and $j = \pm 7$. Firstly, the difference between potentials S_1 and S_2 is similar to the 25 K case, so that our previous discussion is still valid. But now, case (d), S_2 potential, the *counter-rotating* case $j = -7$ is completely closed in the rotating frame approximation. However, the *-rotating* case (b) remains similar to the 25 K case. While it cannot be inferred that the $j = 7$ channel is closed, the fourfold decrease of the reaction probability between $-9 \leq j \leq -4$ with respect to $-2 \leq j \leq +7$ (see Fig. 4(d)) is easily explained with help of the difference between situation (b) and (d). It means thus that the decrease of the reaction rate with temperature is explained by the occurrence of two factors : firstly a larger population of the high $|j|$ states and secondly, a progressive closure, because of counter-rotation, of the $\mathbf{j} \cdot \boldsymbol{\ell} < 0$ channels.

5 Discussion

As discussed in Section 3.3.2, for trajectories run on surface S_2 the rotational motion is opposed to the steering effect and the reactivity decreases with increasing $|j_{CN}|$. However, for a certain value of j_{CN} , when \mathbf{j}_{CN} and $\boldsymbol{\ell}$ are parallel, the rotational angular velocity may compensate for the orbital angular velocity of the approaching X atom. The reaction probability should remain equal to its value for zero angular velocity, $j_{CN} = 0$. As shown in Fig. 4(d), for $0 \leq j_{CN} \leq 8$, the reactivity is indeed roughly unchanged (in contrast to the $j_{CN} < 0$ case) and the reaction probability decreases significantly for $j_{CN} \gtrsim 9$. The j_{CN} value at which the rotational motion is expected to compensate for the orbital motion may be obtained readily by setting the rotational angular

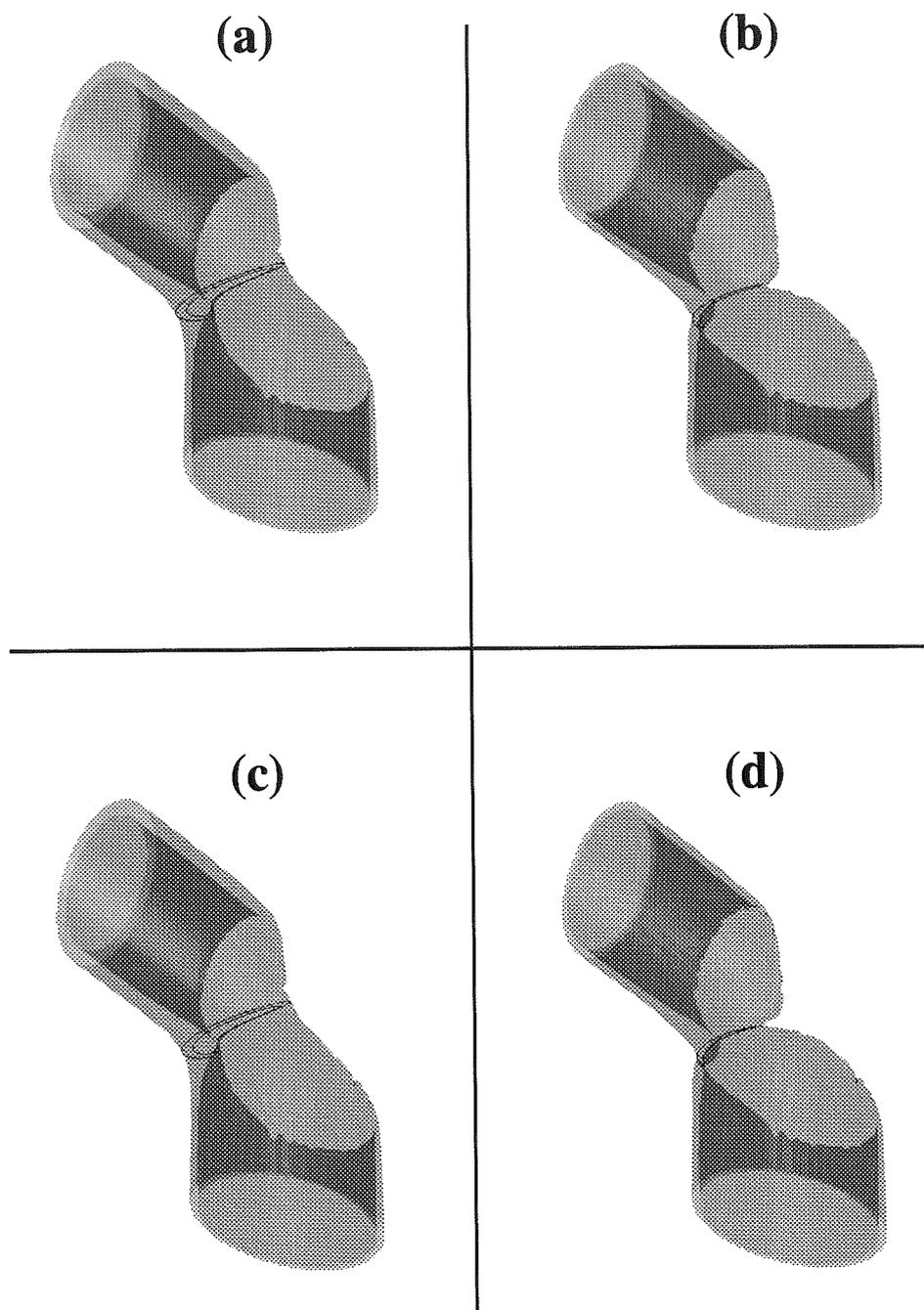


Fig. 7. Rotating frame potential sheets including centrifugal energy, at a total energy of 0.0048 (corresponding to $E = E_{25} +$ zero-point energy). Coordinates like in Fig. 6. $\ell = 18$ for all four potential sheets. (a) : $j = +2, J = 20$, potential S_1 ; (b) : $j = +2, J = 20$, potential S_2 ; (c) : $j = -2, J = 16$, potential S_1 ; (d) : $j = -2, J = 16$, potential S_2 . Equipotentials of the transition state at $E = 0.0048$ and $E = -0.01$ are also displayed.

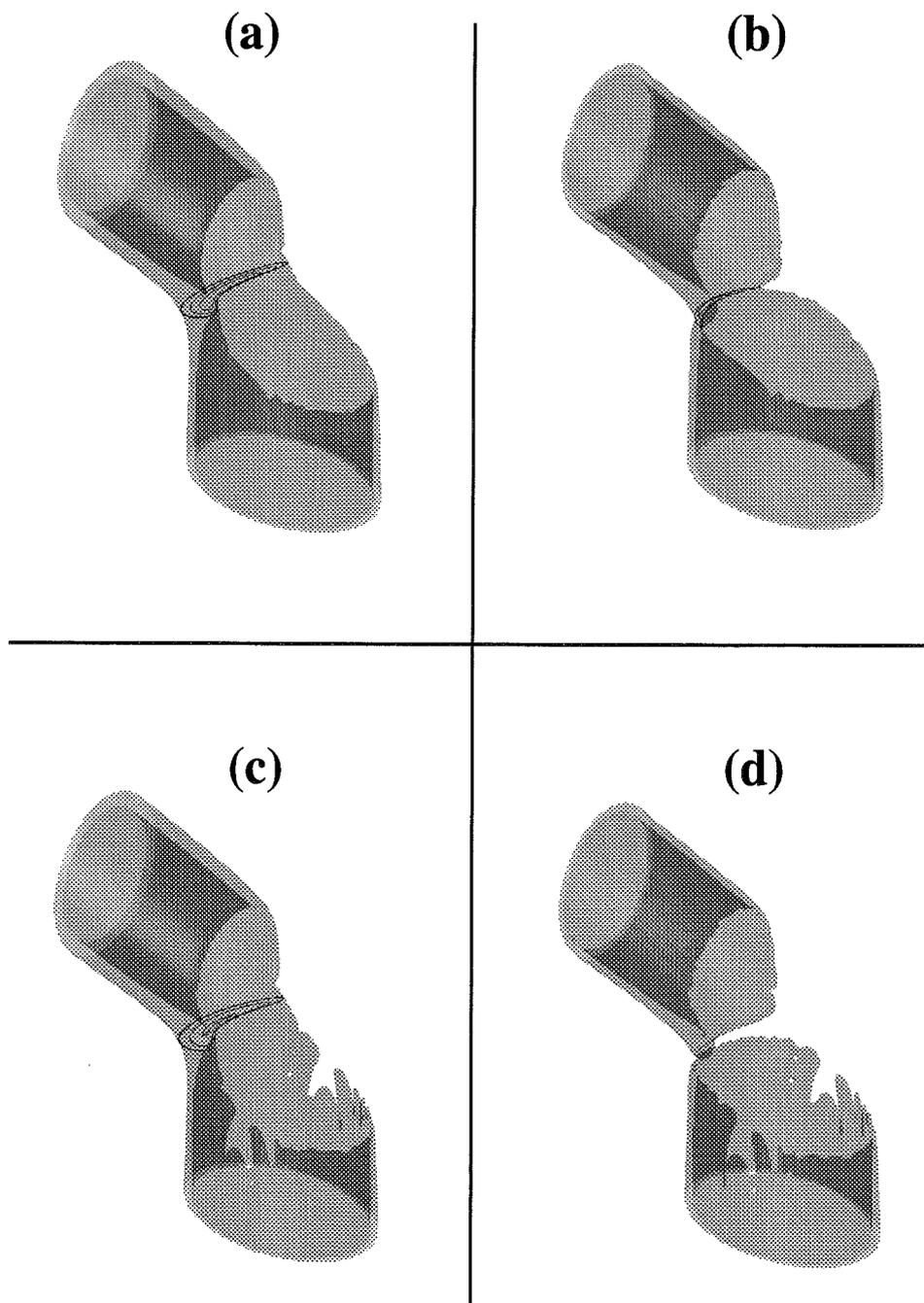


Fig. 8. Rotating frame potential sheets including centrifugal energy, at a total energy of 0.0055 (corresponding to $E = E_{300}$ + zero-point energy). Coordinates like in Fig. 6. $\ell = 30$ for all four potential sheets. (a) : $j = +7, J = 37$, potential S_1 ; (b) : $j = +7, J = 37$, potential S_2 ; (c) : $j = -7, J = 23$, potential S_1 ; (d) : $j = -7, J = 23$, potential S_2 . Equipotentials of the transition state at $E = 0.0055, -0.01$ and -0.02 are also displayed. Irregular shapes of some parts of the surfaces result from sampling limitations and are obviously unphysical.

velocity equal to the orbital angular velocity :

$$\omega_{\text{rot}} = \frac{j_{\text{CN}}}{\mu_{\text{CN}} r_{\text{CN}}^e} = \omega_{\text{orb}} = \frac{\ell}{\mu_{\text{CN,X}} R_{\text{CN,X}}^2}, \quad (20)$$

where $R_{\text{CN,X}}^2$ is a relevant intermolecular separation. We choose $R_{\text{CN,X}} = 4.7$, which is the location of the potential bump on surface S_2 , as shown in Fig. 2(a). Thus, the j_{CN} at which the *compensation effect* is expected to occur is:

$$j_{\text{CN}} = \frac{\ell \mu_{\text{CN}} r_{\text{CN}}^e}{\mu_{\text{CN,X}} R_{\text{CN,X}}^2} \simeq 4.3 \quad (21)$$

This approximate value is in very good agreement with the results observed in Fig.4(d), indicating the relevance of such a prediction.

Moreover, using the same kind of argument, we can check that the relative angular velocity:

$$\omega_{\text{relat}} = |\omega_{\text{orb}} - \omega_{\text{rot}}| = \left| \frac{\ell}{\mu_{\text{CN,X}} R_{\text{CN,X}}^2} - \frac{j_{\text{CN}}}{\mu_{\text{CN}} r_{\text{CN}}^e} \right| \quad (22)$$

is an essential parameter of the reactivity. Indeed, as shown in Fig. 4(d), the reaction probability reduces to less than 10% for $j_{\text{CN}} \gtrsim 11$ and $j_{\text{CN}} \lesssim -4$ (with $\ell = 30$). These two values of j_{CN} correspond to $\omega_{\text{relat}} = 1.2 \times 10^{-4}$ and $\omega_{\text{relat}} = 1.4 \times 10^{-4}$, respectively. This result indicates that there is an upper limit for the relative angular velocity, around 10^{-4} , beyond which reactivity is strongly affected by the rotational motion of the diatom.

It must be underlined that such an explanation is made possible because of two simplifying factors. Firstly, the three atomic masses (of X(O), C, N) are similar, yielding to small kinetic effects hence to small distortion of the dynamics with respect to simple intuition. Secondly, the shape of the potential is of importance. Since the supplementary kinetic energy available at R is small, $T_{\text{reac}} = E_{\infty} - V(R)$, where E_{∞} is the total energy before reaction, the acceleration of the X atom is also small and a speed analysis is possible. Otherwise, without the bump in the entrance channel, the acceleration is notably larger (see the transition states in Figs. 7,8) and such a speed matching picture is no more valid. Rather, the attractive potential is strong enough to completely orient the reaction in any case. A schematic illustration of the proposed reaction path for surface S_2 is shown in Fig. 9.

The influence of various vector correlations (here $\mathbf{j} - \ell$ correlations) on the reactivity have been studied for many years now [39–41]. Different case studies have been performed and several experiments and calculations exist, that indicate strong orientation/polarization effects for reactive collisions [42]. However, these previous calculations concentrate mainly on the $\mathbf{j}_{\text{reactants}} = 0$ case, somewhat different from our own case. Here, with $\mathbf{j}_{\text{CN}} \neq 0$, we found a much

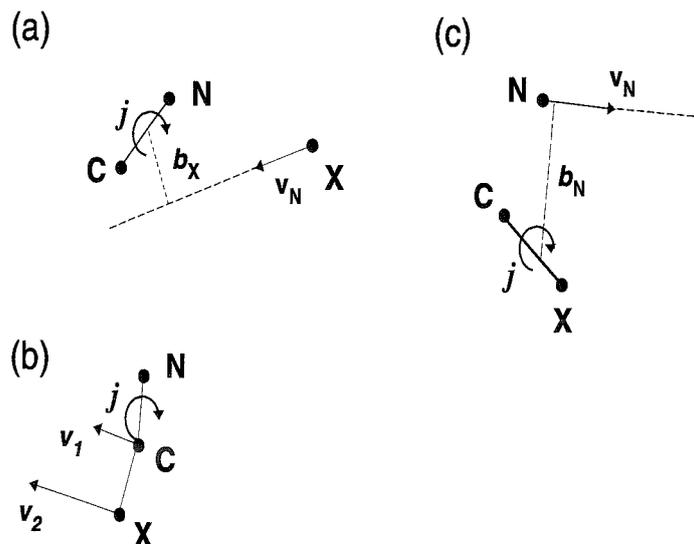


Fig. 9. A scheme of three successive stages of the reaction, on potential surface S_2 . Stage (a), before reaction. Relative parallel orientations of \mathbf{j} and ℓ is shown. Stage (b), with equal angular velocities of C and X. Stage (c), after reaction.

larger reaction rate for \mathbf{j} parallel to ℓ than for \mathbf{j} antiparallel to ℓ . We have proposed a first explanation for this very strong effect, based on simple physical explanation, that is, the compensation of angular velocities. The picture we used, rotating frame dynamics, is quite similar in classical mechanics to the adiabatic j levels commonly used in a quantum description of the collision.

6 Conclusion

In this paper, we have developed a triatomic toy model in order to investigate the main cause of the anomalous inverse temperature power-law dependences measured for various neutral-neutral reactions. Using a pairwise additive interatomic potential, we have discussed the effect of a short-range barrier in the entrance channel of the reaction. We have demonstrated that a small short-range barrier in the entrance valley may strongly influence the reactivity. In particular, our model could reproduce a strong negative power-law temperature dependence of the rate constant in good agreement with experimental evidence.

With help of a 3-D representation of effective potential surfaces we have analysed the importance of total and partial angular momenta distributions. As was anticipated in our previous paper [19], the inclusion of short-range forces may lead to crucial rotational effects. Their omission might explain the failure of the capture approximation for rapid neutral reactions. According to the

present model, these short-range rotational effects involve the vector correlations of the diatom angular momentum with respect to the orbital motion, and the relative angular velocity ω_{relat} is the essential factor.

The relevance of our toy model to actual systems (such as reactions involving CN, as discussed in Section 1) would deserve to be investigated in detail and in 3-D. Of course, the achievement of quantitative predictions is not an easy task. For a given system, the first step is the obtention of an elaborate ab-initio description of the relevant intermolecular surfaces. The complexity of this step is directly related to the dimensionality of the problem, and to the recoupling of the spin multiplicities of the reactants. The next steps, which were omitted completely in the present study, involve the description of all relevant additional physical effects or couplings. In particular, one should pay special attention to spin-orbit couplings. It is also probable that in the case of reactions involving two rotating species, the relative rotation between both partners would be an important factor, generalizing the crucial rotational effects we have already exhibited in the present tri-atomic case study.

Our work was primarily motivated by astrophysical and astrochemical implications. However, in view of the difficulties outlined above, actual predictions for astrochemical reactions may keep out of reach for a while, and we wish to motivate experimentalists for additional measurements of the reactivity of neutral molecules and radicals in the low temperature range. In particular, rotational state-selected experiments could help to assess the importance of short-range effects.

Acknowledgments

One of us (L.W.) wishes to thank E. Pollak, S. Wiggins, Z. Kovács and A. Kuppermann for many discussions, as well as H. Wadi, without whom this work would not have been possible. Partial support of the CNRS through programme Physico-Chimie des Milieux Interstellaires is gratefully acknowledged. Trajectory calculations were performed at the “Centre National Universitaire Sud de Calcul”. Preliminary and additional calculations were carried out at the “Service Commun de Calcul intensif de l’Observatoire de Grenoble”. A.F. is supported by a fellowship from the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche. We thank one referee for constructive comments.

Appendix

A Coordinates

In order not to confuse general atoms with the specific elements used in this article, let us call the three atoms a, b, c . The mass-scaled Jacobi coordinates of the (ab, c) system are defined as follows [33]. Let \mathbf{x}_I be the coordinates of atom I in the plane Π of the three atoms. Let $M = m_a + m_b + m_c$. With

$$\begin{aligned}\mu &= (m_a m_b m_c / M)^{1/2} \\ \delta_c &= [(m_c / \mu)(1 - m_c / \mu)]^{1/2}\end{aligned}\quad (\text{A.1})$$

we have

$$\tilde{\mathbf{r}}_{ab} = \delta_c^{-1} (\mathbf{x}_b - \mathbf{x}_a) \quad (\text{A.2})$$

$$\tilde{\mathbf{R}}_{ab,c} = \delta_c [\mathbf{x}_c - (m_a \mathbf{x}_a + m_b \mathbf{x}_b) / (m_a + m_b)] \quad (\text{A.3})$$

$$\cos \gamma = \frac{\tilde{\mathbf{r}}_{ab} \cdot \tilde{\mathbf{R}}_{ab,c}}{\tilde{r}_{ab} \tilde{R}_{ab,c}}. \quad (\text{A.4})$$

The cartesian coordinates $\{x, y, z\}$ are related directly to these mass-reduced Jacobi coordinates. Let us first define the three auxiliary angles (see Fig. 5)

$$\begin{aligned}\epsilon^{(c)} &= 0 \\ \epsilon^{(b)} &= 2 \arctan(m_a / \mu) \\ \epsilon^{(a)} &= 2 \arctan(m_b / \mu)\end{aligned}$$

Then, the $\{x, y, z\}$ coordinates are related to the interatomic distances as follows :

$$r_{ab} = \frac{\delta_c}{\sqrt{2}} [\rho^2 + \rho y \cos \epsilon^{(c)} - \rho x \sin \epsilon^{(c)}]^{1/2}. \quad (\text{A.5})$$

$\rho^2 = x^2 + y^2 + z^2$ is the hyperradius. Also, the direct relation between reduced Jacobi, hyperspherical and cartesian coordinates may be clarified within our conventions :

$$\tan \theta \cos \phi = z/x = |\tan \gamma| \quad (\text{A.6})$$

$$\rho^2 = \tilde{r}_{ab}^2 + \tilde{R}_{ab,c}^2 \quad (\text{A.7})$$

$$\rho^2 \sin \theta \sin \phi = \rho y = \tilde{r}_{ab}^2 - \tilde{R}_{ab,c}^2 \quad (\text{A.8})$$

$$\rho^2 \sin \theta \cos \phi = \rho x = 2\tilde{r}_{ab} \tilde{R}_{ab,c} \cos \gamma \quad (\text{A.9})$$

With help of the equations of this Appendix, it is possible to go from any set

of coordinates to any other. The presence of an absolute value of $\tan \gamma$ stems from the symmetry $z \leftrightarrow -z$ of the potential surface.

References

- [1] D.L. Baulch et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (1992) 411.
- [2] I.R. Sims, I.W.M. Smith, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46 (1995) 109.
- [3] E. Herbst, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46 (1995) 27.
- [4] H.-H. Lee, R.P.A. Bettens, E. Herbst, *Astronomy and Astrophysics Suppl.* 119 (1996) 111
- [5] D.C. Clary, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990) 61.
- [6] E. Herbst, *Atomic, Molecular and Optical Physics Reference Book*, ed. G. Drake (New York: AIP), 1996, p.429
- [7] D.C. Clary, *Mol. Phys.* 53 (1984) 3.
- [8] T. Stoecklin, C.E. Dateo, D.C. Clary, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 1667.
- [9] I.R. Sims, J.L. Queffelec, A. Defrance, C. Rebrion-Rowe, D. Travers, P. Bocherel, B.R. Rowe, I.W.M. Smith, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 4229.
- [10] D.M. Wardlaw, R.A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* 110 (1984) 230.
- [11] S.J. Klippenstein, Y.W. Kim, *J. Chem. Phys.* 99(1993) 5790.
- [12] Q. Liao, E. Herbst, *Astrophys. J.* 444 (1995) 694.
- [13] D.E. Woon, E. Herbst, *Astrophys. J.* 477 (1997) 204.
- [14] M.M. Graff, A.F. Wagner, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 2423.
- [15] D. Reignier, T. Stoecklin, S.D. Le Picard, A. Canosa, B.R. Rowe, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 94 (1998) 1681.
- [16] S.D. Le Picard, A. Canosa, D. Travers, D. Chastaing, B.R. Rowe, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 9988.
- [17] T. Stoecklin, D.C. Clary, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 341 (1995) 53.
- [18] A. Faure, C. Rist, P. Valiron, *Chem. Phys.* 241 (1999) 29.
- [19] A. Faure, C. Rist, P. Valiron, *Astronomy and Astrophysics* 348 (1999) 972.
- [20] E. Herbst, H.-H. Lee, D.A. Howe, T.J. Millar, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 268 (1994) 335.
- [21] B.R. Rowe, private communication.
- [22] H.R. Mayne, S.K. Minick, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1400.
- [23] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 5265.

- [24] D.C. Clary, N. Haider, D. Husain, M. Kabir, *Astrophys. J.* 422 (1994) 416.
- [25] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley, 1954).
- [26] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 4 (Van Nostrand Reinhold Company), 1974.
- [27] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th edition (1993-1994).
- [28] O. Sinanoğlu, in: *Intermolecular Forces, Advances in Chemical Physics Vol.12*, ed. J.O. Hirschfelder (Madison, Wisconsin), 1967, p.283.
- [29] M. Karplus, R.N. Porter, R.D. Sharma, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3259.
- [30] H.R. Mayne, in *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, ed. R.E. Wyatt & J.Z.H. Zhang (Marcel Dekker, Inc.), 1996. p. 589.
- [31] R. Bulirsch, *J. Stoer, Numer. Math.* 8 (1966) 1.
- [32] A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.* 32 (1975) 374.
- [33] B.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5051.
- [34] B.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1906.
- [35] N. Smith, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 1987.
- [36] Z. Kovács, L. Wiesenfeld, *Europhys. Letters*, submitted.
- [37] E. Pollak, M.S. Child and P. Pechukas, *J. Chem. Phys.* , 72 (1980) 1669.
- [38] H. Wadi and L. Wiesenfeld, *Phys. Rev. E* , in press.
- [39] N.H. Hijazi and J.C. Polanyi, *Chem. Phys.*, 11 (1975) 1.
- [40] A.J. Orr-Ewing, R.N. Zare, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 45 (1994) 315.
- [41] M.J. Wang, K.L. Han, G.Z. He, *J. Chem. Phys.* , 109 (1998) 5446.
- [42] A.J. Orr-Ewing, W.R. Simpson, T.P. Rakitzis, S.A. Kandel and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 5961.

3.3 Compléments

3.3.1 Les équations du mouvement

Dans notre modèle triatomique CN+X, les équations du mouvement ont été dérivées à partir du traitement de la réaction H+H₂ par Karplus *et al.* (1965). Ces équations sont généralisables à n'importe quelle réaction d'échange A+BC et permettent de façon simple de séparer le mouvement du centre-de-masse. Nous les explicitons ici dans le cas d'un système coplanaire.

Soient $q_i = (x_A, y_A, \dots)$ les coordonnées cartésiennes des trois atomes de masses m_A, m_B, m_C , et $p_i = (p_{x_A}, p_{y_A}, \dots)$ leurs moments conjugués. Afin de simplifier l'hamiltonien du système, les coordonnées généralisées $Q_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ sont introduites :

$$\begin{cases} Q_1 = x_c - x_b \\ Q_2 = y_c - y_b \\ Q_3 = x_A - (m_B x_B + m_C x_C) / (m_b + m_C) \\ Q_4 = y_A - (m_B y_B + m_C y_C) / (m_b + m_C) \\ Q_5 = (m_A x_A + m_B x_B + m_C x_C) / (m_a + m_B + m_C) \\ Q_6 = (m_A y_A + m_B y_B + m_C y_C) / (m_a + m_B + m_C) \end{cases} \quad (3.1)$$

(Q_1, Q_2) représentent les coordonnées de C par rapport à B, (Q_3, Q_4) les coordonnées de A par rapport au centre-de-masse du diatome BC, et (Q_5, Q_6) les coordonnées du centre-de-masse du système triatomique. Les moments conjugués sont déterminés *via* la *transformation canonique ponctuelle* (Landau & Lifchitz 1964) :

$$p_i = \sum_j P_j \frac{\partial Q_j}{\partial q_i}, \quad (3.2)$$

L'hamiltonien du système devient ainsi :

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^2 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{i=3}^4 P_i^2 + \frac{1}{2M} \sum_{i=5}^6 P_i^2 + V(Q_1, \dots, Q_6) \quad (3.3)$$

où :

$$\begin{cases} \mu_{BC} = (m_B m_C) (m_b + m_C)^{-1} \\ \mu_{A,BC} = [m_A (m_B + m_C)] M^{-1} \\ M = m_A + m_B + m_C \end{cases} \quad (3.4)$$

Dans l'expression (3.3), les trois termes de sommes correspondent respectivement à l'énergie cinétique interne du diatome BC, l'énergie cinétique associé au mouvement orbital de l'atome A et du diatome l'un par rapport à l'autre, et l'énergie cinétique du centre-de-masse. L'énergie potentielle V est indépendante de la position du centre-de-masse et dépend donc uniquement de Q_1, \dots, Q_4 . Elle s'exprime naturellement en fonction des distances interatomiques et neces-

site l'inversion du système (3.1). Par exemple, pour R_{AB} :

$$R_{AB} = [(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2]^{1/2} = \left[\left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_1 + Q_3 \right)^2 + \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_2 + Q_4 \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

Les équations de Hamilton s'écrivent :

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i}, \quad \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\frac{\partial V}{\partial Q_i} \quad (3.6)$$

où les dérivées de V par rapport aux Q_i s'écrivent :

$$\frac{\partial V}{\partial Q_i} = \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial R_j} \right) \left(\frac{\partial R_j}{\partial Q_i} \right) \quad (3.7)$$

Étant donné que l'énergie cinétique du centre-de-masse est une constante du mouvement, les variables P_5 et P_6 peuvent être négligées; l'hamiltonien devient donc :

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^2 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{i=3}^4 P_i^2 + V(Q_1, \dots, Q_4), \quad (3.8)$$

Par rapport à l'étude présentée au chapitre précédent, cet hamiltonien prends en compte la vibration des réactifs et le réarrangement des liaisons. Aussi, bien que le nombre de variables dynamiques soit réduit, le temps d'intégration d'une trajectoire est augmenté car le pas d'intégration doit s'adapter à l'oscillation rapide des distances interatomiques.

3.3.2 Sélection de la phase initiale de vibration

La méthode d'échantillonnage Monte-Carlo des diverses variables dynamiques a été discutée en détail au Chap. II.3. Nous explicitons ici la technique utilisée pour sélectionner la phase initiale de vibration du diatome CN.

Cette technique consiste à fixer la distance interatomique du diatome r_{CN} à un des deux points de rebroussement du potentiel ro-vibronique associé à l'énergie quantique E_{vj} , et à échantillonner la séparation initiale des réactifs dans un intervalle correspondant à un cycle complet de vibration. Soient r_+ et r_- les points de rebroussement (cf. Fig. 3.1); étant donné que nous avons choisi un potentiel de Morse pour décrire l'oscillateur CN, l'équation que doivent satisfaire r_+ et r_- s'écrit :

$$\frac{j(j+1)}{2\mu_{CN}r_{\pm}^2} + D_e (1 - \exp[-\alpha(r_{\pm} - r_e)])^2 = E_{vj} \quad (3.9)$$

Cette équation a été résolue à l'aide de l'algorithme itératif de Newton (Karplus *et al.* 1965).

Une fois la distance initiale inter-atomique fixée à r_+ ou r_- , il suffit d'échantillonner la séparation initiale des réactifs. Soit Ox la direction de collision initiale (cf. Chap. II-3, Fig. 3.1); durant une période de vibration τ du diatome (approximativement indépendante

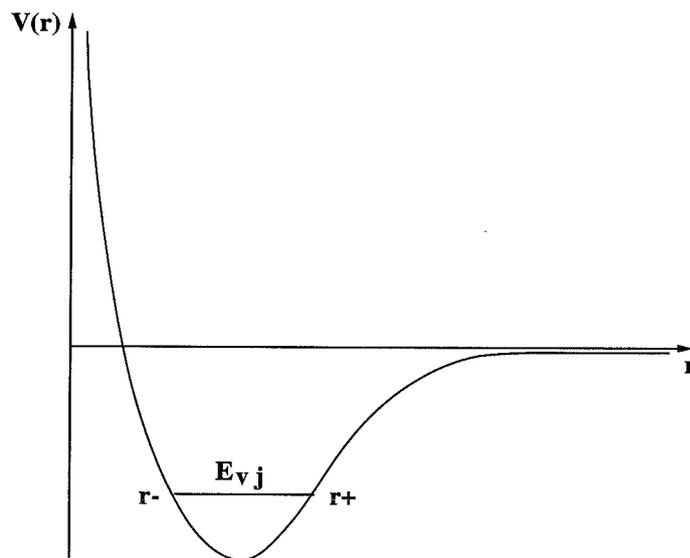


FIG. 3.1 - Illustration de la sélection des points de rebroussement du potentiel ro-vibronique, r_+ et r_- . Cette sélection est obtenue en résolvant l'équation (3.9).

de v et j), la valeur de la séparation CN-X le long de l'axe de collision est réduite de τv_c , où v_c est la vitesse de collision. La séparation initiale est donc sélectionnée entre d et $d + \xi \tau v_c$, où d est fixe et où ξ est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. L'avantage de cette procédure provient du fait qu'aux points de rebroussement l'énergie cinétique est purement rotationnelle, ce qui simplifie la sélection initiales des moments P_1 et P_2 (Karplus *et al.* 1965).

Chapitre 4

Discussion

4.1 Au-delà des théories de capture : vers le quantitatif?

À travers les trois études précédentes, nous avons cherché à comprendre et à modéliser la réactivité chimique des systèmes neutre-neutre rapides, et en particulier à rendre compte de leur dépendance en température. Nous avons examiné spécifiquement le système $\text{CN}+\text{NH}_3$, en essayant d'une part de réduire autant que possible la complexité liée au réarrangement des liaisons moléculaires, et d'autre part d'identifier un mécanisme non spécifique et généralisable à d'autres systèmes. Nous avons pu mettre en évidence les points suivants :

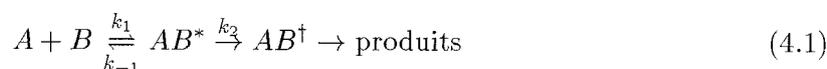
- La réactivité inhabituelle du système $\text{CN}+\text{NH}_3$ ne provient pas d'une particularité du potentiel à portée intermédiaire. L'échec des théories de capture est donc uniquement lié à l'influence du potentiel à courte-portée (Faure *et al.* 1999a).
- Un mécanisme de sélectivité angulaire, associé à la présence de barrières "rotationnelles" à courte-portée, pourrait être à l'origine de la forte décroissance du taux de réaction $\text{CN}+\text{NH}_3$ avec l'élévation de la température (Faure *et al.* 1999b).
- La topologie de la surface d'énergie potentielle, en particulier la présence d'une petite barrière à courte-portée, peut induire des effets rotationnels importants, en accord avec le mécanisme de sélectivité rotationnelle suspecté (Faure *et al.* 1999c).

Ces résultats indiquent que la partie déterminante du potentiel intermoléculaire se situe dans la région où les interactions chimiques dominent les termes multipolaires, c'est-à-dire dans le domaine du réarrangement des liaisons chimiques. Cependant, les conditions de formation du complexe de réaction étant régies par le processus de capture, les deux régimes –la capture puis le réarrangement– sont indissociables. La modélisation globale du mécanisme réactionnel nécessite par conséquent de considérer en détail le couplage entre la dynamique à longue et à courte-portée.

Ainsi, le traitement quantitatif des réactions neutre-neutre requiert la description détaillée de la surface d'énergie potentielle *globale*, c'est-à-dire des réactifs jusqu'aux produits. Cette étape nécessite l'utilisation d'outils de chimie quantique *ab initio* spécifiques et la difficulté essentielle provient de la "dimensionnalité" du problème. Par exemple, dans le cas du système

CN-NH₃, la surface de potentiel est une fonction de 12 variables¹. Nous avons montré que l'approximation de rotateur rigide, qui réduit à cinq ce nombre de variables, reste valide lorsque les monomères se situent dans le domaine des forces multipolaires, c'est-à-dire dans la région de capture (Faure *et al.* 1999a). En-deçà, les effets de relaxation de géométrie puis le réarrangement des liaisons compliquent davantage la topologie de la surface. Dans ce domaine, il est difficile d'obtenir une expression analytique du potentiel (voir par exemple Klippenstein & Kim (1993)); un examen dynamique détaillé est donc rarement possible et l'approche généralement utilisée est basée sur les *méthodes statistiques*.

Un modèle statistique bien adapté aux réactions présentant une barrière dans le canal de sortie consiste à supposer que le processus de capture conduit à la formation d'un complexe de réaction associé au (premier) minimum de la surface d'énergie potentielle (cf. Fig. 4.1); ce complexe "oublie" tous les détails liés à sa formation excepté son énergie totale et son moment angulaire, puis se *dissocie* vers les produits de réaction ou se *redissocie* vers les réactifs (Herbst 1996). Si les réactifs sont notés *A* et *B*, le complexe *AB**, et l'état de transition *AB*[†], le mécanisme peut être représenté schématiquement comme :



Le coefficient de vitesse s'écrit alors (Herbst 1996) :

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (4.2)$$

où k_1 , k_{-1} et k_2 sont respectivement les coefficients de vitesse de formation du complexe, de redissociation vers les réactifs et de dissociation vers les produits. k_1 est donc déterminé par les forces à longue-portée tandis que k_{-1} et k_2 sont déterminés par la hauteur de la barrière de transition. k_2 est généralement calculé par la théorie RRKM (Rice, Ramsperger, Kassel et Marcus), laquelle requiert les fréquences de vibration, les énergies et les géométries du complexe et de l'état de transition (Murrell & Bosanac 1989).

D'après les travaux de Meads *et al.* (1993), basés sur ce modèle, la réaction CN+NH₃ implique la formation initiale d'un complexe H₃NCN capturé par les forces dipôle-dipôle, suivi de réarrangements correspondant à quatre états de transition et menant aux produits de réaction HCN+NH₂ (cf. Fig. 4.1). Cette approche, qui montre bien la complexité du mécanisme réactionnel, ne prend cependant pas en compte le détail des conditions de formation du complexe. Or, la probabilité de franchir la première barrière (TS₄)² pourrait fortement dépendre de l'état rotationnel des réactifs au sein du complexe; des effets d'orientation similaires à ceux que nous avons mis en évidence (Faure *et al.* 1999c) pourraient ainsi affecter la réactivité et valider le mécanisme de sélectivité rotationnelle envisagé pour ce système (Faure *et al.* 1999b).

1. Pour un système de n atomes, le potentiel est une fonction de $3n - 6$ variables; 6 des degrés de liberté rotationnels et translationnels laissent le potentiel inchangé.

2. L'état de transition TS₄ est associé à la brisure d'une liaison NH et au transfert de l'atome d'hydrogène vers l'atome d'azote de CN. Le passage de cet état représente l'étape essentielle du processus réactionnel.

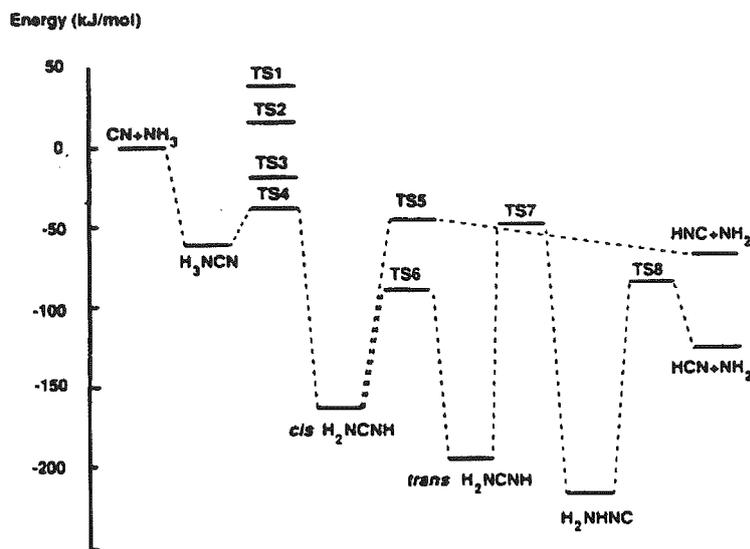


FIG. 4.1 - Diagramme énergétique représentant les différentes étapes et réarrangements chimiques impliqués lors de la réaction $CN+NH_3$. La première étape est la capture à longue-portée du complexe de réaction H_3NCN . D'après Meads et al. (1993).

Ainsi, si les modèles de capture sont clairement inadapés aux réactions présentant une barrière de potentiel secondaire, l'approche statistique est insuffisante dans la mesure où elle néglige le détail des effets dynamiques (en particulier les états internes du complexe) et ne permet pas d'identifier les paramètres dynamiques déterminants pour le processus réactionnel. Aussi, si les études basées sur cette approche peuvent rendre compte qualitativement des résultats expérimentaux (Klippenstein & Kim (1993); Meads *et al.* (1993); Woon & Herbst (1997)), le traitement quantitatif requiert probablement une description détaillée de la dynamique au sein du complexe de réaction, et la prise en compte des effets liés à l'état interne des réactifs à l'issue de la capture.

En d'autres termes, des développements théoriques sont nécessaires. Si les méthodes de chimie quantique permettent aujourd'hui de calculer avec précision les surfaces d'énergie potentielle, l'accent est à mettre sur la description dynamique du complexe réactif. La méthode des trajectoires classiques est probablement le meilleur outil disponible (lorsque les effets quantiques sont négligeables) mais elle reste inutilisable pour les systèmes présentant trop de degrés de liberté. Une piste prometteuse consiste probablement à parvenir à restreindre la description dynamique aux seuls degrés de liberté intervenant dans le réarrangement des liaisons. L'obtention de potentiels adéquats sous des formes analytiques, et ce pour les différents type de systèmes, représenterait alors l'effort le plus important.

Par ailleurs, il convient de préciser que tout au long de notre approche, les effets liés à l'état électronique des réactifs (transitions non-adiabatiques entre surfaces, couplage spin-orbite, *etc.*) n'ont pas été pris en compte (cf. II-2.5). En effet, nous avons restreint notre étude à un système "simple", décrit par une seule surface d'énergie potentielle. Il est clair que l'examen de ces effets dans le cas de systèmes représentatifs constitue en soi un thème de recherche et nécessite l'utilisation d'outils spécifiques (voir par exemple Graff & Wagner (1990)), en particulier si l'on veut juger de l'influence des forces à courte-portée.

Enfin, l'ensemble des difficultés évoquées ci-dessus ne pourra être suffisamment contraint que dans la mesure où de nouveaux systèmes seront mesurés expérimentalement à basse température. En particulier, l'étude des réactions atome-diatome (*e.g.* CN+O), constitue un challenge expérimental important.

4.2 Applications astrophysiques : une approche qualitative

Au-delà des difficultés théoriques soulevées par la réactivité des réactions neutre-neutre rapides, nos travaux font ressortir du processus réactionnel une image simple :

- À basse température ($T < 30$ K), les réactifs possèdent des énergies rotationnelles suffisamment faibles pour avoir le temps "d'explorer" la surface d'énergie potentielle et de s'orienter vers le chemin menant aux produits de réaction. La plupart des trajectoires capturées sont réactives, la dynamique est dominée par les forces à longue-portée, et le taux de réaction est proche du taux de capture.
- À plus haute température ($30 < T < 300$ K), les réactifs possèdent des énergies rotationnelles importantes qui les empêchent de s'orienter favorablement et de trouver le chemin réactionnel, à cause de barrières rotationnelles présentes dans la région de formation du complexe. En conséquence, très peu de trajectoires capturées sont réactives, la dynamique est dominée par les forces à courte-portée, et le taux de réaction est largement inférieur au taux de capture.
- À haute température ($T > 300$ K), l'énergie cinétique est suffisamment importante pour que le processus réactionnel ne dépende plus de l'état interne de rotation des réactifs.

Aussi, de l'ensemble des résultats expérimentaux présentés au chapitre I-2, un modèle purement qualitatif semble émerger : lorsqu'une réaction neutre-neutre possède une constante de vitesse expérimentale $k(T) \gtrsim 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ à 300 K, sa dépendance en température peut être *estimée* en constatant simplement qu'à plus basse température $k(T)$ suit *probablement* une loi de puissance et devient égal au taux de capture (calculé) à $T \approx 30$ K. La seule difficulté revient alors à décrire correctement le(s) potentiel(s) à longue-portée, en particulier les forces de dispersion, afin de s'assurer que l'on majore effectivement le taux de réaction (cf. II-2.5.1). S'il est clair que l'on ne peut guère espérer mieux qu'un facteur deux en précision¹, cette approche devrait permettre, à partir des bons ordres de grandeur, de contraindre les modèles de chimie interstellaire et notamment la chimie du soufre (voir chapitre perspectives).

1. En particulier, une incertitude importante est liée aux effets de sélectivité électronique des différentes surfaces (cf. II-2.5.1)

Perspectives

Vers une description quantitative du complexe réactif

Nos travaux ont montré que la réactivité du système CN-NH₃ à basse température ne pourra être comprise quantitativement que dans la mesure où nous saurons décrire correctement la dynamique et l'évolution du complexe de réaction H₃NCN formé à l'issue de la capture. Cette étape requiert la mise en place de calculs *ab initio* spécifiques afin d'explorer la région à courte-portée de la surface d'énergie potentielle CN-NH₃. Le code de chimie quantique *DIRCCR12-95* développé par Josef Noga *et al.* représente un outil privilégié pour ce type de travail (Noga *et al.* 1997). En effet, ce code est basé sur un traitement *coupled-cluster* élaboré de la corrélation électronique, et il est actuellement étendu au cas des systèmes à couche-ouverte. Ces calculs devraient permettre d'améliorer significativement la surface CN-NH₃ à longue-portée (en particulier l'évaluation des forces de dispersion) et d'entreprendre des calculs de "chemins réactionnels" à courte-portée. Il s'agit en particulier de préciser les résultats de Meads *et al.* (1993), basés sur un traitement *ab initio* peu fiable¹.

Nous espérons ainsi parvenir à décrire précisément le complexe H₃NCN ainsi que le premier état de transition associé au transfert d'un atome d'hydrogène vers CN. En simplifiant de la sorte le processus réactionnel, nous devrions être capable d'obtenir le potentiel sous une forme analytique et directement exploitable par une analyse de trajectoires quasi-classiques. L'influence des effets rotationnels serait ainsi prise en compte quantitativement et nous pourrions effectivement juger de la validité d'un mécanisme de sélectivité angulaire pour ce système.

La principale difficulté d'une telle étude réside clairement dans la réduction de la dimensionnalité du problème examiné. Aussi, il conviendra également d'examiner d'autres systèmes neutre-neutre comportant moins de degrés de liberté, par exemple les réactions atome-diatome, afin de tenir compte de la globalité du processus réactionnel dans le cadre d'études détaillées et illustratives similaires à notre modèle CN+X.

1. En particulier, Meads *et al.* (1993) n'ont pas considéré les effets liés à la contamination de spin.

La chimie du soufre comme horloge moléculaire

Grâce aux récents progrès des techniques d'observation dans les domaines infrarouge et millimétrique, les astronomes sont désormais capables d'accéder aux différentes phases de la formation stellaire (Van Dishoeck & Blake 1998). Ainsi, la présence observationnelles de disques d'accrétion proto-planétaires associés à la production de *flots moléculaires* semble caractériser les étoiles les plus jeunes, ou *proto-étoiles*. Ces flots sont particulièrement violents et peuvent entraîner, dans le gaz interstellaire environnant, des dommages physiques et chimiques importants. En particulier, les abondances de certaines espèces chimiques sont significativement augmentées dans le flot par rapport au gaz au repos. Ce phénomène est habituellement attribué à la destruction superficielle des grains par le passage d'un choc très énergétique, conduisant à l'éjection d'éléments "lourds" dans le gaz. En particulier, SiO est un très bon "traceur" de chocs (Dutrey *et al.* 1997).

Parmi les espèces observées en surabondances autour des proto-étoiles, les molécules *soufrées* (SO, SO₂, H₂S, OCS, *etc.*) présentent une chimie particulièrement intéressante. En effet, au sein des nuages moléculaires, la grande majorité du soufre est condensée sur les grains sous la forme de H₂S; une fois libérée dans le gaz, cette molécule est converti en SO par oxydation (en environ 10⁴ ans) puis en SO₂ (en environ 10⁵ ans). Ces échelles de temps étant de l'ordre de grandeur de l'âge *dynamique* des flots¹, les abondances relatives des trois molécules H₂S, SO et SO₂ peuvent être théoriquement utilisées pour estimer l'âge des différentes parties d'un flot, et apporter ainsi de nouvelles contraintes sur les modèles de formation et d'évolution des flots stellaires (Charnley 1997).

Comme illustré à la Fig. 4.2, les réactions neutre-neutre sont d'une importance majeure dans la chimie du soufre. Or, les constantes de vitesse des principales réactions sont très mal connues, en particulier à basse température (Pineau Des Forets *et al.* 1993). Aussi, d'importants progrès sont attendus de l'étude cinétique, théorique ou expérimentale, des espèces soufrées.

Dans ce contexte, une collaboration s'est établit entre notre groupe et celui d'astronomes du laboratoires (Alain Castets, Cecilia Ceccarelli, Laurent Loinard et Jean-Jacques Benayoun). J'ai ainsi eu l'occasion de participer à une série d'observations² des molécules H₂S, SO et SO₂ autour de l'étoile jeune de faible masse IRAS2/NGC1333, situé dans le nuage moléculaire *Perseus* (Loinard *et al.* 1999). Notre objectif est désormais d'estimer les constantes de vitesse des réactions les plus critiques, afin de contraindre au mieux la chimie du soufre et l'échelle de temps de son oxydation. Deux réactions impliquant le radical OH sont particulièrement importantes :



1. L'âge dynamique est estimé en divisant l'étendue du flot par sa vitesse moyenne.

2. Ces observations ont eu lieu en janvier 1999 au radio-télescope de 30m de l'IRAM, situé au sommet du Pico Veleta en Espagne.

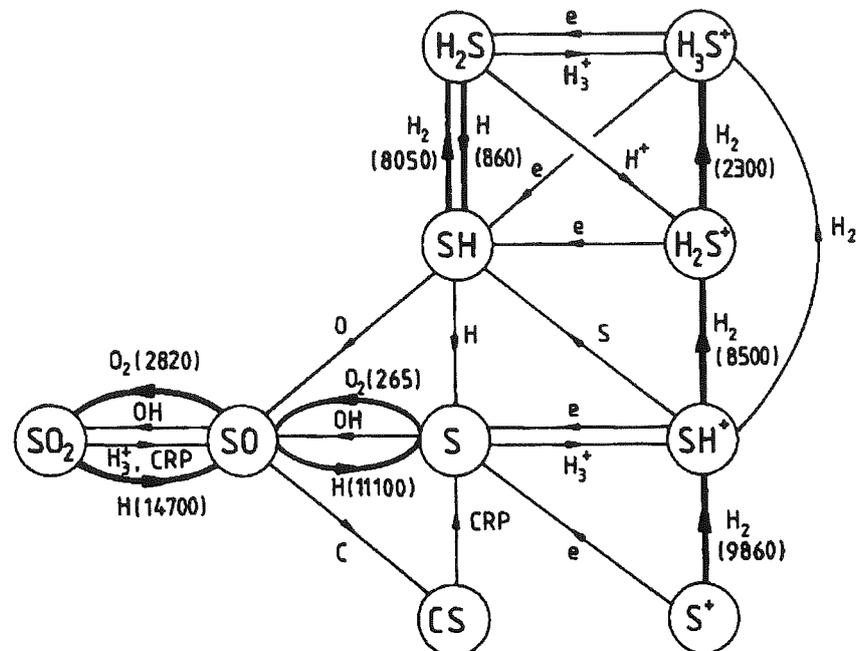


FIG. 4.2 – Principales réactions entre espèces soufrées. Les réactions endothermiques sont représentées par des traits épais; les chiffres entre parenthèses indiquent l'énergie d'activation (en Kelvin) associée. CRP signifie cosmic ray proton. D'après Pineau Des Forets et al. (1993).

Les seules mesures expérimentales concernant ces deux systèmes ont été effectuées à 300 K et laissent présager qu'il s'agit de réactions rapides ($k(T) > 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$). La détermination des taux de capture devrait nous permettre d'estimer qualitativement les taux de réaction à basse température, et de contraindre ainsi leur dépendance en température¹.

1. Pour la réaction $\text{SO} + \text{OH}$, des calculs de capture ont été effectués par Stoecklin *et al.* (1991)

Références Bibliographiques

- Abramowitz, M. et Stegun, I. A. 1972, *Handbook of mathematical functions*, Dover Publications, Inc., New York.
- Adams, N. G., Smith, D. et Clary, D. C. 1985, Rate coefficients of the reactions of ions with polar molecules at interstellar temperatures, *Astrophysical Journal, Letters* **296**, L31.
- Adams, W. S. 1941, Some results with the Coude spectrograph of the Mount Wilson Observatory., *Astrophysical Journal* **93**, 11.
- Bartlett, R. J. 1981, Many-body perturbation theory and coupled-cluster theory for electron correlation in molecules, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359.
- Bates, D. et Herbst, E. 1988a, Dissociative recombination: polyatomic positive ion reactions with electrons and negative ions, dans *Rate coefficients in astrochemistry*, Kluwer Academic Publishers; Dordrecht/Boston/London, Edited by T.J. Millar and D.A. Williams.
- Bates, D. et Herbst, E. 1988b, Radiative association, dans *Rate coefficients in astrochemistry*, Kluwer Academic Publishers; Dordrecht/Boston/London, Edited by T.J. Millar and D.A. Williams.
- Beghin, A., Stoecklin, T. et Rayez, J. C. 1995, Rate constant calculations for atom-diatom reactions involving an open shell atom and a molecule in a Π electronic state: application to the C+NO reaction, *Chem. Phys.* **195**, 259.
- Bergin, E. A., Goldsmith, P. F., Snell, R. L. et Langer, W. D. 1997, The Chemical Composition and Evolution of Giant Molecular Cloud Cores: A Comparison of Observation and Theory, *Astrophysical Journal* **482**, 285.
- Bettens, R. P. A., Lee, H. H. et Herbst, E. 1995, The importance of classes of neutral-neutral reactions in the production of complex interstellar molecules, *Astrophysical Journal* **443**, 664.
- Boys, S. F. 1950, *Proc. Roy. Soc.* **200**, 542.
- Boys, S. F. et Bernardi, F. 1970, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.* **19**, 553.
- Brown, R. L. et Vanden Bout, P. A. 1992, IRAS F10214 + 4724 - An extended CO emission source at $z = 2.2867$, *Astrophysical Journal, Letters* **397**, L19.
- Bulirsch, R. et Stoer, J. 1966, Numerical treatment of ordinary differential equations by extrapolation methods, *Num. Math.* **8**, 1.
- Canosa, A., Sims, I. R., Travers, D., Smith, I. W. M. *et al.* 1997, Reactions of the methylidene radical with CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , and but-1-ene studied between 23 and 295K with a CRESU apparatus., *Astron. & Astrophys.* **323**, 644.
- Caselli, P., Walmsley, C. M., Terzieva, R. et Herbst, E. 1998, The Ionization Fraction in Dense Cloud Cores, *Astrophysical Journal* **499**, 234.
- Charnley, S. B. 1997, Sulfuretted Molecules in Hot Cores, *Astrophysical Journal* **481**, 396+.
- Chastaing, D., James, P. L., Sims, I. R. et Smith, I. W. M. 1998, Neutral-neutral reactions at the temperatures of interstellar clouds: rate coefficient for reactions of C_2H radicals with O_2 , C_2H_2 , C_2H_4 and C_3H_6 down to 15 K, *Faraday Discuss.* **109**, 165.
- Chastaing, D., James, P. L., Sims, I. R. et Smith, I. W. M. 1999, Neutral-neutral reactions at the temperatures of interstellar clouds: rate coefficient for reactions of atomic carbon, $\text{C}({}^3\text{P})$, with O_2 , C_2H_2 , C_2H_4 and C_3H_6 down to 15 K, *en préparation*.
- Clary, D. 1988, Theory of reactive collisions at low temperatures, dans *Rate coefficients in astrochemistry*, Kluwer Academic Publishers; Dordrecht/Boston/London, Edited by T.J. Millar and D.A. Williams.
- Clary, D. C. 1984, Rates of chemical reactions dominated by long-range intermolecular forces, *Mol. Phys.* **53**, 3.
- Clary, D. C. 1985, Calculations of rate constants for ion-molecule reactions using a combined capture and centrifugal sudden approximation, *Mol. Phys.* **54**, 605.
- Clary, D. C. 1990, Fast chemical reactions: theory challenges experiment, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 61.

- Clary, D. C. 1994, Four-atom reaction dynamics, *J. Phys. Chem.* **98**, 10678.
- Clary, D. C., Haider, N., Husain, D. et Kabir, M. 1994, Interstellar carbon chemistry: Reaction rates of neutral atomic carbon with organic molecules, *Astrophysical Journal* **422**, 416.
- Clary, D. C. et Werner, H. J. 1984, Quantum calculations on the rate constant for the O+OH reaction, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 346.
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. et Laloë, F. 1973, *Mécanique quantique*, Hermann, éditeurs des sciences et des arts.
- Costes, M. et Naulin, C. 1998, Études en faisceaux croisés de réactions entre espèces neutres à de très basses valeurs de l'énergie de translation relative, dans *Colloque Général du Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire*.
- Dirac, P. A. M. 1929, *Proc. Roy. Soc.* **123**, 714.
- Duley, W. W., Jones, A. P., Taylor, S. D. et Williams, D. A. 1993, Infrared emission from hydrogenated amorphous carbon and amorphous carbon grains in the interstellar medium, *Mon. Not. of the Royal Astron. Soc.* **260**, 415.
- Duley, W. W. et Williams, D. A. 1984, *Interstellar chemistry*, Academic Press Inc. (London).
- Dutrey, A., Guilloteau, S. et Bachiller, R. 1997, Successive SiO shocks along the L 1448 jet axis, *Astron. & Astrophys.* **325**, 758.
- Faure, A., Rist, C. et Valiron, P. 1999a, Ab initio determination of the CN-NH₃ capture potential energy surface, *Chem. Phys.* **241**, 29.
- Faure, A., Rist, C. et Valiron, P. 1999b, Temperature dependence for the CN+NH₃ reaction under interstellar conditions : beyond capture theories?, *Astron. & Astrophys.* **348**, 972.
- Faure, A., Wiesenfeld, L. et Valiron, P. 1999c, Temperature dependence of fast neutral-neutral reactions : a triatomic model study, *Chem. Phys.* **accepté sous réserve de modifications**.
- Foresman, J. B. et Frisch, A. 1993, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Gaussian Inc.
- Gerlich, D. 1993, Experimental investigations of ion-molecule reactions relevant to interstellar chemistry, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 2199.
- Goodman, F. O. 1978, Formation of hydrogen molecules on interstellar grain surfaces, *Astrophysical Journal* **226**, 87.
- Gould, R. J. et Salpeter, E. E. 1963, The interstellar abundance of the hydrogen molecule. I. Basic processes., *Astrophysical Journal* **138**, 393+.
- Graff, M. M. 1989, Fast neutral reactions in cold interstellar clouds, *Astrophysical Journal* **339**, 239.
- Graff, M. M. et Wagner, A. F. 1990, Theoretical study of fine-structure effects and long-range forces: potential energy surfaces and reactivity of O(³P)+OH(²II), *J. Chem. Phys.* **92**, 15.
- Hall, G. G. 1951, *Proc. Roy. Soc.* **205**, 541.
- Hammond, B. L., Lester, W. A. et Reynolds, P. J. 1994, *Monte Carlo methods in ab initio quantum chemistry*, World Scientific.
- Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R. et Pople, J. A. 1986, *Ab initio molecular orbital theory*, John Wiley & Sons.
- Herbst, E. 1988, Interstellar Molecular Formation Processes., *Reviews of Modern Astronomy* **1**, 114.
- Herbst, E. 1995, Chemistry in the interstellar medium, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 27.
- Herbst, E. 1996, Gas phase reactions, dans *Atomic, Molecular, and Optical Physics Reference Book*, ed. G. Drake (New York: AIP).
- Herbst, E., D.J., D., Talbi D., P. F. et et al., K. W. 1991, Calculations on the rate of the ion-molecule reaction between NH₃⁺ and H₂, *J. Chem. Phys.* **94**, 7842.
- Herbst, E. et Klemperer, W. 1973, The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds, *Astrophysical Journal* **185**, 505.
- Herbst, E., Lee, H. H., Howe, D. A. et Millar, T. J. 1994, The effect of rapid neutral-neutral reactions on chemical models of dense interstellar clouds, *Mon. Not. of the Royal Astron. Soc.* **268**, 335.

- Herbst, E. et Woon, D. E. 1996a, Why HOC + is Detectable in Interstellar Clouds: The Rate of the Reaction between HOC + and H₂, *Astrophysical Journal, Letters* **463**, L113.
- Herbst, E. et Woon, D. E. 1996b, Why HOC + is Detectable in Interstellar Clouds: The Rate of the Reaction between HOC + and H₂: Erratum, *Astrophysical Journal, Letters* **471**, L73.
- Herbst, E. et Woon, D. E. 1997, The Rate of the Reaction between C₂H and C₂H₂ at Interstellar Temperatures, *Astrophysical Journal* **489**, 109.
- Hirschfelder, J., Eyring, H. et Topley, B. 1936, *J. Chem. Phys.* **4**, 170.
- Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. et Bird, R. B. 1954, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley & Sons, Inc.
- Houllahan, P. et Scalo, J. 1992, Recognition and characterization of hierarchical interstellar structure. II - Structure tree statistics, *Astrophysical Journal* **393**, 172.
- Joblin, C. 1998, Which carriers for the unidentified IR emission bands?, *Faraday Discuss.* **109**, 349.
- Kaplan, I. G. 1986, *Theory of intermolecular interactions*, Elsevier Science Publisher B.V.
- Karplus, M., Porter, R. N. et Sharma, R. D. 1965, Exchange reaction with activation energy. I. Simple barrier potential for (H, H₂), *J. Chem. Phys.* **43**, 3259.
- Klippenstein, S. et Kim, Y. W. 1993, Variational statistical study of the CN+O₂ reaction employing ab initio determined properties for the transition state, *J. Chem. Phys.* **99**, 5790.
- Landau, L. et Lifchitz, E. 1964, *Physique théorique, Tome 1 : mécanique*, Éditions Mir Moscou.
- Le Picard, S. D., Canosa, A., Travers, D., Chastaing, D. et al. 1997, Experimental and theoretical kinetics for the reaction of Al with O₂ at temperatures between 23 and 295 K, *J. Phys. Chem.* **101**, 9988.
- Lee, H. H., Bettens, R. P. A. et Herbst, E. 1996, Fractional abundances of molecules in dense interstellar clouds: A compendium of recent model results., *Astronomy and Astrophysics, Supplement* **119**, 111.
- Leger, A. et Puget, J. L. 1984, Identification of the 'unidentified' IR emission features of interstellar dust?, *Astron. & Astrophys.* **137**, L5.
- Levine, I. N. 1983, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill Book Company.
- Levine, I. N. 1991, *Quantum chemistry*, Prentice-Hall, Inc.
- Levine, R. D. et Bernstein, R. B. 1987, *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*, Oxford University Press.
- Liao, Q. et Herbst, E. 1995, Capture calculations for the rates of important neutral-neutral reactions in dense interstellar clouds: C + C₂H₂ and CN + C₂H₂, *Astrophysical Journal* **444**, 694.
- Loinard, L., Schneider, N., Ceccarelli, C., Castets, A. et al. 1999, sulfuretted molecules towards low mass protostars, *Astron. & Astrophys. prochainement soumis*.
- London, F. 1930, *Z. physik. Chem.* **11**, 222.
- Mayer, I. 1983, *J. Quantum. Chem.* **23**, 341.
- Mayer, I. et Valiron, P. 1998, BSSE-free second order Møller-Plesset perturbation theory, *J. Chem. Phys.* **109**, 3360.
- Mayne, H. R. 1998, The classical trajectory approach, dans *Dynamics of atoms and molecules*.
- Meads, R. F., Maclagan, R. G. A. R. et Philips, L. F. 1993, Kinetics, energetics, and dynamics of the reactions of CN with NH₃ and ND₃, *J. Phys. Chem.* **97**, 3257.
- Millar, T. J., Farquhar, P. R. A. et Willacy, K. 1997, The UMIST Database for Astrochemistry 1995, *Astronomy and Astrophysics, Supplement* **121**, 139.
- Millar, T. J. et Williams, D. A. 1993, *Dust and chemistry in astronomy*, Bristol ; Philadelphia : Institute of Physics Pub.
- Møller, C. et Plesset, M. S. 1934, Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.* **46**, 618.
- Morgan, W. L. et Bates, D. R. 1987, Ion-dipole molecule rate coefficients, *Astrophysical Journal* **314**, 817.
- Morse, P. M. 1929, *Phys. Rev.* **34**, 57.

- Morton, D. C. 1975, Interstellar absorption lines in the spectrum of zeta Ophiuchi, *Astrophysical Journal* **197**, 85.
- Murrell, J. N. et Bosanac, S. D. 1989, *Introduction to the theory of atomic and molecular collisions*, John Wiley & Sons.
- Noga, J., Klopper, W. et Kutzelnigg, W. 1997, Recent Advances in Coupled-Cluster Methods, dans *Recent Advances in Computational Chemistry*, R. J. Bartlett Ed., World Scientific, Singapore.
- Papoular, R., Conrad, J., Giuliano, M., Kister, J. *et al.* 1989, A coal model for the carriers of the unidentified IR bands, *Astron. & Astrophys.* **217**, 204.
- Parneix, P. et Brechignac, P. 1998, Molecular dynamics simulation of the H₂ recombination on a graphite surface, *Astron. & Astrophys.* **334**, 363.
- Phillips, L. F. 1990a, Collision-theory calculations for reactions of atomic oxygen with OH, ClO, CH, NO₂ and PH₃, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 545.
- Phillips, L. F. 1990b, Collision-theory calculations of rate constants for some atmospheric radical reactions over the temperature range 10-600 K, *J. Phys. Chem.* **94**, 7482.
- Pineau Des Forets, G., Roueff, E., Schilke, P. et Flower, D. R. 1993, Sulphur-bearing molecules as tracers of shocks in interstellar clouds, *Mon. Not. of the Royal Astron. Soc.* **262**, 915.
- Ramillon, M. et McCarroll, R. 1994, Adiabatic capture models for fast chemical reactions, *J. Chem. Phys.* **101**, 8697.
- Reignier, D. et Stoecklin, T. 1999, Comparison of the spin orbit selectivity of reactions involving atoms in a ²P or ³P state and a linear molecule in a Π or Σ state at very low temperature, *Chem Phys. Lett.* **soumis**.
- Reignier, D., Stoecklin, T., Le Picard, S. D., Canosa, A. *et al.* 1998, Rate constant calculations for atom-diatom reaction involving an open-shell atom and a molecule in a Σ electronic state, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 1681.
- Roothaan, C. C. J. 1951, New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69.
- Rowe, B. 1988, Studies of ion-molecule reactions at T<80 K, dans *Rate coefficients in astrochemistry*, Kluwer Academic Publishers; Dordrecht/Boston/London, Edited by T.J. Millar and D.A. Williams.
- Rowe, B. R., Dupeyrat, G., Marquette, J. B. et P., G. 1984, Study on the reactions N₂⁺+2N₂ →N₄⁺+N₂ and O₂⁺+2O₂ →O₄⁺+O₂ from 20 to 160 K by the CRESU technique, *J. Chem. Phys.* **80**, 4915.
- Rowe, B. R., Sims, I. R., Bocherel, P. et Smith, I. W. M. 1994, Molecules and grains in space, *AIP Conference Proceedings; American Institute of Physics* **312**, 445.
- Sakimoto, K. 1981, Ion transports in polar gazes, *Chem. Phys.* **63**, 419.
- Schrödinger, E. 1926, *Ann. Physik* **79**, 361.
- Sims, I. R., Queffelec, J. L., Defrance, A., Rebrion-Rowe, C. *et al.* 1994a, Ultralow temperature kinetics of neutral-neutral reactions. The technique and results for the reactions CN+O₂ down to 13 K and CN+NH₃ down to 25 K, *J. Chem. Phys.* **100**, 4229.
- Sims, I. R., Queffelec, J. L., Travers, D., Rowe, B. R. *et al.* 1993, Rate constants for the reaction of CN with hydrocarbons at low and ultra low temperatures, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 461.
- Sims, I. R. et Smith, I. W. M. 1988a, Pulsed laser photolysis-laser-induced fluorescence measurements on the kinetics of CN(*v* = 0) and CN(*v* = 1) with O₂, NH₃ and NO between 294 and 761 K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84**, 527.
- Sims, I. R. et Smith, I. W. M. 1988b, Rate constants for the radical-radical reaction between CN and O₂ at temperatures down to 99 K, *Chem. Phys. Lett.* **151**, 481.
- Sims, I. R. et Smith, I. W. M. 1995, Gaz-phase reaction and energy transfer at very low temperatures, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 109.
- Sims, I. R., Smith, I. W. M., Clary, D. C., Bocherel, P. *et al.* 1994b, Ultra-low temperature kinetics of neutral-neutral reactions: new experimental and theoretical results for OH+HBr between 295 and 23 K, *J. Chem. Phys.* **101**, 1748.

- Smith, I. W. M. 1988, Experimental measurements of the rate constants for neutral-neutral reactions, dans *Rate coefficients in astrochemistry*, Kluwer Academic Publishers; Dordrecht/Boston/London, Edited by T.J. Millar and D.A. Williams.
- Spitzer, L., J. et Jenkins, E. B. 1975, Ultraviolet studies of the interstellar gas, *Annual Review of Astron and Astrophys* **13**, 133.
- Stoecklin, T. et Clary, D. C. 1995, Fast reactions between a linear molecule and a polar symmetric top, *J. Mol. Struct.* **341**, 53.
- Stoecklin, T., Dateo, C. E. et Clary, D. C. 1991, Rate constant calculations on fast diatom-diatom reactions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 1667.
- Stone, A. J. 1978, The description of bimolecular potentials, forces and torques: the S and V fonction expansions, *Mol. Phys.* **36**, 241.
- Stone, A. J. et Tough, R. J. A. 1984, spherical tensor theory of long-range intermolecular forces, *Chem. Phys. Lett.* **110**, 123.
- Terzieva, R. et Herbst, E. 1998a, Errata; The Sensitivity of Gas-Phase Chemical Models of Interstellar Clouds to C and O Elemental Abundances and to a New Formation Mechanism for Ammonia, *Astrophysical Journal* **509**, 932.
- Terzieva, R. et Herbst, E. 1998b, The Sensitivity of Gas-Phase Chemical Models of Interstellar Clouds to C and O Elemental Abundances and to a New Formation Mechanism for Ammonia, *Astrophysical Journal* **501**, 207.
- Tielens, A. G. G. M. et Hagen, W. 1982, Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles, *Astron. & Astrophys.* **114**, 245.
- Townes, C. H. et Schawlow, A. L. 1975, *Microwave spectroscopy*, Dover publications, Inc. New York.
- Troe, J. 1987, Statistical adiabatic channel model for ion-molecule capture processes, *J. Chem. Phys.* **87**, 2773.
- Van Dishoeck, E. F. et Blake, G. A. 1998, Chemical Evolution of Star-Forming Regions, *Annual Review of Astron and Astrophys* **36**, 317.
- Wardlaw, D. M. et Marcus, R. A. 1984, RRKM reaction rate theory for transition states of any looseness, *Chem. Phys. Lett.* **110**, 230.
- Woon, D. E. et Herbst, E. 1997, The Rate of the Reaction between CN and C₂H₂ at Interstellar Temperatures, *Astrophysical Journal* **477**, 204.

Annexes

Annexe A

La constante de vitesse ou taux de réaction $k(T)$

Les vitesses des processus chimiques en phase gazeuse peuvent être décrites par des lois de vitesse dans lesquelles la vitesse de formation des produits ou la disparition des réactifs est reliée aux produits des concentrations des réactifs élevées à diverses puissances. Par exemple, si l'on considère la disparition d'un réactif A dans un gaz contenant les espèces A , B et C , la loi de vitesse peut s'exprimer ainsi :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a[B]^b[C]^c, \quad (\text{A.1})$$

où les symboles $[]$ se réfère aux concentrations et où la constante de vitesse k dépend de la température et, éventuellement, d'autres paramètres telle que la densité totale de gaz.

L'équation A.1 ne se réfère pas nécessairement à une seule réaction chimique mais à une succession de réactions élémentaires, c'est-à-dire à un *mécanisme* réactionnel. La réaction la plus élémentaire est un simple processus *bimoléculaire* décrit par une loi de vitesse du second ordre du type :

$$\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k(T)[A][B], \quad (\text{A.2})$$

où deux espèces A et B réagissent pour former des produits, l'un d'entre eux étant l'espèce C . Dans cette loi, la constante de vitesse $k(T)$ est simplement reliée à la section efficace de réaction par l'équation :

$$k(T) = \langle \sigma v \rangle \quad (\text{A.3})$$

où v est la vitesse relative des réactants et où la moyenne se fait sur la distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses. Pour un processus bimoléculaire, la constante de vitesse prend la dimension d'une unité de volume par une unité de temps, typiquement en cm^3s^{-1} . Dans la plupart des mesures expérimentales, $k(T)$ est moyennée sur tous les degrés de liberté, internes et externes, des réactifs. La constante de vitesse la plus spécifique est appelée *constante d'état-à-état* et se réfère à un processus d'énergie translationnelle spécifique pour lequel le réactif A

d'état quantique a réagit avec le réactif B d'état quantique b pour former les produits dans des états spécifiques (Levine 1983).

Annexe B

La théorie de capture classique à une dimension

À longue-portée, si l'on néglige l'orientation relative des molécules, le potentiel inter-moléculaire possède un terme attractif dominant (cf. Section II-2.3) :

$$V(R) = -\frac{C}{R^n}, \quad (\text{B.1})$$

où C est une constante et R est la distance entre les centres de masse des molécules. En mécanique classique, le potentiel *effectif* s'écrit :

$$V_{\text{eff}}(R) = \frac{bE}{R^2} - \frac{C}{R^n} \quad (\text{B.2})$$

où b est la paramètre d'impact et $E = \frac{1}{2}\mu v^2$ l'énergie de collision. Le potentiel centrifuge bE/R^2 apporte donc une contribution répulsive au potentiel d'interaction. L'approximation de capture consiste à supposer que la réaction aura lieu chaque fois que l'énergie de collision sera suffisante pour franchir la barrière de potentiel associé au terme centrifuge, donc au paramètre d'impact b . La séparation inter-moléculaire R_{max} correspondant au maximum de V_{eff} est défini par :

$$\frac{d}{dR} [V_{\text{eff}}(R)]_{R_{\text{max}}} = 0, \quad (\text{B.3})$$

soit :

$$R_{\text{max}} = \left(\frac{2Eb^2}{nC} \right)^{1/(2-n)} \quad (\text{B.4})$$

L'approximation de capture revient à supposer que la probabilité de réaction s'écrit :

$$P_R = \begin{cases} 1, & \text{si } E \geq V_{\text{eff}}(R_{\text{max}}) \\ 0, & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

Par conséquent, la paramètre d'impact maximum b_{max} tel que la réaction ait lieu doit vérifier l'expression :

$$E = \frac{b_{\text{max}}^2 E}{R_{\text{max}}^2} - \frac{C}{R_{\text{max}}^n} \quad (\text{B.6})$$

soit :

$$b_{\max} = \sqrt{\frac{n}{n-2} \left[\left(\frac{n-2}{2} \right) \frac{C}{E} \right]^{2/n}} \quad (\text{B.7})$$

Dans cette approche, la section efficace de réaction s'écrit simplement :

$$\sigma = 2\pi \int_0^{b_{\max}} b db = \pi b_{\max}^2, \quad (\text{B.8})$$

soit :

$$\sigma(E) = \pi \frac{n}{n-2} \left[\left(\frac{n-2}{2} \right) \frac{C}{E} \right]^{2/n} \quad (\text{B.9})$$

À l'équilibre thermique, le taux de réaction $k(T)$ est obtenu en moyennant la quantité $\langle \sigma v \rangle$ par la distribution de Maxwell-Boltzmann de l'énergie¹ (Levine & Bernstein 1987) :

$$k(T) = \left(\frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{\pi \mu} \int_0^\infty \sigma(E) E \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dE, \quad (\text{B.10})$$

Cette expression s'intègre à l'aide de la fonction d'Euler $\Gamma(z)$ en procédant au changement de variable ($t = \frac{E}{k_B T}$) (Abramowitz & Stegun 1972) :

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} \exp -tdt \quad (\text{B.11})$$

On obtient ainsi :

$$k(T) = 2 \sqrt{\frac{2\pi}{\mu}} \Gamma\left(\frac{n-2}{n}\right) \left[\frac{(n-2)C}{2} \right]^{2/n} (k_B T)^{1/2-2/n}, \quad (\text{B.12})$$

d'où la dépendance du taux de réaction en $T^{1/2-2/n}$.

Ainsi, à partir d'un potentiel à longue-portée du type (B.1), l'approximation de capture à une dimension conduit à une formule analytique particulièrement simple du taux de réaction.

1. On peut indifféremment moyenner sur l'énergie E ou sur la vitesse de collision v .

Annexe C

Échantillonnage Monte-Carlo

Soit n_x le nombre de points que l'on cherche à échantillonner dans un domaine x donné. Admettons que la fonction de distribution de n_x obéisse à l'équation :

$$\frac{dn_x}{dx} = f(x) \quad (\text{C.1})$$

Soit $F(x)$ une fonction de x telle que la distribution de n_x dans l'espace de F soit uniforme :

$$\frac{dn_x}{dF} = C, \quad C \text{ est une constante} \quad (\text{C.2})$$

Étant donné que :

$$\frac{dn_x}{dx} = \left(\frac{dn_x}{dF} \right) \left(\frac{dF}{dx} \right) = CF'(x), \quad (\text{C.3})$$

on doit choisir $F(x)$ telle que $CF'(x) = f(x)$, c'est-à-dire :

$$F(x) = \frac{1}{C} \int f(x) dx \quad (\text{C.4})$$

Pour l'évaluation de la section efficace, l'intégration sur le paramètre d'impact a lieu entre 0 et b_{\max} . Étant donné que cette intégrale contient le facteur de poids $2b$, on a :

$$\frac{dn_b}{db} = C2b \quad (\text{C.5})$$

La fonction $F(b)$ doit donc avoir la forme :

$$F(b) = 2 \int b db = b^2 \quad (\text{C.6})$$

Ainsi, la fonction b^2 doit être choisie uniformément entre 0 et b_{\max}^2 .

L'orientation d'une molécule diatomique décrite par les angles polaires θ et ϕ est équiprobable pour n'importe quel angle solide $\sin \theta d\theta d\phi$. On a donc :

$$\frac{dn_\phi}{d\phi} = C_1, \quad \frac{dn_\theta}{d\theta} = C_2 \sin \theta \quad (\text{C.7})$$

Par conséquent, la sélection aléatoire de ϕ doit être construite à partir d'une distribution uniforme entre 0 et 2π alors que la sélection de θ doit être construite à partir d'une distribution $\sin \theta$, c'est-à-dire :

$$F(\theta) = \int \sin \theta d\theta = \cos \theta \quad (\text{C.8})$$

Ainsi, la fonction $\cos \theta$ doit être choisi uniformément entre -1 et 1.

Résumé

La physico-chimie du gaz interstellaire froid est caractérisée par l'extrême rareté des associations ternaires et par la faible énergie cinétique disponible lors des collisions. Dans ce contexte, les réactions entre espèces neutres sont en général très peu efficaces, car "gelées" par d'importantes barrières d'activation. Depuis 1992, cependant, l'expérience CRESU montre que de nombreuses réactions neutre-neutre impliquant des radicaux tels que CN ou OH sont extrêmement rapides à basse température et ralentissent anormalement à plus haute température. Outre leurs conséquences sur les modèles de chimie interstellaire, ces résultats remettent en cause l'utilisation des théories de capture à longue-portée, incapables de rendre compte de la forte décroissance des constantes de vitesses avec l'élévation de la température.

L'objectif de cette thèse est d'examiner l'influence des effets à courte et moyenne-portée sur la cinétique du système représentatif $\text{CN} + \text{NH}_3$ et de dégager un mécanisme générique permettant de reproduire la dépendance mesurée en température. Nous montrons, à partir de calculs de chimie quantique *ab initio*, que la réactivité inhabituelle de ce système ne provient pas d'une particularité de l'interaction radical-molécule à moyenne portée, mais vraisemblablement d'effets dynamiques à plus courte-portée. Nous mettons en évidence, à l'aide de trajectoires quasi-classiques, l'influence de l'excitation rotationnelle sur le processus de capture et nous présentons un modèle de sélectivité angulaire permettant de reproduire quantitativement les mesures CRESU. Nous illustrons enfin, dans le cadre d'une étude triatomique simple, le rôle joué par les forces à courte-portée et nous confirmons l'importance des effets liés à l'état rotationnel des réactifs. Nos résultats soulignent ainsi la nécessité de considérer en détail le couplage entre le mécanisme de capture et l'évolution consécutive du complexe de réaction.

Mots-clés: Milieu interstellaire, radicaux, collisions moléculaires, vitesse de réaction, théories de capture, chimie quantique *ab initio*.

Summary

The physical-chemistry of the cold interstellar gas is constrained by the extreme rarity of ternary associations, and by the low collision energy available. In this context, reactions between neutral species are generally ineffective, due to significant activation energy barriers. Since 1992, however, the CRESU experiment has shown that many neutral-neutral reactions involving radicals such as CN or OH are very fast at low temperatures, and surprisingly slow down at higher temperatures. Besides the consequences on interstellar chemistry models, these results question the use of long-range capture theories, which are unable to account for the strong decrease of the rate constants with increasing temperature.

The purpose of this work is to investigate the influence of short and medium-range effects on the kinetics of the representative system $\text{CN} + \text{NH}_3$, and to bring out a generic mechanism able to reproduce the measured temperature dependence. We show, based on *ab initio* quantum chemical calculations, that the unusual reactivity of this system is not due to a peculiarity of the radical-molecule interaction at medium-range, but more likely to the presence of short-range dynamical effects. We underline, from quasi-classical trajectories, the influence of rotational excitation on the capture process, and we present an angular selection model which quantitatively reproduces the CRESU data. Finally, based on a simple triatomic study, we illustrate the role of short-range forces, and confirm the importance of rotational effects. Thus, our results emphasize the necessity to treat in detail the coupling between the capture process and the subsequent evolution of the reaction complex.

Keywords: Interstellar medium, radicals, molecular collisions, rate constant, capture theories, *ab initio* quantum chemistry.