



HAL
open science

Étude théorique de collisions d'intérêt interstellaire

Ghofrane Ouerfelli

► **To cite this version:**

Ghofrane Ouerfelli. Étude théorique de collisions d'intérêt interstellaire. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bordeaux; Université de Tunis El Manar, 2016. Français. NNT: 2016BORD0224 . tel-01534048

HAL Id: tel-01534048

<https://theses.hal.science/tel-01534048>

Submitted on 7 Jun 2017

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 EN COTUTELLE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ET DE L'UNIVERSITÉ DE de *Tunis El Manar*

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ: Chimie-Physique

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUE
SPÉCIALITÉ : Physique

Ouerfelli Ghofrane

**Étude théorique de collisions d'intérêt
interstellaire**

Sous la direction de **Boutheïna Kerkeni**
et de **Thierry Stoecklin**

Soutenue le le 12 novembre 2016

Membres du jury :

| | |
|---|-----------------------|
| M. Mourad Telmini , Professeur, FST, Université Tunis El Manar | Président |
| Mme Nicole Feautrier , Directeur de recherche, Observatoire de Paris | Rapporteur |
| M. Kamel Hammami , Maître Assistant, Faculté des sciences de Bizert. | Rapporteur |
| M. Christian Balança , Maître de conférences, Observatoire de Paris | Invité |
| M. Philippe Halvick , Chargé de recherche, Université de Bordeaux 1 | Co directeur de thèse |

Titre : Étude théorique de collisions d'intérêt interstellaire

Résumé :

Le satellite Herschel Space Observatory a permis de détecter la lumière dans l'infrarouge lointain, ce qui correspond aux fréquences auxquelles émettent les molécules légères lors de leurs transitions rotationnelles. ALMA, un interféromètre situé sur un plateau du désert chilien a pris le relais d'Herschel et va permettre de nouvelles observations des nuages moléculaires froids avec une bonne précision angulaire. ALMA observe dans la gamme du millimétrique et du sub-millimétrique ce qui le rend complémentaire du satellite Herschel (infra lointain). Ces avancées considérables concernant les interactions entre particules au niveau microscopique, permettant de produire et piéger des diatomiques dans des états internes bien précis, ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la physique des collisions et de la chimie théorique.

L'observation des molécules interstellaires a bénéficié des avancées de la radioastronomie, permettant d'identifier les transitions rotationnelles et vibrationnelles des molécules. De plus, les informations spectroscopiques nous procurent des données importantes sur l'état du milieu interstellaire : ionisé ou neutre.

Le cation méthylidène CH^+ a été observé dans le milieu diffus par sa transition électronique $X^1\Sigma^+ - A^1\Pi$. Il joue un rôle important dans les différentes étapes du réseau chimique complexe grâce à des processus et réactions moléculaires qui se produisent dans les régions interstellaires et circumstellaires. Donc CH^+ lance une vaste chaîne chimique de processus qui peut évoluer vers la formation d'espèces plus complexes.

La transition de structure fine de C^+ ; est la plus forte raie en émission de la voie lactée. L'ion C^+ est un traceur de la densité et de la température dans les nuages diffus et les régions dominées par les photons (PDR). La raie de C^+ constitue un important outil pour sonder le contenu en gaz et les processus de formation des étoiles dans la Voie lactée et dans d'autres galaxies.

Les collisions de C^+ avec H_2 peuvent mener à la formation de CH^+ . Cette réaction a été très étudiée théoriquement et expérimentalement, cependant, étant endothermique par 3211cm^{-1} et, pour les températures typiques du MIS et pour H_2 dans son niveau fondamental, la réaction ne se produit pas. Le seul processus est alors le processus d'excitation de spin-orbite de C^+ .

La relaxation spin orbite $\text{C}^+(^2P_{1/2}) + \text{H}_2(v; j) = \text{C}^+(^2P_{3/2}) + \text{H}_2(v_0; j_0)$ qui a été tout d'abord étudiée dans cette thèse contribue au refroidissement du gaz constituant les nuages interstellaires.

L'excitation vibrationnelle de H_2 ($v > 0$), qui a lieu lors des collisions avec C^+ possède une influence notable sur les abondances de CH^+ . CH^+ est un ion très réactif, il se détruit à partir de la réaction d'abstraction de l'hydrogène qui a été prise en considération dans ce travail. Il est donc intéressant d'évaluer précisément l'efficacité réelle de ce chemin de destruction. Le dilemme est que cet ion est également abondamment trouvé dans le milieu neutre et froid.

Ce travail de thèse a comporté des études de collisions inélastiques et réactive d'intérêt interstellaire. Nous avons utilisé les calculs *ab initio* hautement corrélés. De plus, la dynamique nucléaire des systèmes considérés a été étudiée à l'aide d'un formalisme quantique et indépendant du temps, basé sur les coordonnées hypersphériques : soit inélastique dans le cas de l'excitation spin-orbite de $\text{C}^+(^2P) + \text{ortho-H}_2$, et para- H_2 et l'excitation rotationnelle de $(\text{CD}^+) + \text{He}$, ou réactif dans le cas de l'abstraction d'un hydrogène dans $\text{H} + \text{CH}^+$.

Notre soucis a été de donner une base compréhensible des mécanismes et de fournir une quantification des sections efficaces de relaxation spin-orbite et des taux de réaction permettant de remonter aux observations spectroscopiques. Les nouvelles constantes de vitesse que nous avons obtenues devraient aider à mieux interpréter les observations de l'émission de C^+ obtenues par les télescopes actuels et futurs.

Résultats :

C⁺ + H₂

Compte tenu de l'importance de ce processus en astrochimie, nous avons revisité l'excitation de C⁺ avec H₂ (para et ortho) en utilisant de nouvelles surfaces d'énergie potentielle (SEP) plus précises, obtenues avec des méthodes *ab initio* hautement corrélées. Nous avons présenté des calculs quantiques de la constante de vitesse pour la transition C⁺(²P_{3/2}) = C⁺(²P_{1/2}) induite par collision avec la molécule H₂ pour les deux spins nucléaires différents de H₂ (ortho et para).

La relaxation spin orbite de C⁺(²P_{3/2}) est plus efficace quand la molécule H₂ est dans un niveau rotationnel $j = 1$ plutôt que dans $j = 0$. La relaxation est moins efficace, mais non négligeable, lorsque C⁺ est en collision avec H₂($j = 2$). Les nouvelles constantes de vitesse devraient aider à mieux interpréter les observations de l'émission de C⁺ obtenues par les télescopes actuels et futurs. Des calculs de transfert radiatifs ont aussi été réalisés pour valider l'exactitude des constantes de vitesse.

CD⁺ + He

Bien que le rapport des abondances D/H soit estimé de l'ordre de 10⁻⁵ dans le milieu interstellaire, ce rapport varie par de larges facteurs selon l'environnement. Ce rapport dépend très fortement de l'évolution physique et chimique du nuage moléculaire étudié. L'observation des molécules deutérées est donc un moyen permettant d'avoir des informations sur la formation des nuages moléculaires.

CD⁺ a aussi été détecté dans le MIS, mais en raison de la faible densité du MIS, l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) n'est pas toujours réalisé. La détermination des abondances des espèces moléculaires demande alors la connaissance des taux de collision des molécules considérées avec les espèces les plus abondantes.

A notre connaissance, aucun résultat n'a été obtenu pour l'excitation collisionnelle de CD⁺ par He, c'est l'objectif du travail présenté ici. Les constantes de vitesse ont été calculées et comparées à celles de CH⁺ + He.

Réaction d'abstraction : CH⁺ + H

Le but de ce travail est de vérifier si les constantes de vitesse expérimentales peuvent être reproduites à l'aide d'un calcul quantique de diffusion en utilisant une surface d'énergie potentielle SEP incluant les interactions à longue distance.

La détermination précise de la constante de vitesse de cette réaction est un sujet majeur pour la modélisation des mécanismes de production et de destruction de CH⁺ dans le milieu interstellaire.

Un bon accord est observé dans l'intervalle de températures allant de 50 K à 800 K, par contre une grande différence existe dans la gamme allant de 12 K à 40 K, ce qui ne permet pas de conclure sur la très faible réactivité de CH⁺ à basse température.

Mots clés : milieu interstellaire, sections efficaces, quantique.

Title : Theoretical study of collisions in the interstellar medium

Abstract :

The Herschel Space Observatory satellite has permitted to detect light in the far infrared, corresponding to frequencies at which molecules emit light through rotational transitions. ALMA, an interferometer located on the Chilean desert of Acatama took over Herschel and will allow new observations of cold molecular clouds with an accurate angular accuracy. ALMA observes in the range of millimeter and sub-millimeter which makes it complementary to the Satellite Herschel (far infrared). These significant advances in observing particle interactions at the microscopic level, to produce and trap diatomic molecules in specific internal states, open new perspectives in the field of collision physics and theoretical chemistry.

Observation of interstellar molecules has benefited from advances in astronomy, to identify vibrational

rotational transitions of molecules. Furthermore, spectroscopic data provide us with important information on the state of the interstellar medium: ionized or neutral.

The cation methylydene CH^+ was observed in the diffuse medium through its $X^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ electronic transition. It plays an important role in the different stages of the complex chemical behaviour through processes and molecular reactions that occur in interstellar and circumstellar regions. So CH^+ launches large chain chemical processes that can progress to the formation of more complex species.

The fine structure transition of C^+ ; is the strongest emission line of the Milky Way. The C^+ ion is a tracer of density and temperature in diffuse clouds and regions dominated by photons (PDR). The C^+ line is an important tool to probe the gas content and star formation processes in the Milky Way and other galaxies.

$\text{C}^+ + \text{H}_2$ collisions can lead to the formation of CH^+ . This reaction has been extensively studied theoretically and experimentally, however, it is endothermic by 3211cm^{-1} and at the typical temperatures for MIS and H_2 in its ground vibrational state, the reaction does not occur. The only process is then the C^+ spin-orbit excitation process.

Spin orbit relaxation $\text{C}^+ (2P1/2) + \text{H}_2 (v, j) = \text{C}^+ (2P3/2) + \text{H}_2 (v0; j0)$ which was first studied in this thesis contributes to the cooling of the gas constituting the interstellar clouds.

The vibrational excitation of $\text{H}_2 (v > 0)$, which takes place during collisions with C^+ has a significant influence on the abundance of CH^+ . CH^+ is a highly reactive ion, it is destroyed by the abstraction reaction of hydrogen that has been considered in this work. It is therefore interesting to accurately assess the effectiveness of this path of destruction. The dilemma is that this ion is also abundantly found in the neutral and cold environment.

This thesis focuses on the inelastic and reactive collisions studies of interstellar interest. We used ab initio highly correlated methods to tackle the electronic structure parts. Moreover, the nuclear dynamics of the systems was studied using a time independent quantum formalism, based on the Jacobi coordinates in the case of the spin-orbit excitation of $\text{C}^+ (2P) + \text{ortho H}_2$, and para- H_2 and rotational excitation of $(+ \text{CD}) + \text{He}$, or the hyperspherical coordinates for the reactive process in the case of the abstraction of a hydrogen in $\text{H} + \text{CH}^+$.

Our concern was to give a comprehensive basis of the mechanisms and provide a quantification of the effective spin-orbit relaxation cross sections and reaction rates to confront with spectroscopic observations. The new rate constants we obtained should help to better interpret the observations of C^+ radiation emissions obtained by current and future telescopes.

Keywords : Molecular data, Molecular processes, Interstellar: abundances.

Unité de recherche
Institut des Sciences Moléculaires,
UMR5255-CNRS,
351 Cours de la Libération,
33405 Talence Cedex

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du groupe de chimie théorique (Theo) de l'Institut des sciences moléculaires à l'université de Bordeaux et du laboratoire de Physique de la Matière Condensée de la Faculté des Sciences de Tunis, Université El Manar (LPMC).

Je tiens à exprimer en premier lieu, toute ma gratitude à mes directeurs de thèse Boutheina Kerkeni, Thierry Stoecklin et Philippe Halvick avec qui j'ai beaucoup appris. Je les remercie pour leur patience, leur pédagogie et leur disponibilité, mais aussi pour m'avoir toujours fait confiance même dans les moments difficiles. Leurs contributions dans ce travail furent indispensables pour l'avancement de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance et mon profond respect à Madame Nicole Feautrier et Monsieur Kamel Hammami qui ont accepté la tâche de rapporteurs. J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur Mourad Telmini et à Monsieur Christian Balança qui ont accepté de faire partie du jury chargé d'examiner ce travail. Merci également à Monsieur Bouchriha pour ses encouragements. Un grand merci aux personnels des laboratoires LPMC et Theo à et en particulier à mes collègues et amis : Ernesto, Hana, Hiba, Housseem, Marwa, Laila, Otenniel, Dorothée, Ichraf, Taha. Ils méritent ma plus profonde gratitude pour leur soutien matériel et moral constant. Sans leur aide, il est certain que je n'aurais pas pu réaliser ce travail.

Encore je tiens à remercier particulièrement Madame Nicole Feautrier et Monsieur Christian Balança pour leur aide scientifique et leur accueil au sein de leur laboratoire LERMA de l'Observatoire de Paris.

Je dédie ce mémoire à ma maman, à mes frères et mes soeurs et à toute ma famille, mais surtout à l'âme de mon papa d'amour Boudjemaa qui m'a encouragée depuis mon plus jeune âge et qui m'a poussée à persévérer durant toutes les étapes de ce long travail.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | ix |
| 0.1 Intérêt astrophysique | ix |
| 0.2 Réaction | xi |
| 0.3 Objectif de la thèse | xiv |
| | 1 |
| I Aspects théoriques | 1 |
| 1 Calcul de chimie quantique | 2 |
| 1.1 Introduction | 2 |
| 1.2 Méthodes de calculs électroniques | 3 |
| 1.3 Hamiltonien électronique et fonction d'onde | 3 |
| 1.4 L'approximation adiabatique et l'approximation de Born-Oppenheimer | 4 |
| 1.4.1 Approximation adiabatique | 4 |
| 1.4.2 Approximation de Born-Oppenheimer | 4 |
| 1.4.3 L'approximation Hartree-Fock | 5 |
| 1.5 Energie de corrélation électronique | 7 |
| 1.6 Les méthodes multiréférences MCSCF et CASSCF | 8 |
| 1.7 Méthode d'interaction de configuration multi- référence | 9 |
| 1.8 Les bases atomiques | 10 |
| 1.8.1 La théorie LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) . . | 10 |
| 1.8.2 Base atomique tout électrons | 10 |
| 1.8.3 Classification des bases d'orbitales atomiques | 11 |
| 2 Théorie des collisions non réactives entre deux particules | 13 |
| 2.1 Généralités | 13 |
| 2.2 Théorie générale des collisions | 13 |
| 2.2.1 Fonction d'onde, matrice S et T | 13 |
| 2.2.2 Sections efficaces | 17 |
| 2.3 Excitation rotationnelle de molécules $^1\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S | 17 |
| 2.3.1 Approche "Close-Coupling" (CC) | 20 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3 | Formalisme réactif des collisions atome-diatome | 23 |
| 3.1 | Introduction | 23 |
| 3.2 | Dynamique en coordonnées de Jacobi | 24 |
| 3.2.1 | Système de coordonnées | 24 |
| 3.2.2 | Hamiltonien en coordonnées de Jacobi pondérées par les masses | 25 |
| 3.2.3 | Rotation cinématique | 26 |
| 3.3 | Dynamique en coordonnées de Delves-Fock | 26 |
| 3.3.1 | Système de coordonnées hypersphériques de Fock-Delves | 26 |
| 3.3.2 | Hamiltonien, équations couplées et fonctions de base | 27 |
| 3.3.3 | Calcul des fonctions adiabatiques par secteur | 29 |
| 3.3.4 | Éléments de matrice dans la base primitive | 33 |
| 3.3.5 | Applications des conditions asymptotiques | 35 |
| 3.4 | Amplitude de diffusion et section efficace | 39 |
| 3.5 | Calcul des constantes de vitesse par la méthode de « Uniform J Shifting » | 41 |
| | | |
| II | Résultats | 44 |
| | | |
| 4 | Excitation spin-orbite de l'ion $C^+(^2P)$ par collisions avec le para et l'ortho-H_2 | 45 |
| 4.1 | Introduction | 45 |
| 4.2 | Surfaces d'énergie potentielle | 46 |
| 4.3 | Calculs de collision | 48 |
| 4.4 | Résultats | 51 |
| 4.5 | Discussion et conclusion | 54 |
| | | |
| 5 | Excitation rotationnelle du methyldynium deutéré (CD^+) par He | 56 |
| 5.1 | Introduction | 56 |
| 5.2 | Méthodologie du calcul | 57 |
| 5.2.1 | Surface de potentiel | 57 |
| 5.2.2 | Calculs de collision | 59 |
| 5.3 | Résultats | 61 |
| 5.3.1 | Sections efficaces et Constantes de vitesse | 61 |
| 5.3.2 | Comparaison avec les résultats de collisions CH^+-He | 64 |
| 5.4 | Discussion et conclusion | 65 |
| | | |
| 6 | Taux de réaction à basse température de $H+CH^+ \rightarrow C^+ + H_2$ | 69 |
| 6.1 | Introduction | 69 |
| 6.2 | Surface d'énergie potentielle | 72 |
| 6.2.1 | Calculs <i>ab-initio</i> des énergies d'interaction de $H+CH^+$ | 72 |
| 6.2.2 | Développement analytique de la surface | 73 |
| 6.2.3 | Résultats | 76 |
| 6.3 | Calcul de dynamique quantique | 80 |
| 6.3.1 | Méthode et détails des calculs | 80 |
| 6.3.2 | Résultats et discussion | 84 |
| 6.4 | Conclusion | 87 |

TABLE DES MATIÈRES **viii**

| | | |
|----------|-----------------------------------|-----------|
| 6.5 | Appendice | 88 |
| 7 | Conclusion et perspectives | 93 |

Table des figures

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Coordonnées de Jacobi pour une réaction triatomique $A + BC \rightarrow AB + C$ | 24 |
| 4.1 | Courbes d'énergie potentielle <i>ab initio</i> pour l'interaction $C^+ - H_2$. (a) Courbes d'énergie potentielle $^2\Sigma$ et $^2\Pi$ (en symétrie $C_{\infty v}$) en fonction de R . (b) Courbes d'énergie potentielle de symétrie 2A_1 , 2B_1 , et 2B_2 (en symétrie C_{2v}) en fonction de R | 49 |
| 4.2 | Coefficients du développement radial en polynomes de Legendre en fonction de R | 50 |
| 4.3 | Variation avec l'énergie des sections efficaces intégrales $C^+(^2P_{3/2}) + H_2(j = 0) \rightarrow C^+(^2P_{1/2}) + H_2(j = 0)$ et $C^+(^2P_{3/2}) + H_2(j = 1) \rightarrow C^+(^2P_{1/2}) + H_2(j = 1)$ | 52 |
| 4.4 | Variation avec la température des constantes de vitesses de la transition spin orbite de l'ion $C^+(^2P)$ par collision avec $H_2(j = 0, 1, 2)$ | 53 |
| 4.5 | Flux (en $K.km.s^{-1}$) de la raie d'émission de $C^+ ^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ à $158 \mu m$ en fonction de la température cinétique pour deux ensembles de coefficients de vitesse (Notre travail et celui de Flower et Launay [47]). L'insert montre la différence relative en pourcentage entre les deux flux. Voir le texte pour les conditions physiques détaillées. | 55 |
| 5.1 | Coordonnées de Jacobi pour les surfaces $CH^+ - He$ and $CD^+ - He$ | 58 |
| 5.2 | Coupes pour $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ des surfaces $CH^+ - He$ et $CD^+ - He$. La distance R est en bohr et les énergies sont en cm^{-1} | 59 |
| 5.3 | Variation avec la distance R des coefficients $V_l(R)$. La distance R est en bohr et les énergies sont en cm^{-1} | 60 |
| 5.4 | Sections efficaces élastique $j=0$ et de de-excitation vers le niveau $j=0$ | 61 |
| 5.5 | Variation avec la température T (en K) des coefficients de vitesse (en $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$) pour les transitions partant des niveaux $j = 0, 1, 2$ | 62 |
| 5.6 | Variation avec la température T (en K) des coefficients de vitesse (en $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$) pour les transitions partant des niveaux $j = 3, 4, 5$ | 63 |
| 5.7 | Variation avec la température T (en K) des coefficients de vitesse (en $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$) pour les transitions $\Delta J = 1$: traits noirs : résultats $He - CD^+$, traits bleus : résultats $He - CH^+$ ("rigid body"). Les points noirs correspondent aux valeurs ("rigid body") de Hammami et al. [64] et les points rouges aux résultats $He - CH^+$ [135] couplant rotation et vibration. | 66 |
| 5.8 | Comme pour la Fig. 5.7 pour les transitions $\Delta J = 2$ | 67 |

| | | |
|-----|---|----|
| 5.9 | Comme pour la Fig. 5.7 pour les transitions $\Delta J > 2$ | 68 |
| 6.1 | Définition du système de coordonnées | 73 |
| 6.2 | Comparaison des énergies <i>ab initio</i> et de l'énergie d'interaction à longue distance pour l'arrangement $H + CH^+$, avec $\rho_2 = 20 a_0$ et $R_2 = 2.135 a_0$ | 77 |
| 6.3 | Energie d'interaction à longue distance calculée avec les coordonnées de Jacobi de l'arrangement $H+CH^+$, avec $\phi_2 = 130^\circ$ et R_2 égal à la distance d'équilibre de CH^+ , pour les SEP WS, LZH et celle calculée dans notre travail. | 78 |
| 6.4 | Contours de la surface pour l'arrangement $H + CH^+$ avec $R_2=1.135 a_0$. Les niveaux sont identifiés par l'énergie en eV. L'origine des coordonnées correspond au centre de masse de CH^+ . Au-dessous de -0.5 eV, les contours bleus sont espacés de 0.5 eV. Le contour d'énergie zéro est noir. L'énergie zéro correspond à la limite de dissociation de $H + CH^+$. Les contours rouges correspondent à une énergie positive, démarrant à 0.01 eV. L'énergie de chaque contour rouge est obtenue en multipliant par deux l'énergie du contour rouge immédiatement inférieur. | 79 |
| 6.5 | Constantes de vitesse pour plusieurs ondes partielles de la réaction d'abstraction à partir de l'état $j=0$ de CH^+ , calculées avec les méthodes ABC (trait continu) et CCTI (traits tiretés). La valeur de J est indiquée sur chaque courbe. La constante de vitesse sommée sur toute les ondes partielles est aussi montrée. | 84 |
| 6.6 | Constantes de vitesse pour l'état initial j de la réaction d'abstraction de CH^+ , calculées avec la méthode ABC. L'état rotationnel initial est indiqué sur chaque courbe. La moyenne de Maxwell-Boltzmann (MBA) est aussi montrée en noir. | 85 |
| 6.7 | Constante de vitesse pour la réaction d'abstraction, calculée dans ce travail (courbe noire), mesurée par Plasil et al. [109] (cercles rouges pleins), par Luca et al. [93] (triangles verts) et par Federer et al. [43, 44] (carrés bleus). | 86 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | Comparaison des constantes de vitesse des transitions spin-orbite $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ du cation C^+ (unités : $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). La première ligne du tableau indique la transition rotationnelle de H_2 | 54 |
| 5.1 | Niveaux d'énergie (cm^{-1}) de CD^+ et CH^+ | 64 |
| 6.1 | Comparaison des valeurs calculées et expérimentales des propriétés spectroscopiques des molécules diatomiques. | 76 |
| 6.2 | Valeurs calculées et expérimentales de la géométrie d'équilibre, de l'énergie de dissociation et des fréquences vibrationnelles (harmoniques et fondamentales) du minimum global de symétrie C_{2v} de CH_2^+ ($R_3 = R_2$). . . | 80 |
| 6.3 | Valeurs (en unités atomiques) des paramètres des fonctions des potentiels à deux corps. Les puissances de 10 sont indiquées entre parenthèses. | 89 |
| 6.4 | Valeurs (en unités atomiques) des coefficients de l'équation 6.6. Les puissances de 10 sont indiquées entre parenthèses. | 90 |
| 6.5 | Valeurs (en unités atomiques) des coefficients de l'équation 6.6. Les puissances de 10 sont indiquées entre parenthèses. | 91 |
| 6.6 | Valeurs (en unités atomiques) des paramètres des équations 6.4 et 6.7. | 91 |
| 6.7 | Valeurs (en unités atomiques) des paramètres des équations 6.9, 6.10, et 6.11. Les puissances de 10 sont indiquées entre parenthèses. | 92 |
| 6.8 | Valeurs (en unités atomiques) des paramètres de l'équation 6.13. | 92 |
| 6.9 | Valeurs (en unités atomiques) des paramètres des équations 6.14, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18, 6.19, 6.20, 6.21, et 6.22. | 92 |

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre introductif le contexte actuel de la physique dans les milieux interstellaires

0.1 Intérêt astrophysique

C'est en 1926 que la présence de molécules dans le milieu interstellaire (MIS) est suggérée pour la première fois [37]. A l'époque, il semblait difficile de penser que des molécules puissent exister dans un environnement aussi extrême que le milieu interstellaire. C'est pourtant l'hypothèse d'une d'absorption d'origine moléculaire qui apparaissait comme la plus crédible pour expliquer l'opacité des nébuleuses sombres. En 1935 Russell [116] suggéra que les raies d'origines inconnues, observées par Merrill [100], pourraient bien être d'origine moléculaire. C'est en 1940 [99] que des raies observées sont formellement attribuées à des molécules (CH, CN, CH⁺).

A partir des années 60, l'observation des molécules interstellaires prit un réel essor avec la radioastronomie, permettant d'observer les transitions rotationnelles des molécules [146]. De nombreuses molécules furent alors détectées et pas seulement des molécules diatomiques. Le nombre de molécules détectées dans le milieu interstellaire ne cesse d'augmenter.

Bien souvent, les informations spectroscopiques sont le seul moyen dont nous disposons pour savoir si le milieu est neutre ou ionisé. C'est notamment le cas des milieux interstellaires, qui nécessitent l'utilisation de l'interféromètre ALMA et du télescope spatial Herschel Space Observatory. Cet instrument a permis d'étudier avec une très grande résolution spectrale la lumière émise dans l'infrarouge lointain, ce qui correspond aux fréquences auxquelles émettent les molécules légères. ALMA observe avec une excellente résolution angulaire dans la gamme du millimétrique et du sub-millimétrique, permettant ainsi la détection de molécules lourdes telles que des molécules organiques et des chaînes carbonées.

Ces avancées considérables concernant les interactions entre particules au niveau microscopique, permettant de produire et piéger des diatomiques dans des états internes bien précis, ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la physique des collisions et de la chimie théorique. Plusieurs études théoriques, utilisant un formalisme quantique, ont déjà été réalisées. La plupart de ces études s'intéresse à la relaxation vibrationnelle et rotationnelle. Il est donc crucial de décrire les conditions physico-chimiques régnant dans un milieu. Parmi celles-ci, cette thèse s'intéresse particulièrement au milieu interstellaire. En effet, comprendre comment les molécules se

forment et se complexifient apporte un éclairage sur la façon dont on aboutit à la formation d'une planète comme la Terre, portant la vie.

Les observations astronomiques, récoltées par les radiotélescopes, fournissent des données spectroscopiques correspondant à des transitions rotationnelles et vibrationnelles.

Les raies émises dépendent du peuplement des niveaux moléculaires, il est important pour les astrophysiciens de connaître ce peuplement, afin de pouvoir interpréter les spectres observés. Pour ce faire, il faut prendre en compte les différents mécanismes de peuplement des niveaux. Le peuplement peut se faire par processus radiatif et collisionnel. La connaissance des processus collisionnels passe par l'obtention de taux de collision. Les taux de collisions sont utilisés pour déterminer la probabilité de changement d'un niveau rotationnel vers un autre lors d'une collision avec une autre particule. Les milieux astrophysiques présentent des conditions physiques variées, et les processus dominant ces milieux sont également variés. D'autre part on peut noter que les processus radiatifs peuvent prédominer dans l'évolution d'un tel système. On peut noter aussi que plus le milieu est dense plus les collisions joueront un rôle important, pouvant aller jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Pour les milieux d'intérêt astrophysique, les conditions à prendre en compte prioritairement sont celles impliquant les espèces les plus abondantes dans le milieu interstellaire, à savoir He, H, H₂ et e⁻.

Dans le milieu interstellaire règnent des conditions particulières, à savoir des densités extrêmement faibles (nuage diffus $n \sim 10^{1-2} \text{ cm}^{-3}$ et nuage dense $n \sim 10^{4-8} \text{ cm}^{-3}$) [131] par rapport à la densité de l'atmosphère terrestre $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les nuages denses contiennent plus de molécules que les nuages diffus, ils ont des températures de l'ordre de 10 K, car les transitions permettent de refroidir le milieu [132], par contre les nuages diffus ont des températures de l'ordre 100 K.

Afin de pouvoir étudier attentivement ces milieux il est intéressant de développer des méthodes théoriques.

Grâce à l'augmentation de la puissance des ordinateurs et à l'efficacité toujours croissante des algorithmes, la modélisation des systèmes chimiques et biochimiques à l'aide des méthodes de la mécanique quantique est possible. Cette approche présente un bon compromis entre réactivité chimique et aspects dynamiques. En effet, la précision des méthodes et des calculs permet d'obtenir des informations qualitatives sur la structure et l'énergie des états de transition et des intermédiaires réactionnels.

Néanmoins, les nombreux processus et réactions chimiques intervenant dans ce genre de systèmes requièrent souvent la rigueur et la précision des méthodes quantiques *ab initio*. Le coût de ces calculs et le nombre d'atomes des systèmes étudiés étant tous les deux très élevés, il est impossible, encore aujourd'hui, de traiter ces systèmes uniquement à l'aide d'une seule approche. En effet il est nécessaire d'utiliser des approximations lors de la formation ou de la rupture de certaines liaisons, ou bien encore lors d'une excitation ou désexcitation électronique par absorption ou émission d'un photon.

Lorsque deux particules entrent en collision, elles peuvent se transférer de l'énergie sous forme d'énergie cinétique ou interne en changeant le niveau ro-vibrationnel ou la transition électronique, c'est le cas des collisions inélastiques. Dans le cas de collisions

réactives, la collision de deux espèces peut aboutir à la rupture de liaisons chimiques et à la formation de nouvelles espèces.

Les calculs de collisions en général nécessitent deux étapes : l'élaboration d'une surface d'énergie potentielle et un calcul de dynamique collisionnelle. Pour cela nous avons utilisé une grande variété de méthodes se basant sur les principes de la mécanique quantique développée au cours du siècle dernier.

A l'heure actuelle, les méthodes théoriques n'ont pas fondamentalement changé. Ce sont les progrès dans le domaine informatique qui en donnant accès à plus de puissance de calcul permettent d'envisager des calculs sur des systèmes plus complexes. Il est alors possible de réaliser des calculs avec un pas en énergie assez petit et en s'assurant ainsi de ne pas passer à côté de fortes variations de la section efficace. De plus les calculs à haute énergie, nécessitant la prise en compte de nombreux niveaux rotationnels, peuvent être réalisés. Notre travail a porté sur différents aspects de collision impliquant le cation méthylidène.

0.2 Réaction

Le cation méthylidène CH^+ a été observé en 1941 pour la première fois dans le milieu diffus [31] et cette détection a été suivie par d'autres détections dans une variété d'environnements interstellaires et circumstellaires. Dans ses premières détections le système CH^+ a été observé dans la transition électronique $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$, [26], [145], tandis que les données les plus récentes de l'observatoire spatial infrarouge ISO [79] et du télescope spatial Herschel [108] ont donné accès au spectre dans l'infrarouge lointain [46]. Le nombre relativement élevé de détections ultérieures montre que la présence de CH^+ peut être considérée comme confirmée dans tout le milieu interstellaire [56]. Malgré le grand effort fait par les observateurs pour détecter avec une grande précision les bandes de CH^+ , cette molécule reste un véritable problème dans l'astrophysique moléculaire moderne. Les abondances moyennes observées sont encore des ordres de grandeurs plus grandes que celles prévues par les modèles astrochimiques, même si quelques tentatives pour résoudre ce problème sont sorties au cours des dernières années.

Le méthylidène joue un rôle important dans les différentes étapes du réseau chimique complexe grâce à des processus et réactions moléculaires qui se produisent dans les régions interstellaires et circumstellaires. Par exemple, la réaction d'hydrogénation de CH^+ implique deux espèces importantes dans ce réseau, CH_2^+ et le cation de méthyle CH_3^+ , bien que ces ions sont rapidement détruits par recombinaison avec des électrons :

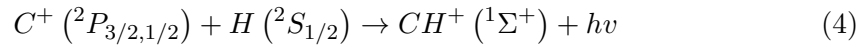


Ils peuvent également réagir avec des atomes d'oxygène et d'azote pour former CO^+ , CN^+ , HCO^+ et HCN^+ et en plus d'autres espèces comme CO et HCN , ... [57], de plus son ionisation peut conduire à la formation de carbone. Donc CH^+ lance une vaste chaîne chimique de processus qui peut évoluer vers la formation d'espèces plus complexes.

CH^+ est un ion très réactif, il se détruit à partir de la réaction d’abstraction de l’hydrogène qui a été prise en considération dans ce travail. Il est donc intéressant d’évaluer précisément l’efficacité réelle de ce chemin de destruction [98],[85],[101]



De sorte que l’on peut relier la réaction ci-dessus avec la variété de procédés chimiques supplémentaires qui sont importants pour modéliser la chimie de CH^+ dans divers environnements *ISM* [56]. Au cours des dernières années il y a eu une série de travaux qui ont traité d’abord de sa formation induite par photons :



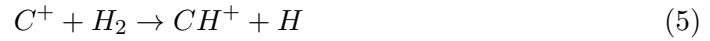
Bovino et al. produisent ainsi les taux d’association radiative pertinents et aussi une étude expérimentale à basse température de sa réaction de destruction par l’équation 3 [109].

Plus récemment, la réaction de formation de CH^+ est analysée avec de nouvelles données de calcul à partir de l’excitation vibrationnelle de ($v = 1$) par H_2 . Des résultats sont obtenus, pour un régime de haute température, basés sur la méthode du paquet d’onde [150]. Cette deuxième réaction est le processus principal pour la formation de CH^+ , même si une série d’autres processus physiques ont été invoqués pour exciter les molécules H_2 dans un niveau vibrationnel plus élevé afin de pouvoir atteindre l’exo-énergicité de la réaction (4177K). Par ailleurs, les chocs neutres [38] et les chocs magnétohydrodynamiques (MHD) [32] ont été suggérés, mais semblent être écartés par des observations [61],[27]. La présence d’ondes Alfvén [45], et la survenue de dissipation turbulente [57] restent encore des mécanismes possibles dans les nuages diffus. L’étude de la réaction de destruction actuelle a également été réalisée par plusieurs auteurs [128],[137],[139] [104] qui ont employé une variété de surfaces d’énergie potentielle.

Vue l’importance de ce système, il y a beaucoup d’études expérimentales qui ont été réalisées. En plus des transitions électroniques, CH^+ peut être tracé en observant les transitions de rotation pure avec une haute résolution [24] sur la base de la fréquence au repos précise de la transition $J = 1 \rightarrow 0$ [6],[105]. L’information de laboratoire précise est nécessaire pour extraire la distribution des vitesses des raies sub-millimétriques à haute résolution, également en combinaison avec les résultats spécifiques d’état à l’état rapportés dans la présente contribution [10]. CH^+ est un élément spécial parmi les molécules réactives qui sont détruites de manière efficace par les électrons et les espèces neutres les plus abondantes, H et H_2 . Une publication récente examine en détail le rôle de l’excitation vibrationnelle de H_2 ($v \geq 0$), qui a lors des collisions avec C^+ , une influence notable sur les abondances de CH^+ et d’autres hydrocarbures [4]. Le dilemme est que cet ion est également abondamment trouvé dans le milieu neutre et froid. Par conséquent, il faut trouver d’autres mécanismes qui soit empêchent la destruction par des réactions ou conduisent à la formation supplémentaire du cation méthylidyne, en particulier aux basses températures. Une vue d’ensemble des résultats expérimentaux obtenus à des températures choisies pour CH_x^+ ($x = 0 - 5$) entrant en collision avec des atomes d’hydrogène, des molécules et des variants isotopiques a été rapportée par Gerlich et al. [53]. Pour obtenir un éclairage supplémentaire sur les

conditions chimiques et physiques de ces régions du milieu interstellaire (ISM) où CH^+ est abondant, le cation méthylidyne a été observé avec le cation méthyle CH_3^+ [74].

Dans le même contexte d'étude, différents procédés ont été discutés et utilisés pour trouver un modèle simple permettant de relier ces deux espèces. Pour corrélérer la richesse des nouvelles données sur les populations de rotation de $\text{CH}^+(J)$ avec leur environnement, plus d'efforts expérimentaux et théoriques sont nécessaires, en particulier pour fournir les taux spécifiques d'état à état. Il existe une variété de procédés en phase gazeuse conduisant à CH^+ [147]. Les prédictions théoriques pour l'association radiative (Eq. 4) ont conclu que cette réaction est trop lente [59]. Des calculs récents indiquent toutefois une augmentation du coefficient de vitesse à des températures très basses en raison de résonances [8]. D'après ce qui est mentionné précédemment il faut en urgence refaire les premiers calculs. Une discussion ancienne de la production de CH^+ dans le milieu interstellaire a été donnée pour la réaction :



et a été publiée par Stecher et al.[127]. Etant donné que cette réaction est endothermique par 0.393 eV , sa formation est limitée aux régions dans lesquelles l'énergie cinétique est élevée ou lorsqu'une quantité considérable d'excitation rotationnelle ($J \geq 6$) ou vibrationnelle ($v \geq 0$) de H_2 est présente [39]. En effet, une corrélation entre les abondances de H_2 et de CH^+ dans un état excité a été détectée dans les nuages diffus [83].

Plusieurs expressions analytiques ont été proposées au cours des dernières années pour décrire la dépendance à la température du coefficient de vitesse pour la réaction (Eq. 5). Certains d'entre eux ont été obtenus à partir des mesures détaillées des sections transversales dans la région de seuil en utilisant la technique du faisceau ionique guidé [41], [54]. Des taux thermiques spécifiques d'état à état basés sur des expériences détaillées et des calculs statistiques [54] sont recommandés pour les modèles astrochimiques. Une comparaison détaillée avec des coefficients de taux thermiques mesurés à haute température effectués dans un appareil à $400 - 1300\text{K}$ [67] soutient la validité de ces résultats. Tout récemment, cette information a été introduite dans les modèles astrochimiques [4]. A basse température, comme dans les nuages interstellaires sombres, seul le processus de formation d'ions d'hydrocarbures en C^+ est considéré, aussi il est important de noter le processus d'association radiative (Eq. 4). Cette réaction a été étudiée en utilisant différentes approches théoriques. Les références pertinentes ou des discussions sur les différents aspects expérimentaux peuvent être trouvés dans Gerlich et al.[55]. Les taux de la réaction (Eq. 4), mesurés à basse température, ont été rapportés par Gerlich [52]. L'expérience, réalisée à une température de l'ordre de 10K montre une différence significative entre les collisions effectuées avec $n - \text{H}_2$ (6.8 ± 0.9) $\times 10^{-16} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ et celles avec $p - \text{H}_2$ (1.7 ± 0.2) $\times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Comme déjà indiqué plus haut, le nombre d'ions CH^+ dans le milieu interstellaire est significativement réduit par des réactions avec d'autres espèces interstellaires abondantes. La réaction d'abstraction est la plus rapide. La recombinaison dissociative (la recombinaison dissociative désigne le processus par lequel un électron est capturé par un cation moléculaire pour donner une molécule neutre instable qui se dissocie immédiatement, cette réaction est importante dans la chimie du milieu interstellaire) électron-ion a été

résumée dans la publication de Larsson et al. [85]. Compte tenu de l’omniprésence des atomes d’hydrogène dans l’espace, le processus inverse de la réaction (Eq. 3) mérite une attention particulière.

La situation jusqu’en 1984 a été discutée par Federer et al. [43]. Ces auteurs ont admis que, à 100K la réaction 3 est lente avec une vitesse de l’ordre de $K = 2 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Les dernières études expérimentales sont celles de Plasil et al. [109] : dans leur expérience l’ion CH^+ est dans l’état $X^1\Sigma^+$ et peu d’états rovibrationnels sont peuplés. Pour des états de rotation jusqu’à $J = 6$ l’exothermicité de la réaction 3 est suffisante pour créer des molécules de H_2 . L’excitation de C^+ exige une énergie de l’ordre de 7.863 meV.

0.3 Objectif de la thèse

L’objectif de la thèse était de modéliser avec une grande précision d’une part la collision inélastique $C^+ + H_2$ et d’autre part la collision réactive (Eq. 5) ainsi que la réaction inverse, en utilisant les outils de la chimie théorique et de la dynamique quantique. Ce système a été choisi pour son intérêt en chimie interstellaire et s’inscrit dans le cadre du programme de recherche HYDRIDES financé par l’Agence Nationale de la Recherche (France).

La relaxation spin orbite $C^+(^2P_{1/2}) + H_2(v, j) \rightarrow C^+(^2P_{3/2}) + H_2(v', j')$, qui a été tout d’abord étudiée, contribue au refroidissement du gaz constituant les nuages interstellaires. Les sections efficaces théoriques disponibles reposaient sur des calculs de dynamique utilisant une surface d’énergie potentielle ancienne et nécessitaient d’être vérifiées. Notre étude a été réalisée en dimensionnalité réduite (avec une distance $H-H$ constante), avec une nouvelle surface d’énergie potentielle. Les taux de relaxation spin-orbite sont donc recalculés de façon plus précise.

Le second objectif concerne la détermination de l’abondance mesurée du cation CH^+ dans les nuages de gaz interstellaire qui est à ce jour toujours inexplicée. Le mécanisme principal de sa formation est supposé être la réaction endothermique (Eq. 5). Une énergie de l’ordre de 0.4eV doit en effet être apportée aux réactifs sous la forme d’énergie de collision ou d’énergie ro-vibrationnelle de H_2 [150] pour qu’il y ait réaction. Pour l’instant, ce processus a été simulé en utilisant une seule surface d’énergie potentielle (*SEP*), alors qu’en réalité 3 *SEPs* sont issues des réactifs. Une nouvelle surface d’énergie potentielle fondamentale a donc été calculée par des méthodes ab initio multi-configurationnelles. Puis la méthode de fit analytique a été adaptée pour décrire la surface d’énergie potentielle. La dynamique réactive a ensuite été traitée par méthode quantique. La fonction d’onde totale de diffusion réactive développée sur la base vibronique est propagée sur la surface de potentiel par la méthode R-matrix. Les probabilités de réaction, les sections efficaces, ainsi que les rapports de branchement d’état-à-état sont déterminés. L’importance de l’énergie vibrationnelle dans le mécanisme de la transition non-adiabatique, ainsi que la dynamique dans les états électroniques excités ont été particulièrement examinés.

Le troisième objectif est constitué par l’étude de la réaction inverse (Eq. 3) pour laquelle une équipe expérimentale a récemment [109] mesuré des taux de réaction qui diminuent lorsque la température diminue de 70K à 10K. Ce comportement diffère

du taux constant de Langevin, attendu pour un potentiel charge-dipole induit, dans cette gamme de température ce qui justifie de nouvelles études.

Finalement, afin de donner des informations sur les taux d'excitation rotationnelle de CD^+ par collision avec He, on utilise une surface d'énergie potentielle calculée par Stoecklin et al. [129] pour la collision $\text{CH}^+ + \text{He}$ en la transformant pour tenir compte de la position différente du centre de masse. Ensuite on a effectué un calcul de dynamique quantique en utilisant le code Molscat.

L'ensemble de ces travaux a bénéficié de plusieurs collaborations, deux publications en sont issues [104][91] et une autre publication est en cours de rédaction.

Première partie

Aspects théoriques

Chapitre 1

Calcul de chimie quantique

1.1 Introduction

La connaissance de la structure électronique des molécules est très importante pour comprendre la géométrie, les propriétés physicochimiques et la réactivité. Les modèles purement classiques de l'atome et des molécules ne peuvent rendre compte de certaines propriétés comme les spectres d'absorption et d'émission. Le besoin d'expliquer ces phénomènes a conduit au développement de la mécanique quantique qui a permis de développer des théories précises et quantitatives de la structure électronique des molécules. Cependant, des modèles simples issus de la mécanique quantique sont utilisés pour l'étude des collisions élastiques, inélastiques, et réactives dans les systèmes moléculaires.

A l'époque les scientifiques développent les méthodes de chimie quantique permettant de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire associée à l'Hamiltonien électronique. Heitler et London en 1927 réalisent le premier calcul de chimie quantique sur la molécule de dihydrogène. Un an plus tard Hartree, Slater puis Fock élaborent la méthode Self-Consistent-Field (SCF) basée sur une fonction d'onde électronique exprimée comme déterminant de spin orbital. Afin d'améliorer la précision des solutions, les approximations faites sur les fonctions d'onde électroniques sont de plus en plus fines.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les fondements théoriques des calculs de chimie quantique que nous avons utilisé au cours de notre travail.

1.2 Méthodes de calculs électroniques

1.3 Hamiltonien électronique et fonction d'onde

Considérons un système moléculaire formé de N noyaux et n électrons. Dans la description quantique non relativiste où le spin est négligé, l'hamiltonien total indépendant du temps décrivant un système moléculaire s'écrit en fonction des opérateurs énergies cinétiques et potentielles des électrons et des noyaux de la façon suivante :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{NN}(R) + V_{eN}(R, r) + V_{ee}(r) \quad (1.1)$$

où R et r désignent respectivement l'ensemble des coordonnées des noyaux et des électrons par rapport à l'origine du repère. Les différents termes constituant cet hamiltonien sont définis en unités atomiques comme suit :

— $T_e(r)$ est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e(r) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{r_i}^2 \quad (1.2)$$

r_i étant la position de l'électron numéro i par rapport à l'origine du repère.

— $T_N(R)$ est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N(R) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_{R_i}^2 \quad (1.3)$$

M_i étant la masse du noyau numéro i et R_i sa position par rapport à l'origine du repère.

— $V_{NN}(R)$ est l'énergie potentielle de répulsion entre noyaux :

$$V_{NN}(R) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (1.4)$$

où $R_{ij} = |R_i - R_j|$ est la distance entre les noyaux de charge Z_i et Z_j .

— $V_{eN}(R, r)$ est l'énergie potentielle d'attraction entre électrons et noyaux :

$$V_{eN}(R, r) = -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \quad (1.5)$$

— $V_{ee}(r)$ est l'énergie potentielle de répulsion entre électrons :

$$V_{ee}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

r_{ij} étant la distance entre les électrons i et j .

Chaque état moléculaire peut être représenté par une fonction d'onde Ψ qui est solution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.7)$$

Où E est l'énergie totale du système.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger [120] n'est possible que pour les systèmes hydrogènoïdes.

Dans le cas général l'équation 1.1 n'admet pas de solution analytique exacte. Cependant grâce à diverses approximations successives il est possible d'obtenir des solutions d'énergie proche de la valeur exacte. Ces approximations sont présentées dans le paragraphe suivant.

1.4 L'approximation adiabatique et l'approximation de Born-Oppenheimer

1.4.1 Approximation adiabatique

L'approximation adiabatique suppose que l'état d'un système de particules peut s'adapter presque instantanément à une perturbation extérieure si celle-ci varie suffisamment lentement par rapport à la vitesse des particules et si l'énergie du système est suffisamment séparée des énergies des autres états du système. La perturbation extérieure peut donc être représentée comme un paramètre de l'état propre et de l'énergie propre du système de particules.

1.4.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [12] est une approximation adiabatique de l'état propre du nuage électronique d'une molécule, la perturbation extérieure étant le déplacement des noyaux atomiques.

Elle suppose donc que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux c'est à dire qu'à chaque position des noyaux correspond un mouvement des électrons, et que ces derniers s'adaptent adiabatiquement au mouvement des noyaux. Cela nous permet de traiter le mouvement électronique pour une configuration fixe des noyaux. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons ont une vitesse bien plus grande que celle des noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois plus petite que la masse du proton).

De plus, l'approximation de Born-Oppenheimer consiste à supprimer tous les termes de couplage non-adiabatique. Cette hypothèse n'est pas toujours valable car dans le cas où la différence d'énergie entre les différents états électroniques est faible alors on ne peut pas négliger le couplage non-adiabatique puisqu'il va devenir très grand. Ainsi, lorsque les deux états couplés sont dégénérés, les termes de couplages divergent et l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus du tout valable. La résolution de l'équation de Schrödinger implique alors de prendre en compte les couplages entre les différents états électroniques. C'est par exemple le cas de l'effet Renner-Teller ou bien des intersections coniques.

L'approximation de Born-Oppenheimer est donc utilisée pour simplifier le problème moléculaire (eq. 1.7) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(R, r) = \sum_i \phi_i(r; R) \chi_i(R) \quad (1.8)$$

avec :

- $\phi(r; R)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de position R des noyaux figés.
- $\chi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire.

On peut écrire l'hamiltonien total sous la forme d'un hamiltonien électronique et d'un terme cinétique nucléaire :

$$H = T_N + H_e \quad (1.9)$$

$$H_e = T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} \quad (1.10)$$

$$H_e \phi_i(r; R) = V_i(R) \phi_i(r; R) \quad (1.11)$$

On détermine les valeurs propres V_i du système en résolvant l'équation de Schrödinger. On rappelle qu'en raison de l'hermiticité de l'opérateur H_e , ses fonctions propres sont orthogonales.

1.4.3 L'approximation Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock propose d'exprimer la fonction d'onde comme un déterminant de Slater permettant l'antisymétrie de la fonction d'onde par permutation de n'importe quelle paire électrons. Pour cela Hartree a proposé le modèle des particules

indépendantes où l'hamiltonien électronique H_e contient une somme d'opérateurs \hat{h}_i monoélectroniques :

$$H_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ i>j}}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.12)$$

$$\hat{h}_i = \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_a \frac{-Z_a}{|R_a - r_i|} \quad (1.13)$$

Où \hat{h}_i est un opérateur à 1 électron qui décrit le mouvement de l'électron dans le champ de tous les noyaux et $\frac{1}{r_{ij}}$ est un opérateur à deux électrons qui représente la répulsion électron-électron.

Pour la fonction d'onde constituée d'un déterminant de Slater

$$|\psi_0\rangle = |\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n)\rangle \quad (1.14)$$

où ϕ_i représente une spin-orbitale, l'énergie s'écrit :

$$E = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \sum_i I_i + \sum_i \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.15)$$

avec le terme monoélectronique

$$I_i = \langle \phi_i(k) | \hat{h}(k) | \phi_i(k) \rangle \quad (1.16)$$

et les termes biélectroniques qui sont l'intégrale de Colomb J

$$J_{ij} = \left\langle \phi_i(k) \phi_j(l) \left| \frac{1}{r_{kl}} \right| \phi_i(k) \phi_j(l) \right\rangle \quad (1.17)$$

et l'intégrale d'échange K

$$K_{ij} = \left\langle \phi_i(k) \phi_j(l) \left| \frac{1}{r_{kl}} \right| \phi_j(k) \phi_i(l) \right\rangle \quad (1.18)$$

En réécrivant les éléments J et K sous forme d'opérateur

$$\hat{J}_i(k) |\phi_j(l)\rangle = \left(\int \frac{\phi_i^*(k) \phi_i(k)}{r_{kl}} dr_k \right) |\phi_j(l)\rangle \quad (1.19)$$

$$\hat{K}_i(k) |\phi_j(l)\rangle = \left(\int \frac{\phi_i^*(k) \phi_j(k)}{r_{kl}} dr_k \right) |\phi_i(l)\rangle \quad (1.20)$$

Enfin, on peut définir l'opérateur de Fock sous la forme

$$\hat{F}(k) |\phi_i(k)\rangle = \epsilon_i |\phi_i(k)\rangle \quad (1.21)$$

Puisque les opérateurs J et K dépendent des spin-orbitales, il faut utiliser une méthode itérative pour obtenir la fonction d'onde Hartree-Fock. On commence avec un jeu d'essai des spin-orbitales, ce qui permet de calculer les opérateurs J et K et de résoudre l'équation Hartree-Fock pour obtenir de nouvelles spin-orbitales. Cette opération est répétée jusqu'à la convergence souhaitée. L'énergie obtenue est l'énergie Hartree-Fock ou SCF (Self Consistent Field).

Cette méthode permet d'obtenir une fonction d'onde assez réaliste et a l'avantage d'être peu coûteuse en temps calcul. Mais on oblige chaque électron à rester dans une spin-orbitale donnée, ce qui limite les possibilités de mouvement des électrons et augmente artificiellement la répulsion électronique.

1.5 Energie de corrélation électronique

Dans la méthode Hartree-Fock, la fonction d'onde électronique est un seul déterminant de Slater composé de fonctions à un électron. L'énergie Hartree-Fock doit être corrigée à l'aide de l'énergie de corrélation E_{corr} définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie calculée par la méthode Hartree-Fock :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (1.22)$$

Ce 1% manquant de l'énergie exacte est absolument nécessaire pour pouvoir décrire correctement la dynamique du système et prédire des propriétés chimiques correctes.

Nous pouvons distinguer deux types de corrélation électronique :

- **la corrélation statique** provenant de la possibilité pour une orbitale moléculaire d'être occupée avec un nombre d'occupation fractionnaire. La corrélation statique devient donc très importante pour les états électroniques décrits par plus d'une configuration électronique. Cette corrélation est principalement prise en compte lors de calcul MCSCF (Multi Configurational Self-Consistent Field).
- **la corrélation dynamique** est quant à elle due au mouvement des électrons. Cette dernière est prise en compte lors du calcul d'interaction de configurations (IC).

La fonction d'onde est décrite par une combinaison linéaire de déterminants de Slater (engendrés à partir de la configuration HF de référence) qui forment une base complète [119] :

$$\Psi^{CI} = c_0 \Psi_{HF} + \sum_s c_s \Psi_s + \sum_d c_d \Psi_d + \sum_t c_t \Psi_t + \dots \quad (1.23)$$

Le premier terme correspond au déterminant HF pondéré d'un coefficient c_0 . Le deuxième (Ψ_s) correspond aux configurations simplement excitées, le troisième (Ψ_d)

aux configurations doublement excitées, etc... Les coefficients de l'expansion sont optimisés variationnellement. Pour N spin-orbitales occupées et n électrons, le nombre de spin-orbitales virtuelles est égal à $(n - N)$. Le nombre de configurations excitées est alors égal à $\frac{n!}{N!(n-N)!}$. On parle alors d'IC complète (en anglais "Full CI") si un calcul prend en compte toutes ces configurations, mais ce traitement est inapplicable en pratique. On tronque généralement aux monoexcitées en employant seulement N ($n - N$) configurations (CIS), aux di-excitées (CISD), aux tri-excitées (CISDT) ou encore aux quadri-excitées (QCISD). Néanmoins, un calcul CISD rend compte déjà d'une grande partie de l'énergie de corrélation. Cependant, la méthode d'IC tronquée souffre d'un grave défaut d'extensivité, c'est à dire que l'énergie d'un système de N molécules identiques sans interaction n'est pas égale à N fois l'énergie d'une seule molécule. La correction de cette erreur a conduit au développement des méthodes de type "Coupled Cluster".

1.6 Les méthodes multiréférences MCSCF et CASSCF

La méthode MCSCF [113] peut être considérée comme une IC où les coefficients $c_0, c_s, c_d...$ ne sont pas les seuls à être optimisés par le principe variationnel, mais aussi les coefficients des orbitales moléculaires entrant dans la construction des déterminants excités. Elles sont généralement utilisées pour générer des fonctions d'ondes assez flexibles et permettant ainsi de récupérer l'énergie de corrélation statique. Elles ont l'inconvénient de ne pas pouvoir traiter la corrélation dynamique d'une part, et de parfois poser des problèmes de convergence d'autre part.

Le problème majeur avec la méthode MCSCF est la sélection des configurations nécessaires à introduire lorsqu'on s'intéresse à des propriétés bien précises du système à étudier. L'approche la plus populaire pour palier ce problème est la méthode CASSCF [77] (Complete Active Space Self-Consistent Field) encore appelée FORS (Full Optimised Reaction Space). Dans cette méthode, la sélection des configurations se fait en partitionnant l'espace des orbitales moléculaires en trois sous-espaces :

- **L'espace interne ou espace de coeur**, où les OM restent doublement occupées. Généralement, les électrons de ces OM sont gelés. On n'y effectue donc aucune excitation. C'est donc un espace inactif.
- **L'espace actif**, où les OM peuvent être occupées ou inoccupées. Cet espace est constitué de quelques HOMO (Highest occupied Molecular orbitals) et de quelques LUMO (Lowest unoccupied Molecular orbitals). C'est dans cet espace qu'ont lieu toutes les excitations possibles.
- **L'espace externe** situé au-dessus de l'espace actif. Cet espace est inactif. Donc l'espace externe et l'espace de coeur constituent l'espace inactif.

Dans la méthode CASSCF, l'espace actif coïncide avec l'espace de valence formé à partir des orbitales atomiques (OA) de valence des atomes qui constituent la molécule.

Une fois le partitionnement effectué, les configurations utilisées sont construites en considérant toutes les différentes possibilités de répartir les électrons peuplant les orbitales actives dans l'espace actif. Ainsi dans cet espace, l'IC est complète. D'où l'appellation "Complete active Space".

1.7 Méthode d'interaction de configuration multi-référence

La méthode d'interaction de configuration multiréférence appelée par les anglosaxons Multireference Configuration Interaction (MRCI) [28] est une approximation dans laquelle la fonction d'onde est encore une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Elle utilise comme référence la fonction d'onde MCSCF et n'autorise que les simples et doubles excitations à partir de cette dernière. On a ainsi :

$$\Psi_{MRCI} = \Psi_{MCSCF} + \sum_s \sum_a c_s^a \Psi_s^a + \sum_D \sum_{ab} c_D^{ab} \Psi_D^{ab}. \quad (1.24)$$

Ψ_s^a et Ψ_D^{ab} sont des fonctions de configurations générées à partir de la fonction multiconfigurationnelle MCSCF.

L'un des avantages majeur de la méthode MRCI est que la fonction d'onde correspondante permet une meilleure prise en compte de la corrélation dynamique. Cependant, le nombre de configurations générées est souvent trop élevé. Ce qui a pour effet d'alourdir les calculs, notamment en termes de temps machine. Pour rendre les calculs faisables, on a souvent recours à de nouvelles approximations. En général, on ne choisit que les configurations dont le poids statistique dans la fonction d'onde est important. On peut aussi associer à cela la contraction des configurations dans le but d'en diminuer le nombre. Bien sûr, ces différentes approximations effectuées dans la méthode MRCI diminuent la quantité d'énergie de corrélation que l'on peut récupérer.

Par ailleurs, le fait de tronquer le niveau d'excitation introduit une erreur d'extensivité. Pour remédier à cet inconvénient, Davidson [28] propose la correction qui porte son nom et qui consiste à prendre en compte les quadri-excitations à l'aide de l'approximation

$$\Delta E_Q = (1 - a_0^2) \Delta E_{CISD} \quad (1.25)$$

1.8 Les bases atomiques

1.8.1 La théorie LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

L'idée est de développer les orbitales moléculaires (OM) ϕ_k^{Mol} sur la base des orbitales atomiques (OA) φ_i^{At}

$$\phi_k^{Mol} = \sum_i C_{ki} \varphi_i^{At} \quad (1.26)$$

Les coefficients doivent satisfaire des contraintes, en particulier la normalisation et l'orthogonalité. Ces orbitales moléculaires servent à la construction de configuration électronique. Ces configurations sont obtenues en remplissant les orbitales moléculaires avec tous les électrons du système, de telle sorte que chacune possède la symétrie et le spin total de l'état électronique étudié, tout en respectant le principe de Pauli. La fonction d'onde électronique totale Ψ_e s'exprime alors en fonction des configurations électroniques associées à l'état électronique qui nous intéresse. Dans les méthodes de calcul électronique utilisées dans ce travail, Ψ_e est décrite par une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant ces configurations. Ces déterminants sont des fonctions des spin-orbitales mono-électroniques.

$$\phi_k(x_i) = \phi_k^{Mol}(r_i) S(s_i) \quad (1.27)$$

avec la fonction de spin $S(s_i) = \alpha(s_i)$ ou $\beta(s_i)$

1.8.2 Base atomique tout électrons

Dans toutes les méthodes décrites précédemment, on a vu que la qualité du résultat ainsi que la taille et la convergence des calculs étaient conditionnées par le choix des configurations et des orbitales moléculaires utilisées pour les décrire. On n'a cependant pas encore discuté de la manière dont ces orbitales moléculaires sont décrites.

D'après la théorie LCAO, le point de départ consiste à décrire les orbitales atomiques de chaque atome de la molécule par des fonctions analytiques. N'importe quel type de fonction de base pourrait être utilisé pour la description d'une OM : exponentiel, gaussien, polynomial, onde plane, etc... Mais ces types ne sont tous pas bien adaptés.

Les fonctions gaussiennes GTO [9] (Gaussian type orbitals) peuvent s'écrire comme le produit d'une harmonique sphérique et d'une fonction radiale. Mais on préfère utiliser une formulation cartésienne des GTO de la forme :

$$\chi_a = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha_a r_a^2} \quad (1.28)$$

L'indice a permet de repérer l'atome a , α_a est le coefficient de la gaussienne traduisant la diffusivité de l'orbitale. Plus α_a est petit, plus l'orbitale décrite est diffuse. N est le facteur de normalisation.

Pour se rapprocher le plus possible de la limite Hartree-Fock, la base d'orbitales doit être suffisamment étendue mais dans des limites raisonnables, afin de ne pas dépasser la capacité des ordinateurs. Le calcul de l'énergie électronique peut être amélioré par l'utilisation des gaussiennes contractées (CGTO), c'est-à-dire des combinaisons linéaires des gaussiennes primitives (PGTO) [50] décrites par l'équation 1.28.

1.8.3 Classification des bases d'orbitales atomiques

Après avoir décidé du type de fonction de base à utiliser, le facteur le plus important est le nombre de ces fonctions à prendre en compte. On peut construire une base minimale (une seule fonction de base pour chaque orbitale entrant dans la configuration électronique fondamentale de chaque atome) ou étendue (construite en multipliant toutes les orbitales de la base minimale par un coefficient constant). Lorsque le coefficient vaudra 2, 3, 4, 5, ..., on aura ainsi construit respectivement les bases DZ, TZ, QZ, 5Z, ... En principe l'effet de la multiplication des orbitales de la base minimale est négligeable sur les orbitales de cœur, et plus marqué sur les orbitales de valence. On pourra donc ainsi construire de nouvelles bases suivant le même principe que précédemment, mais en gardant le nombre de fonctions décrivant les orbitales de cœur constant (ce nombre est celui de la base minimale). Elles seront par la suite dénommées VDZ (valence double zêta), VTZ (valence triple zêta).

Notons qu'une base étendue a l'intérêt de pouvoir décrire les systèmes pour lesquels la distribution des électrons est différente dans plusieurs directions. Mais cette base devient insuffisante lorsqu'il faut décrire des liaisons polarisées ou diffuses. Il faudra donc introduire les orbitales de polarisation et diffuses.

- Orbitales de polarisation [51] : pour polariser une orbitale s , on lui associera une orbitale p ; on associera une orbitale d à une orbitale p pour la polariser et ainsi de suite. On retient donc que les orbitales de polarisation d'une orbitale atomique de moment angulaire l sont les orbitales de moment angulaire $l+1$ qu'on pourrait lui associer.
- Orbitales diffuses [82] : Elles sont caractérisées par un coefficient de gaussienne α plus petit, permettant ainsi une bonne description des anions et des états excités.

Les bases de Dunning [35] et de Huzinaga [73] sont affranchies des restrictions imposées par les bases de Pople. Elles sont par la suite très flexibles, mais plus coûteuses en temps de calcul. Les plus utilisées sont les bases "correlation consistent" notée en

abrégé cc. Ces bases ont l'avantage de réduire le nombre de fonctions de base utilisées par les bases d'orbitales atomiques naturelles tout en produisant des résultats très comparables. Elles sont dénommées par cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z et cc-pV6Z (correlation consistent polarized Valence Double/Triple/Quadruple/Quintuple/Sextuple Zeta). Pour obtenir des énergies optimales, on ajoute à ces bases des fonctions diffuses. Ceci se fait en ajoutant, à chaque fonction de moment angulaire l une fonction de même moment angulaire, mais d'exposant plus petit. Pour dénommer de telles bases, on ajoute simplement le préfixe aug- (pour Augmented) devant la dénomination de leurs bases parentes.

Chapitre 2

Théorie des collisions non réactives entre deux particules

2.1 Généralités

La théorie quantique des collisions, particulièrement bien adaptée aux problèmes de collisions entre particules à basse énergie, a été développée à partir des années 70, essentiellement par Arthurs & Dalgarno [7], à cause des progrès informatiques permettant de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger pour deux systèmes en collision.

Les méthodes adaptées au traitement des collisions à faible énergie doivent tenir compte du fait physique important, qu'à faible énergie, le mouvement relatif des noyaux est très lent devant celui des électrons. Les électrons s'adaptent donc adiabatiquement à la position des noyaux. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer.

Lorsque l'on étudie un système de deux particules en collision, deux types de bases peuvent être utilisées : la base fixe (SF "Space-Fixed") et la base mobile (BF "Body-Fixed"). La base (SF) est la mieux adaptée aux calculs de collisions car les conditions asymptotiques s'y expriment directement.

2.2 Théorie générale des collisions

2.2.1 Fonction d'onde, matrice S et T

L'hamiltonien de deux systèmes quantiques en collision est de la forme suivante :

$$H = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{int} - \frac{\nabla_R^2}{2\mu} \quad (2.1)$$

— \hat{H}_1 et \hat{H}_2 sont les hamiltoniens électroniques de chacun des systèmes libres.

- V_{int} est le potentiel d'interaction entre les deux systèmes.
- $\frac{\nabla_R^2}{2\mu}$ est l'énergie cinétique des deux systèmes, de masse réduite μ

$$-\frac{\nabla_R^2}{2\mu} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{l^2}{2\mu R^2} \quad (2.2)$$

où ℓ^2 est l'opérateur moment angulaire orbitaire du mouvement relatif.

Ces grandeurs sont exprimées dans le repère du centre de masse où l'étude d'un problème à deux corps se réduit à celui d'un seul corps de masse fictive μ définie comme suit :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.3)$$

où m_1 et m_2 sont les masses réduites des deux systèmes.

Le problème consiste donc dans un premier temps à déterminer pour une énergie totale E les solutions de l'hamiltonien \hat{H} . La fonction d'onde Ψ du système est solution de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

Dans le système du centre de masse, l'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles faisant intervenir ∇_R^2 . En développant le mouvement relatif sur une base d'harmoniques sphériques $Y_{lm_l}(\hat{R})$, on se ramène à des équations différentielles faisant intervenir d^2/dR^2 beaucoup plus simples à traiter. On formule le développement de manière générale pour la diffusion entre deux systèmes quantiques ayant des moments angulaires totaux arbitraires j_1, j_2 ; les états de base sont notés $|j_1 m_1\rangle$ et $|j_2 m_2\rangle$. On s'appuie ici sur les textes de Arthurs & Dalgarno (1960) [7], Launay (1978) [86] et Lique (2006) [89].

L'hamiltonien total étant invariant par rotation, on développe la fonction d'onde du système total sur des vecteurs propres du moment cinétique total J (projection M) donné par :

$$J = j_{12} + l \quad (2.5)$$

où

$$j_{12} = j_1 + j_2 \quad (2.6)$$

et ℓ est le moment cinétique du mouvement relatif.

La fonction d'onde peut se développer sur une base de $j_1^2, j_2^2, j_{12}^2, \ell^2, J^2$ et J_z .

$$|j_1 j_2 j_{12} l J M\rangle = \sum_{m_1 m_2 m_{j_1} m_{j_2}} \langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle \times \\ \langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | J M \rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle Y_{l m_l}(\hat{R}) \quad (2.7)$$

où $\hat{R}(\Theta, \Phi)$ sont les variables angulaires du mouvement relatif. On note $\gamma \equiv j_1 j_2$.

On considère l'onde stationnaire de diffusion $|\Psi^+\rangle$ représentant la diffusion des deux particules dans les états $|j_1 m_1\rangle$ et $|j_2 m_2\rangle$ d'énergie E_{j_1}, E_{j_2} respectivement. Le vecteur d'onde initial k_γ , dirigé suivant oz s'écrit :

$$k_\gamma^2 = 2\mu(E - E_{j_1} - E_{j_2}) \quad (2.8)$$

où E est l'énergie totale du système.

$|\Psi^+\rangle$ possède une partie incidente donnée par l'onde plane :

$$|\Psi_{inc}\rangle = e^{ik_\gamma z} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (2.9)$$

En utilisant le développement en fonctions de Bessel de l'onde plane :

$$e^{ik_\gamma z} = \sum_l i^l \sqrt{4\pi} \sqrt{2l+1} j_l(k_\gamma R) Y_{l0}(\hat{R}) \quad (2.10)$$

où j_l désigne les fonctions de Bessel sphériques d'ordre l (Messiah 1964), $|\Psi_{inc}\rangle$ se décompose de la façon suivante sur la base des états $|\gamma j_{12} l J M\rangle$:

$$|\Psi_{inc}\rangle = \sum_{JM j_{12} m_{j_{12}} l m_l} [4\pi(2l+1)]^{\frac{1}{2}} i^l \delta_{m_l 0} \langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | J M \rangle \\ \times \langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle j_l(k_\gamma R) |\gamma j_{12} l J M\rangle \quad (2.11)$$

Le comportement asymptotique de la fonction $j_l(k_\gamma R)$ est :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} j_l(k_\gamma R) = \frac{1}{k_\gamma R} \sin \theta_{\gamma l} = \frac{i}{2k_\gamma R} \left(e^{-i\theta_{\gamma l}} - e^{i\theta_{\gamma l}} \right) \quad (2.12)$$

où $\theta_{\gamma l} = k_\gamma R - \frac{l\pi}{2}$.

On obtient alors :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |\Psi_{inc}\rangle = \sum_{JM j_{12} m_{j_{12}} l m_l} \left[\frac{\pi(2l+1)}{k_\gamma} \right]^{\frac{1}{2}} i^{l+1} \delta_{m_l 0} \langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | J M \rangle \\ \langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle \frac{1}{R} \left(\frac{e^{-i\theta_{\gamma l}}}{k_\gamma^{\frac{1}{2}}} - \frac{e^{i\theta_{\gamma l}}}{k_\gamma^{\frac{1}{2}}} \right) |\gamma j_{12} l J M\rangle \quad (2.13)$$

La fonction d'onde $|\Psi_{inc}\rangle$ est donc la superposition d'ondes sphériques entrantes $\frac{e^{-i\theta_{\gamma l}}}{k_{\gamma}} |\gamma j_{12} l J M\rangle$ et d'ondes sphériques sortantes $-\frac{e^{i\theta_{\gamma l}}}{k_{\gamma}} |\gamma j_{12} l J M\rangle$. En présence d'interaction, l'onde stationnaire de diffusion présente une partie incidente $\frac{e^{-i\theta_{\gamma l}}}{k_{\gamma}} |\gamma j_{12} l J M\rangle$ et une partie diffusée donnée asymptotiquement par :

$$-\frac{e^{i\theta'_{\gamma' l'}}}{k_{\gamma'}^{\frac{1}{2}}} S^J (\gamma j_{12} l; \gamma' j'_{12} l') |\gamma' j'_{12} l' J M\rangle \quad (2.14)$$

où $S^J (\gamma j_{12} l; \gamma' j'_{12} l') |\gamma' j'_{12} l' J M\rangle$ désigne un élément de la matrice S de diffusion. L'onde stationnaire de diffusion $|\Psi^+\rangle$ s'écrit sous la forme suivante :

$$|\Psi^+\rangle = \sum_{JM j_{12} m_{j_{12}} l m_l} \left[\frac{\pi (2l+1)}{k_{\gamma}} \right]^{\frac{1}{2}} i^{l+1} \delta_{m_l 0} \langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | J M \rangle \quad (2.15)$$

$$\langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle \frac{1}{R} \sum_{\gamma' j'_{12} l'} F_{\gamma j_{12} l; \gamma' j'_{12} l'}^J (R) |\gamma' j'_{12} l' J M\rangle$$

où les fonctions radiales $F_{\gamma j_{12} l; \gamma' j'_{12} l'}^J (R)$ ont le comportement asymptotique suivant :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_{\gamma j_{12} l; \gamma' j'_{12} l'}^J (R) = \delta_{\gamma \gamma'} \delta_{j_{12} j'_{12}} \delta_{l l'} e^{-i\theta_{\gamma l}} - \left(\frac{k_{\gamma}}{k_{\gamma'}} \right)^{\frac{1}{2}} S^J (\gamma j_{12} l; \gamma' j'_{12} l') e^{i\theta_{\gamma' l'}} \quad (2.16)$$

La partie diffusée $|\Psi_{dif}\rangle$ de l'onde s'écrit :

$$|\Psi_{dif}\rangle = |\Psi^+\rangle - |\Psi_{inc}\rangle \quad (2.17)$$

Sa forme asymptotique est :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |\Psi_{dif}\rangle = \sum_{\gamma' m_{j'_1} m_{j'_2}} \frac{i}{\sqrt{k_{\gamma} k_{\gamma'}}} \frac{e^{i k_{j'_{12}} R}}{R} q \left(\gamma m_{j_1} m_{j_2}; \gamma' m_{j'_1} m_{j'_2} \left| \hat{R} \right. \right) \left| \gamma' m_{j'_1} m_{j'_2} \right\rangle \quad (2.18)$$

où $q \left(\gamma m_{j_1} m_{j_2}; \gamma' m_{j'_1} m_{j'_2} \left| \hat{R} \right. \right)$ désigne l'amplitude de diffusion donnée par :

$$q \left(\gamma m_{j_1} m_{j_2}; \gamma' m_{j'_1} m_{j'_2} \left| \hat{R} \right. \right) = \sum_{JM l' m_{j'_{12}} m_{j'_2} m'_l m'_l} i^{l-l'} \delta_{m_l 0} [\pi (2l+1)]^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle j_{12} l m_{j_{12}} m_l | J M \rangle \langle j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle$$

$$\langle j'_{12} l' m'_{j'_{12}} m'_l | J M \rangle \langle j'_1 j'_2 m_{j'_1} m_{j'_2} | j'_{12} m_{j'_{12}} \rangle$$

$$T^J (\gamma j_{12} l; \gamma' j'_{12} l') Y_{l' m_{l'}} (\hat{R}) \quad (2.19)$$

$\langle j'_1 j'_2 m_{j'_1} m_{j'_2} | j_{12} m_{j_{12}} \rangle$ étant un coefficient de Clebsch-Gordan.

$T = 1 - S$ désigne la matrice de transition, dont les lignes $\gamma j_{12} l$ représentent une condition initiale et les colonnes $\gamma' j_{12} l'$ les conditions finales.

2.2.2 Sections efficaces

Les sections efficaces pour les processus $\gamma \rightarrow \gamma'$ ($j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2$) sont obtenues en intégrant le carré de l'amplitude de diffusion sur les angles (θ, Φ) , en faisant la somme sur les sous-niveaux Zeeman d'arrivée $m_{j'_1}$ et $m_{j'_2}$ et la somme sur les sous-niveaux Zeeman de départ m_{j_1} et m_{j_2} , soit :

$$\sigma_{\gamma \rightarrow \gamma'} = \frac{1}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) k_\gamma^2} \sum_{m_{j_1} m_{j_2}, m_{j'_1} m_{j'_2}} \left| q(j'_1 j'_2 m_{j'_1} m_{j'_2}; j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} | \hat{R}) \right|^2 d\hat{R} \quad (2.20)$$

Cette formule se réduit à :

$$\sigma_{\gamma \rightarrow \gamma'}^J = \frac{\pi (2J + 1)}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) k_\gamma^2} \sum_{j_{12} l, j'_{12} l'} |T^J(j_{12} l; j'_{12} l')|^2 \quad (2.21)$$

La formule 2.21 donne l'expression des sections efficaces dans le cas général de deux particules de moment angulaire quelconque. Elle s'applique au calcul de l'excitation de structure fine d'un atome par la molécule H_2 . (voir chapitre 4)

Dans le paragraphe suivant, est présenté le cas particulier de l'excitation rotationnelle de molécules $^1\Sigma$ par des atomes 1S .

2.3 Excitation rotationnelle de molécules $^1\Sigma$ par collisions avec les atomes 1S

Le cas le plus simple à traiter est celui de la collision entre un atome C sans structure de symétrie électronique 1S et une molécule diatomique AB à couche fermée de symétrie électronique $^1\Sigma$. Les degrés de liberté de ce système sont définis comme les 3 coordonnées polaires de l'atome C dans un système de coordonnées qui a pour origine le centre de masse M du rotateur rigide AB qui est fixe dans l'espace. Arthurs & Dalgarno (1960) [7] ont établi la théorie dans le référentiel SF.

Système de coordonnées

Dans le repère fixe lié au centre de masse du système, on désigne par $\vec{r} \equiv (r, \theta, \phi)$ le vecteur position de la molécule A-B tel que r est la distance interatomique de la diatomique A-B fixée à sa valeur d'équilibre, θ, ϕ sont les angles polaires du rotateur.

Equations couplées

j étant le moment angulaire de rotation de la molécule AB, la fonction d'onde du di-atome est de la forme $Y_{jm}(\theta, \phi)$, m étant la projection de j sur l'axe z du repère SF.

On a donc :

$$Y_{jm}(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{(2j+1)(j-m)!}{4\pi(j+m)!} \right] P_j^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (m \geq 0) \quad (2.22)$$

et

$$Y_{jm}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{jm}^*(\theta, \phi)$$

où $P_j^m(\cos\theta)$ est un polynome de Legendre [3, 15]. On note cette fonction $|jm\rangle$.

La fonction d'onde du moment angulaire de l'atome est aussi exprimée en fonction des harmoniques sphériques $Y_{lm_l}(\Theta, \Phi)$.

Comme indiqué précédemment, il est important de résoudre le problème de dynamique en utilisant le fait que le moment angulaire total se conserve. Le moment angulaire total J est la somme du moment angulaire j du rotateur rigide et du moment angulaire orbital l . On a donc :

$$J = j + l \quad (2.23)$$

Les fonctions propres de J^2 et J_z sont les suivantes :

$$Y_{jlm_l}(\theta, \phi, \Theta, \Phi) = \sum_{mm_l} \langle jlm_l | JM \rangle Y_{jm}(\theta, \phi) Y_{lm_l}(\Theta, \Phi) \quad (2.24)$$

$\langle jlm_l | JM \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan [3, 15].

Cette fonction d'onde angulaire est notée $|jJM\rangle$.

La fonction d'onde totale, pour des conditions initiales $j\ell$, est développée sur la base des fonctions $|jJM\rangle$ et s'écrit :

$$\Psi_{j\ell}^J(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = \sum_{j'l'} \frac{F_{j\ell, j'l'}^J(R)}{R} |j'l'JM\rangle \quad (2.25)$$

où $F_{j\ell, j'l'}^J(R)$ est la partie radiale de la fonction d'onde totale. $F_{j\ell, j'l'}^J(R)$ ne dépend que de R .

L'équation de Schrödinger est alors la suivante :

$$\hat{H}\Psi_{j\ell}^J(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = E\Psi_{j\ell}^J(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) \quad (2.26)$$

avec

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\nabla_R^2}{2\mu} + \hat{H}_{AB} + V(R, \theta') \\ &= -\frac{\nabla_R^2}{2\mu} + \frac{j^2}{2I} + V(R, \theta')\end{aligned}\quad (2.27)$$

où μ est la masse réduite du système, $\mu = m_A(m_B + m_C)/(m_A + m_B + m_C)$ et $V(R, \theta')$ est le potentiel d'interaction entre la molécule AB et l'atome C. Il faut noter que le potentiel d'interaction entre deux systèmes s'exprime en fonction de coordonnées R et θ' du repère BF.

$V(R, \theta')$ peut être décomposé sous la forme :

$$V(R, \theta') = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos \theta') \quad (2.28)$$

où $P_{\lambda}(\cos \theta')$ est un polynôme de Legendre [3, 15].

∇_R^2 est l'opérateur laplacien et il peut être séparé en une partie radiale et une partie angulaire :

$$-\frac{\nabla_R^2}{2\mu} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{l^2}{2\mu R^2} \quad (2.29)$$

Compte tenu du fait que l'on ne considère que l'excitation rotationnelle de la molécule AB, on a :

$$\hat{H}_{AB} = \hat{H}_{rot} = B\hat{j}^2$$

où $B = 1/2I$ représente la constante de rotation de la molécule. L'opérateur \hat{j}^2 n'agit alors que sur la partie angulaire $|j l J M\rangle$ de la fonction Ψ_{jl}^J :

$$\hat{j}^2 |j l J M\rangle = j(j+1) |j l J M\rangle \quad (2.30)$$

L'équation 2.26 devient :

$$\left[-\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{l^2}{R^2} + 2\mu V(R, \theta') - k_{j'}^2\right] \Psi_{jl}^J(R, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = 0 \quad (2.31)$$

avec

$$\begin{aligned}k_{j'}^2 &= 2\mu [E - B j'(j' + 1)] \\ &= 2\mu [E - E_{j'}]\end{aligned}\quad (2.32)$$

où $E_{j'}$ est l'énergie du niveau j' .

En utilisant les propriétés d'orthonormalité des fonctions $|j l J M\rangle$:

$$\langle j l J M | j' l' J' M' \rangle = \delta_{j j'} \delta_{l l'} \delta_{J J'} \delta_{M M'}$$

et du fait que :

$$l^2 |j l J M\rangle = l(l+1) |j l J M\rangle$$

L'équation 2.31 devient un système d'équations couplées :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{j'}^2 \right] F_{j l, j' l'}^J(R) = 2\mu \sum_{j'' l''} \langle j' l' J M | V(R, \theta') | j'' l'' J M \rangle F_{j l, j'' l''}^J(R) \quad (2.33)$$

2.3.1 Approche "Close-Coupling" (CC)

Cette approche est la méthode de plus exacte pour résoudre les équations couplées.

L'équation 2.33 demande d'évaluer les éléments de matrice du potentiel

$$\langle j' l' J M | V(R, \theta') | j'' l'' J M \rangle.$$

$$\begin{aligned} \langle j' l' J M | V(R, \theta') | j'' l'' J M \rangle &= \int Y_{j' l' J M}^*(\hat{r}, \hat{R}) V(R, \theta') Y_{j'' l'' J M}(\hat{r}, \hat{R}) d\hat{r} d\hat{R} \quad (2.34) \\ &= \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) \int Y_{j' l' J M}^*(\hat{r}, \hat{R}) P_{\lambda}(\cos \theta') Y_{j'' l'' J M}(\hat{r}, \hat{R}) d\hat{r} d\hat{R} \end{aligned}$$

avec $\hat{r} = (\theta, \phi)$ et $\hat{R} = (\Theta, \Phi)$

Mais θ' étant l'angle entre \hat{r} et \hat{R} , on a :

$$P_{\lambda}(\cos \theta') = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{\nu=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda \nu}(\hat{r}) Y_{\lambda \nu}^*(\hat{R}) \quad (2.35)$$

on obtient alors :

$$\langle j' l' J M | V(R, \theta') | j'' l'' J M \rangle = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) f_{\lambda}(j' l', j'' l''; J) \quad (2.36)$$

où $f_{\lambda}(j' l', j'' l''; J)$ sont les coefficients de Percival & Seaton [106] définis ainsi :

$$\begin{aligned} f_{\lambda}(j' l', j'' l''; J) &= (-1)^{j'+j''-J} [(2j'+1)(2j''+1)(2l'+1)(2l''+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.37) \\ &\times \begin{pmatrix} j'' & j' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j' & l' & J \\ l'' & j'' & \lambda \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

Les équations 2.33 se mettent donc sous la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l'(l'+1)}{R^2} + k_{j'}^2 \right] F_{jl,j'l'}^J(R) = 2\mu \sum_{j''l''\lambda} v_\lambda(R) f_\lambda(j'l', j''l''; J) F_{jl,j''l''}^J(R) \quad (2.38)$$

Les solutions $F_{jl,j'l'}^J(R)$ des équations couplées sont soumises aux conditions aux limites suivantes :

$$\lim_{R \rightarrow 0} F_{jl,j'l'}^J(R) = 0 \quad (2.39)$$

et

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_{jl,j'l'}^J(R) = \delta_{jj'} \delta_{ll'} e^{-i(k_j R - \frac{l\pi}{2})} - \left(\frac{k_j}{k_{j'}} \right) S^J(jl, j'l') e^{i(k_{j'} R - \frac{l'\pi}{2})} \quad (2.40)$$

La matrice $S^J(jl, j'l')$ est diagonale en J et indépendante de M .

La matrice $T^J(jl, j'l')$ est reliée à la matrice $S^J(jl, j'l')$ par :

$$T^J(jl, j'l') = \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S^J(jl, j'l') \quad (2.41)$$

La section efficace totale de la transition ($j \rightarrow j'$) s'exprime ainsi :

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{\pi}{k_j^2} \sum_J (2J+1) P^J(j \rightarrow j') \quad (2.42)$$

où $P^J(j \rightarrow j')$ est la fonction d'opacité définie comme :

$$P^J(j \rightarrow j') = \frac{1}{2j+1} \sum_l \sum_{l'} |T^J(jl, j'l')|^2 \quad (2.43)$$

Cette théorie s'applique aux collisions d'excitation de CD^+ par l'atome d'hélium (voir chapitre 5).

En moyennant les sections efficaces sur une distribution maxwellienne des vitesses à la température T , on obtient les constantes de vitesse $k_{j \rightarrow j'}(T)$ (souvent appelées taux de collision) :

$$k_{j \rightarrow j'}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu k_B^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \sigma(j \rightarrow j') E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c \quad (2.44)$$

Ce coefficient $k_{j \rightarrow j'}(T)$, multiplié par la densité du niveau initial j représente le taux de collision. Ce taux entre en compétition avec les coefficients d'Einstein dans

les équations d'équilibre des populations des niveaux de l'espèce considérée. On peut définir une densité critique n_j^* d'atome dhélium :

$$n_j^* = \frac{\sum_{j' < j} A_{j \rightarrow j'}}{\sum_{j' < j} k_{j \rightarrow j'}} \quad (2.45)$$

Si la densité du milieu est de l'ordre de grandeur de la densité critique, l'Equilibre Thermodynamique Local n'est pas totalement réalisé et les taux de collision sont nécessaires.

Chapitre 3

Formalisme réactif des collisions atome-diatome

3.1 Introduction

Les collisions réactives, élastiques, inélastiques sont habituellement caractérisées par la connaissance de données dynamiques relatives au processus élémentaire de collision telles que la section efficace ou la probabilité d'obtenir un état final du système en partant d'un état initial donné. Ces données permettent ensuite d'obtenir les quantités macroscopiques mesurées comme la constante de vitesse que nous verrons plus loin. Les méthodes décrites dans les chapitres précédents nous ont permis d'obtenir l'énergie électronique du système triatomique pour une configuration donnée des noyaux dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. La connaissance de cette énergie d'interaction électroniques pour un grand nombre de configurations des noyaux constitue la surface d'énergie potentielle (SEP) du système. Nous devons maintenant résoudre l'équation de Schrödinger décrivant la dynamique des noyaux sous l'action d'un potentiel d'interaction constitué par la SEP du système. La collision de l'atome A avec le diatome BC peut être purement inélastique ou alimenter les canaux réactifs $AB + C$ ou $AC + B$. On devra donc utiliser un système de coordonnées permettant de décrire tous les canaux accessibles. Ces coordonnées appelées hypersphériques permettant de décrire tous les canaux sont obtenues à partir des coordonnées de Jacobi de chacun des trois canaux $A + BC$, $AB + C$ et $AC + B$. Elles ont été développées dans les années 70 dans le cadre de l'approche indépendante du temps de la dynamique des collisions réactives à trois atomes. Ce chapitre n'a pas pour but de faire un compte rendu exhaustif de toutes les méthodes développées depuis cette époque mais de rendre compte des spécificités de la méthode développée par David Manalopoulos et codée par lui dans le programme ABC. Cette méthode se distingue des autres par l'utilisation d'une seule

base calculée une seule fois et constituée par les états diatomiques des trois canaux au lieu du calcul d'une base adiabatique par secteur tout au long de la propagation. Ce choix qui permet de ramener le traitement du problème réactif à celui d'une « collision inélastique » calculée dans cette base accélère considérablement les calculs. La limitation du nombre de valeurs de la projection du moment angulaire total suivant l'axe z constitue la deuxième approximation importante de cette méthode. Enfin l'utilisation de seulement deux jeux de coordonnées : les coordonnées de Jacobi pondérées par les masses et les coordonnées de Fock Delves est une simplification supplémentaire de cette méthode. Tous ces aspects seront présentés et commentés dans ce chapitre qui traduit assez fidèlement des notes non encore publiées que Timur Tscherboul a eu la gentillesse de nous communiquer.

3.2 Dynamique en coordonnées de Jacobi

3.2.1 Système de coordonnées

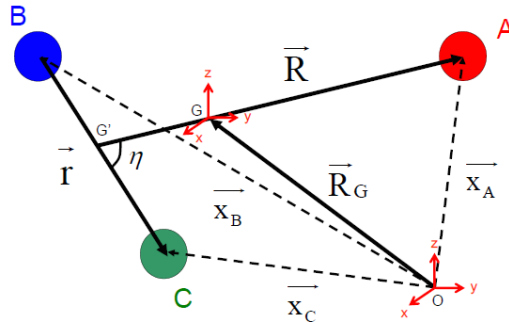


FIGURE 3.1 – Coordonnées de Jacobi pour une réaction triatomique $A+BC \rightarrow AB+C$

Les coordonnées de Jacobi [95] décrivant la collision entre l'atome A et la molécule BC sont le vecteur \vec{R}_{A-BC} de norme \bar{R}_{A-BC} reliant A au centre de masse de BC , le vecteur \vec{r}_{BC} de norme \bar{r}_{BC} reliant les atomes B et C et l'angle γ entre ces deux vecteurs : $\cos(\gamma) = \frac{\vec{R}_{A-BC} \cdot \vec{r}_{BC}}{|\vec{R}_{A-BC}| |\vec{r}_{BC}|}$

Ces coordonnées sont donc respectivement associées au mouvement translationnel relatif de A par rapport à BC ainsi qu'au mouvements vibrationnel et rotationnel du diatome BC . Soit m_A , m_B et m_C les trois masses des atomes A, B, C et soient $\vec{x}_A, \vec{x}_B, \vec{x}_C$ les vecteurs positions de ces trois atomes par rapport à l'origine O d'un référentiel fixe arbitraire $Oxyz$ du laboratoire. Les coordonnées du centre de masse G' du diatome BC dans le repère du laboratoire sont définies par : $\vec{R}_{G'} = \frac{m_B \vec{x}_B + m_C \vec{x}_C}{m_B + m_C}$ tandis que le vecteur BC est noté : $\vec{r}_{BC} = \vec{x}_C - \vec{x}_B$

On note $M' = m_B + m_C$ la masse du diatome BC et $\mu = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}$ sa masse réduite.

Le centre de masse du système des trois particules de masse M est repéré par le vecteur $\vec{R}_G = \frac{m_A \vec{x}_A + m_B \vec{x}_B + m_C \vec{x}_C}{m_A + m_B + m_C}$ auquel est affectée la masse $M = m_A + m_B + m_C$ tandis qu'au centre de masse de l'atome A et du diatome BC sont affectés la masse relative $\mu_{A-BC} = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$ et le vecteur \vec{R}_{A-BC} repérant leur position relative

$$\vec{R}_{A-BC} = \vec{x}_A - \vec{R} = \vec{x}_A - \frac{m_B \vec{x}_B + m_C \vec{x}_C}{m_B + m_C}$$

Après élimination du mouvement du centre de masse du système on obtient pour le hamiltonien de la collision $A + BC$ en coordonnées de Jacobi l'expression :

$$H = \frac{-1}{2\mu_{A-BC} \bar{R}_{A-BC}} \frac{\partial^2}{\partial \bar{R}_{A-BC}^2} \bar{R}_A - \frac{1}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}_{BC}^2} \bar{r}_{BC} + \frac{L_{A-BC}^2}{2\mu_{A-BC} \bar{R}_{A-BC}} + \frac{J_{BC}^2}{2\mu_{BC} \bar{r}_{BC}^2} + V(\vec{R}_{A-BC}, \vec{r}_{BC}, \gamma)$$

3.2.2 Hamiltonien en coordonnées de Jacobi pondérées par les masses

Nous restons dans le référentiel fixe du laboratoire et généralisons la définition des coordonnées de Jacobi aux trois arrangements différents $A + BC$ ($\alpha = 1$), $AB + C$ ($\alpha = 2$) et $AC + B$ ($\alpha = 3$). Dans un arrangement donné, (\vec{R}_α , \vec{r}_α et γ_α) désignent respectivement le vecteur relatif atome diatome, celui associé au diatome et l'angle formé par ces deux vecteurs. Le hamiltonien généralisé s'écrit :

$$H = \frac{-1}{2\mu_\alpha \bar{R}_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial \bar{R}_\alpha^2} \bar{R}_\alpha - \frac{1}{2m_\alpha \bar{r}_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}_\alpha^2} \bar{r}_\alpha + \frac{L_z^2}{2\mu_\alpha \bar{R}_\alpha^2} + \frac{J_\alpha^2}{2\mu_\alpha \bar{r}_\alpha^2} + V(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_\alpha, \gamma_\alpha) \quad (3.1)$$

avec

$$\cos(\gamma_\alpha) = \frac{\vec{R}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha}{|\vec{R}_\alpha| |\vec{r}_\alpha|} \quad (3.2)$$

L'équation 3.1 contient les deux masses réduites différentes (μ_α , m_α) dont l'expression était donnée dans le paragraphe précédent pour l'arrangement $\alpha=1$ associé au canal $A + BC$: $m_{\alpha=1} = \mu_{BC}$, $\mu_{\alpha=1} = \mu_{A-BC}$. Il est toutefois possible de traiter de façon équivalente et indépendante du canal les parties radiales $\frac{\partial^2}{\partial \bar{R}_\alpha^2}$ et $\frac{\partial^2}{\partial \bar{r}_\alpha^2}$ de l'opérateur cinétique, en effectuant le changement de variable suivant :

$$\begin{cases} r_\alpha = d_\alpha^{-1} \bar{r}_\alpha \\ R_\alpha = d_\alpha \bar{R}_\alpha \end{cases}$$

où l'expression de d_α est donnée par :

$$d_\alpha = \left[\frac{m_\alpha}{\mu} \left(1 - \frac{m_\alpha}{m_A + m_B + m_C} \right) \right]$$

et où μ est la masse réduite du système à trois corps.

$$\mu = \left(\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On peut alors réécrire le hamiltonien généralisé 3.1 sous la forme suivante :

$$H = \frac{-1}{2\mu} \left(\frac{-1}{\bar{R}_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial \bar{R}_\alpha^2} \bar{R}_\alpha - \frac{1}{r_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}_\alpha^2} \bar{r}_\alpha \right) + \frac{L_z^2}{2\mu_\alpha \bar{R}_\alpha^2} + \frac{J_\alpha^2}{2\mu_\alpha \bar{r}_\alpha^2} + V(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_\alpha, \gamma_\alpha) \quad (3.3)$$

3.2.3 Rotation cinématique

On peut montrer que les coordonnées de Jacobi pondérées par les masses de chacun des arrangements sont reliés par une simple matrice de rotation cinématique [124]

$$- \begin{pmatrix} R_\beta \\ r_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\Theta_{\alpha\beta}) I_3 & \sin(\Theta_{\alpha\beta}) I_3 \\ -\sin(\Theta_{\alpha\beta}) I_3 & \cos(\Theta_{\alpha\beta}) I_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_\alpha \\ r_\alpha \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

où l'angle $\Theta_{\alpha\alpha'}$ entre deux arrangements est donné par :

$$\sin(\Theta_{\alpha\beta}) = \frac{1}{d_\alpha d_\beta} \quad (3.5)$$

et où I_3 est la matrice identité à trois dimensions. Cette transformation 3.4 est donc une rotation dans un espace à six dimensions appelée rotation cinématique [123]. La présence d'une signe (-) dans la partie gauche est due aux choix de définition d'un angle aigu pour l'angle cinématique ou d'inclinaison $\Theta_{\alpha\beta}$. Chacun des arrangements reste malgré tout décrit par des coordonnées différentes. Nous allons maintenant voir qu'il est possible de définir des coordonnées hypersphériques uniques qui permettent de décrire les trois arrangements.

3.3 Dynamique en coordonnées de Delves-Fock

3.3.1 Système de coordonnées hypersphériques de Fock-Delves

Les coordonnées hypersphériques de Fock-Delves [29] (FD) pour un arrangement α sont liées aux coordonnées de Jacobi généralisées par les relations suivantes :

$$\rho = (R_\alpha^2 + r_\alpha^2)^{\frac{1}{2}} \text{ et } \theta_\alpha = \arctan\left(\frac{r_\alpha}{R_\alpha}\right) \text{ soit :}$$

$$R_\alpha = \rho \cos \theta_\alpha \quad (3.6)$$

$$r_\alpha = \rho \sin \theta_\alpha \quad (3.7)$$

où le rayon $\rho \in [0; +\infty]$ est appelé rayon hypersphérique ou hyper rayon et où l'angle θ_α varie entre 0 et $\pi/2$. La troisième coordonnée γ_α est l'angle de Jacobi défini précédemment par l'équation 3.2. La tranformation définie par les équations 3.6 et 3.7 est unitaire et les coordonnées hypersphériques de Fock-Delves $(\rho, \theta_\alpha, \gamma_\alpha)$ couvrent donc tout l'espace décrit précédemment par les coordonnées de Jacobi du canal α .

Comme une transformation unitaire conserve la norme, l'hyper rayon $\rho = \sqrt{R_\alpha^2 + r_\alpha^2}$ ne dépend pas de l'arrangement α . Il définit donc une coordonnée radiale commune aux trois arrangements dont le carré est proportionnel à l'aire du triangle ABC. Il caractérise donc la taille du système des trois particules en interaction. L'angle θ_α décrit l'arrangement α tandis que l'angle γ_α décrit la forme du triangle formé par les trois atomes dans un arrangement donné. Pour obtenir la transformation qui relie les jeux de coordonnées hypersphériques des trois arrangements on utilise la définition précédente des rotations cinématiques et on écrit la transformation 3.4 sous la forme :

$$\begin{aligned} -R_\beta &= \cos(\Theta_{\alpha\beta})R_\alpha + \sin(\Theta_{\alpha\beta})r_\alpha \\ -r_\beta &= -\sin(\Theta_{\alpha\beta})R_\alpha + \cos(\Theta_{\alpha\beta})r_\alpha \end{aligned}$$

On multiplie la première équation par $-R_\beta$ et la seconde par $-r_\beta$ et on obtient pour les carrés des modules des vecteurs de Jacobi de l'arrangement β :

$$\begin{aligned} R_\beta^2 &= \cos^2(\Theta_{\alpha\beta})R_\alpha^2 + \sin^2(\Theta_{\alpha\beta})r_\alpha^2 + \sin(2\Theta_{\alpha\beta})R_\alpha r_\alpha \cos \gamma_\alpha \\ r_\beta^2 &= \sin^2(\Theta_{\alpha\beta})R_\alpha^2 + \cos^2(\Theta_{\alpha\beta})r_\alpha^2 - \sin(2\Theta_{\alpha\beta})R_\alpha r_\alpha \cos \gamma_\alpha \end{aligned}$$

On obtient donc pour l'angle de Delves hypersphérique $\theta_\beta = \arctg\left(\frac{r_\beta}{R_\beta}\right)$

$$\text{tg}(\theta_\beta) = \left[\frac{\sin^2(\Theta_{\alpha\beta}) + \cos^2(\Theta_{\alpha\beta})\text{tg}^2(\theta_\alpha) - \sin(2\Theta_{\alpha\beta})\text{tg}(\theta_\alpha)\cos\gamma_\alpha}{\cos^2(\Theta_{\alpha\beta}) + \sin^2(\Theta_{\alpha\beta})\text{tg}^2(\theta_\alpha) + \sin(2\Theta_{\alpha\beta})\text{tg}(\theta_\alpha)\cos\gamma_\alpha} \right]^{\frac{1}{2}}$$

de la même façon l'angle γ_β peut être obtenu en multipliant entre elles ces équations

$$\cos(\gamma_\beta) = \left[\frac{R_\alpha r_\alpha \cos \gamma_\alpha \cos 2\Theta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \sin(2\Theta_{\alpha\beta}) [R_\alpha^2 - r_\alpha^2]}{R_\beta r_\beta} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Ces deux équations indépendantes de ρ relient les angles θ_α et γ_α de deux arrangements différents. Pour achever le changement de coordonnées de deux arrangements on doit déterminer l'angle $\omega_{\alpha\alpha'}$ entre les axes body fixed R_α et R_β . Pour ce faire, on multiplie l'équation par R_α et on obtient :

$$\cos[\omega_{\alpha\alpha'}] = \frac{\cos(\Theta_{\alpha\alpha'}) + \sin(\Theta_{\alpha\alpha'}) \tan \theta_\alpha \cos \gamma_\alpha}{(\cos^2(\Theta_{\alpha\alpha'}) + \sin^2(\Theta_{\alpha\alpha'}) \tan^2 \theta_\alpha + \sin(2\Theta_{\alpha\alpha'}) \tan \theta_\alpha \cos \gamma_\alpha)^{1/2}} \quad (3.8)$$

3.3.2 Hamiltonien, équations couplées et fonctions de base

On utilise la définition des coordonnées de Delves-Fock en fonction des coordonnées de Jacobi pondérées par les masses ainsi que l'expression du Hamiltonien dans ce dernier jeux de coordonnées [103] pour obtenir l'expression suivante :

$$H = \frac{-1}{2\mu\rho^5} \frac{\partial^2}{\partial\rho^2} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{L_\alpha^2}{2\mu_\alpha\rho^2 \cos^2 \theta_\alpha} + H_\alpha^{mol} + V(\rho, \theta_\alpha, \gamma_\alpha) - V_\alpha(r_\alpha) \quad (3.9)$$

où H_α^{mol} est l'hamiltonien qui décrit la molécule diatomique dans l'arrangement α .

$$H_\alpha^{mol}(r_\alpha) = \frac{1}{2\mu\rho^2} \left(-\frac{1}{\sin^2 2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta_\alpha} \sin^2 2\theta_\alpha \frac{\partial}{\partial\theta_\alpha} + \frac{j_\alpha^2}{\sin^2 \theta_\alpha} \right) + V_\alpha(r_\alpha) \quad (3.10)$$

Dans ces expressions il apparaît que le hamiltonien en coordonnées de Delves-Fock ne dépend du canal α que par les opérateurs de moment angulaire L_α et j_α ainsi que par le hamiltonien diatomique $H_\alpha^{mol}(r_\alpha)$. On résout l'équation de Schrödinger dans le secteur $\left[\rho - \frac{\Delta\rho}{2}, \rho + \frac{\Delta\rho}{2}\right]$, 3.9 en exprimant Ψ dans la base adiabatique de ce secteur de la manière suivante :

$$\Psi = \rho^{-5/2} \sum_i F_i(\rho) \phi_i(\omega; \rho) \quad (3.11)$$

Les fonctions $\phi_i(\omega; \rho)$ dépendent des cinq hyperangles ω et forment une base orthonormée pour une valeur fixe de ρ .

$$\langle \phi_i(\omega; \rho) | \phi_{i'}(\omega; \rho) \rangle_\omega = \delta_{ii'} \quad (3.12)$$

où l'intégration est effectuée sur les cinq variables angulaires. Les fonctions $\phi_i(\omega; \rho)$ calculées dans deux secteurs différents ne sont en revanche pas orthogonales. On fait toutefois l'hypothèse que l'orthogonalité des fonctions de secteurs est valable dans tout l'intervalle $\left[\rho - \frac{\Delta\rho}{2}, \rho + \frac{\Delta\rho}{2}\right]$, pour des $\Delta\rho$ suffisamment petits. La fonction hyperradiale $F_i(\rho)$ peut être obtenue en substituant l'équation 3.11 en multipliant par $\phi_i^*(\omega; \rho)$ l'équation de Schrödinger et en intégrant les cinq angles hypersphériques w .

La dérivée première en ρ de la partie hyperradiale T_ρ de l'opérateur d'énergie cinétique apparaissant dans l'équation 3.11 peut être simplifiée en notant que.

$$\rho^{5/2} T_\rho \rho^{-5/2} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{15}{8\mu\rho^2} \quad (3.13)$$

L'équation de secteur à résoudre s'écrit donc :

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{15}{4\rho^2} + 2\mu E \right] F_i(\rho) = 2\mu \sum_{i'} \langle \phi_i(\omega; \rho) | H(\rho) | \phi_{i'}(\omega; \rho) \rangle F_{i'}(\rho) \quad (3.14)$$

Le hamiltonien $H(\rho)$ appelé « hamiltonien de surface » dépend seulement des variables $\rho, \theta_\alpha, \gamma_\alpha$. Il est obtenu par soustraction de la partie cinétique hypersphérique à l'hamiltonien 3.9.

$$H(\rho) = \frac{L_\alpha^2}{2\mu_\alpha \rho^2 \cos^2 \theta_\alpha} + H_\alpha^{mol}(r_\alpha) + V(\rho, \theta_\alpha, \gamma_\alpha) - V_\alpha(r_\alpha) \quad (3.15)$$

Pour résoudre le système d'équations couplées il faut choisir une base de fonctions angulaires. Elles sont choisies ici comme étant les états propres de l'hamiltonien de surface :

$$H(\rho) \Phi_i(\omega; \rho) = \epsilon_i(\rho) \Phi_i(\omega; \rho) \quad (3.16)$$

où les valeurs propres de l'hamiltonien de surface $\epsilon_i(\rho)$ sont appelées « adiabats ». Ce choix de fonctions angulaires n'est pas unique. On peut aussi choisir des

fonctions propres d'une partie seulement du hamiltonien de surface et tenir compte des termes restant au cours de la propagation. Toutefois ce choix conduit à la forme la plus simple de l'équation de Schrödinger pour la fonction hyperradiale de secteur dans l'intervalle $\left[\rho - \frac{\Delta\rho}{2}, \rho + \frac{\Delta\rho}{2}\right]$:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{15}{4\rho^2} + 2\mu(E - \epsilon_i(\rho)) \right] F_i(\rho) = 0 \quad (3.17)$$

où les $\epsilon_i(\rho)$ sont les valeurs propres adiabatiques déterminées par l'équation 3.16. En passant d'un secteur à un autre la fonction d'onde devra ensuite subir la transformation matricielle $O_{ii'}$ qui transforme la base diagonale de l'intervalle $k - 1$ en celle de l'intervalle k .

$$O_{ii'}(\rho_{k-1}, \rho_k) = \langle \Phi_i(\omega; \rho_{k-1}) | \Phi_{i'}(\omega; \rho_k) \rangle \quad (3.18)$$

Les étapes d'un calcul de dynamique réactive en coordonnées de Fock-Delves sont donc :

- i) Calcul des valeurs propres et fonctions propres du hamiltonien de surface de l'intervalle k .
- ii) Les fonctions hyperradiales sont propagées d'un intervalle à l'autre jusqu'à la région asymptotique
- iii) on applique les conditions asymptotiques pour une grande valeur de ρ et on extrait la matrice S .

3.3.3 Calcul des fonctions adiabatiques par secteur

On recherche les fonctions propres du hamiltonien de surface en écrivant les fonctions $\Phi_i(\omega; \rho)$ comme suit :

$$\Phi_i(\omega; \rho) = \sum_n C_{n_i}(\rho) |\zeta_n\rangle \quad (3.19)$$

où $|\zeta_n\rangle$ est une base orthogonale des cinq hypervariables. Ce développement est ensuite introduit dans l'équation de Schrödinger 3.16 :

$$\sum_{n'} [\langle \zeta_n | H(\rho) | \zeta_{n'} \rangle - \epsilon_i(\rho) \delta_{nn'}] C_{n'_i}(\rho) = 0 \quad (3.20)$$

dont la résolution fournit les valeurs propres $\epsilon_i(\rho)$ et les fonctions propres $C_{n'_i}(\rho)$. Le choix des fonctions $|\zeta_n\rangle$ varie selon le choix de jeux de coordonnées hypersphériques. Pour l'approche choisie dans le programme ABC il s'agit de fonctions body fixed de parité définie par l'expression suivante 3.21 :

$$\begin{aligned}
|JMK\alpha v j \eta\rangle &= \frac{1}{[2(1 + \delta_{K0})]^{1/2}} \chi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho) |jK\rangle \\
&\times (|JMK\rangle + \eta(-1)^{J+K} |JM - K\rangle)
\end{aligned} \tag{3.21}$$

où les $|JMK\rangle = [(2J + 1) / 8\pi^2]^{1/2} D^{JMK*}(\Omega)$, sont des fonctions toupie symétrique qui résultent du changement de référentiel BF-SF. J est le moment angulaire total et M et K sont ses projections dans les référentiels SF et BF et η est la parité du système.

Les fonctions $|jK\rangle$ sont les habituels polynomes de legendre décrivant la rotation du diatome dans le référentiel BF de l'arrangement α $|jK\rangle = P_j^K(\gamma_\alpha) = \sqrt{2\pi} Y_{jK}(\gamma_\alpha, 0)$, où Y_{jK} est une harmonique sphérique de l'angle de Jacobi γ_α .

Les axes BF sont déterminés dans chaque arrangement en prenant l'axe z suivant le vecteur intermoléculaire tandis que l'axe y est choisi perpendiculaire au plan des trois atomes. Ce dernier choix garantit que l'axe y BF est commun aux trois arrangements. On utilise par la suite la convention de Condon-Shortly $P_j^{-K}(\gamma_\alpha) = (-)^K P_j^K(\gamma_\alpha)$ et on obtient la forme suivante de l'équation 3.21 :

$$\begin{aligned}
|JMK\alpha v j \eta\rangle &= \chi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho) |JMjK\eta\rangle \\
&= \frac{1}{[2(1 + \delta_{K0})]^{1/2}} \chi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho) \\
&\times (|JMK\rangle |jK\rangle + \eta(-1)^J |JM - K\rangle |j - K\rangle)
\end{aligned} \tag{3.22}$$

Ce choix conduit à l'équation suivante pour les fonctions « vibrationnelles » $\chi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho)$:

$$\left[\frac{1}{2\mu\rho^2} - \frac{1}{\sin^2 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta_\alpha} \sin^2 2\theta_\alpha \frac{\partial}{\partial \theta_\alpha} + \frac{j(j+1)}{2\mu\rho^2 \sin^2 2\theta_\alpha} + V(r_\alpha) \right] \chi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho) = \varepsilon_{\alpha v j}(\rho) \chi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho) \tag{3.23}$$

où $\chi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho)$ et $\varepsilon_{\alpha v j}(\rho)$ dépendent paramétriquement de ρ . Il est en pratique plus agréable de calculer les fonctions $\phi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho) = \frac{2}{\sin 2\theta_\alpha} \chi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho)$.

Ces fonctions sont déterminées par les caractéristiques spécifiques des potentiels de chaque arrangement $V(r_\alpha) = V(\rho \sin \theta_\alpha)$ mais il est toutefois possible de préciser quelques caractéristiques générales de leur dépendance en θ_α . Un potentiel diatomique typique a un minimum obtenu pour $\theta_\alpha^{min} = \arcsin\left(\frac{r_\alpha^{min}}{\rho}\right)$ où r_α^{min} est la distance d'équilibre de la molécule diatomique de l'arrangement α . Cela signifie que la région du minimum du potentiel se déplace vers des valeurs plus petites de θ_α quand ρ augmente. En conséquence la région angulaire dans laquelle les fonctions $\chi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho)$ sont non nulles se réduit quand ρ augmente et se déplace vers des valeurs plus petites de θ_α . D'autre part la limite de l'équation xx quand θ_α diminue s'écrit :

$$\lim_{\theta_\alpha \rightarrow 0} \theta_\beta (\theta_\alpha) = \Theta_{\alpha\beta}$$

Cette expression démontre que le recouvrement entre les fonctions des différents arrangements est nul pour les grandes valeurs de ρ . En conséquence la condition d'orthogonalité des fonctions de vibration s'écrit :

$$\langle \chi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) | \chi_{\alpha'v'j'}(\theta_{\alpha'}; \rho) \rangle = \frac{1}{4} \int_0^{\pi/2} \sin^2 2\theta_\alpha \chi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) \chi_{\alpha'v'j'}(\theta_{\alpha'}; \rho) d\theta_\alpha$$

$$\stackrel{\rho \rightarrow \infty}{=} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{vv'} \quad (3.24)$$

ou de façon équivalente :

$$\langle \phi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) | \phi_{\alpha'v'j'}(\theta_{\alpha'}; \rho) \rangle = \frac{1}{4} \int_0^{\pi/2} \phi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) \phi_{\alpha'v'j'}(\theta_{\alpha'}; \rho) d\theta_\alpha$$

$$\stackrel{\rho \rightarrow \infty}{=} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{vv'} \quad (3.25)$$

où le facteur $\frac{1}{4} \sin^2 2\theta_\alpha$ est le Jacobien en coordonnées de Delves-Fock.

En utilisant cette relation ainsi que l'orthogonalité des polynômes de Legendre et les fonctions de Wigner, on montre que la base des fonction primitives BF forment une base orthogonale de chaque arrangement α :

$$\langle JMK\alpha\nu j\eta | JMK'\alpha'v'j'\eta' \rangle = \delta_{\eta\eta'} \delta_{KK'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{vv'} \quad (3.26)$$

En revanche les fonctions de deux arrangements différents sont définies par rapport à des systèmes de coordonnées différents et ne sont pas orthogonales. Leur matrice de recouvrement est définie de la façon suivante :

$$O_{\alpha\nu jK, \alpha'v'j'K'}^{J\eta}(\rho) = \langle JMK\alpha\nu j\eta | H(\rho) | JMK'\alpha'v'j'\eta' \rangle \quad (3.27)$$

On doit donc orthogonaliser les bases des différents arrangements pour pouvoir les utiliser dans le développement des fonctions adiabatiques par secteur. Ces nouvelles fonctions orthogonales s'écrivent :

$$|\zeta_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{\lambda_n}} \sum_{\alpha, v, j, K} X_{\alpha\nu jK, n}^{J\eta} |JMK\alpha\nu j\eta\rangle$$

où λ_n et $X_{\alpha\nu jK, n}^{J\eta}$ sont les valeurs propres et vecteurs propres de la matrice de recouvrement symétrique inter canaux :

$$X^T O X = \Lambda$$

On note qu'en dehors de la région d'interaction pour $\rho > \rho_0$ la matrice de recouvrement inter canaux devient la matrice identité et les fonctions primitives deviennent orthogonales ou en d'autres termes :

$$\begin{aligned} |\zeta_n\rangle \\ \rho \rightarrow \infty \end{aligned} \rightarrow |JMK\alpha\nu j\rangle$$

La valeur typique de ρ_0 est inférieure à 7 Bohr pour les réactions F+ H₂ ou Li+HF. Le processus d'orthogonalisation est donc mis en place seulement pour la région $\rho < \rho_0$. Pour les petites valeurs de ρ les recouvrements inter canaux sont importants. Beaucoup des valeurs propres de la matrice de recouvrement sont nulles et les vecteurs propres correspondant doivent être supprimés car ils sont associés à des dépendances linéaires des bases de canaux différents. En pratique, on supprime les vecteurs propres correspondant à des valeurs propres inférieures à un seuil ϵ . On obtient une matrice de dimension $N_p \times N_0$ contenant les vecteurs linéairement indépendants $X_{\alpha\nu jK,n}^{J\eta}$ où N_p est le nombre de fonctions primitives et $N_0 \leq N_p$ le nombre de fonctions orthogonales qui satisfont $\lambda_n > \epsilon$. Toutes les valeurs propres λ_n devraient être positives d'après l'inégalité de Schwartz. Ce critère est utilisé pour tester les valeurs numériques des éléments de la matrice de recouvrement. Les éléments de matrice du hamiltonien de surface peuvent ensuite être obtenus directement sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle \zeta_n | H(\rho) | \zeta_{n'} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\lambda_n \lambda_{n'}}} \sum_{\alpha, \nu, j, K} \sum_{\alpha', \nu', j', K'} X_{\alpha\nu jK,n}^{J\eta} X_{\alpha'\nu'j'K',n'}^{J\eta} \\ &\times \langle JMK\alpha\nu j\eta | H(\rho) | JMK'\alpha'\nu'j'\eta \rangle \end{aligned}$$

On obtient pour la matrice de recouvrement entre deux secteurs successifs :

$$\langle \Phi_i(\omega; \rho_{k-1}) | \Phi_i(\omega; \rho_k) \rangle = \sum_n \sum_{n'} C_{ni}(\rho_{k-1}) C_{n'i'}(\rho_k) \langle \zeta_n(\rho_{k-1}) | \zeta_{n'}(\rho_k) \rangle$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i(\omega \rho_{k-1}) | \Phi_i(\omega \rho_k) \rangle &= \sum_n \sum_{n'} C_{ni}(\rho_{k-1}) C_{n'i'}(\rho_k) \frac{1}{\sqrt{\lambda_n \lambda_{n'}}} \sum_{\alpha, \nu, j, K} \sum_{\alpha', \nu', j', K'} \\ &\times X_{\alpha\nu jK,n}^{J\eta} X_{\alpha'\nu'j'K',n'}^{J\eta} \langle JMK\alpha\nu j\eta(\rho_{k-1}) | JMK'\alpha'\nu'j'\eta(\rho_k) \rangle \end{aligned} \quad (3.28)$$

Ces deux dernières équations peuvent être écrites sous forme matricielle :

$$H = \tilde{X}^T H^p \tilde{X}$$

$$\text{avec } H^p = \langle JMK\alpha\nu j\eta | H(\rho) | JMK'\alpha'\nu'j'\eta \rangle$$

$$\text{et } \tilde{X}_{\alpha\nu jK,n} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_n}} X_{\alpha\nu jK,n}$$

la matrice H est donc de dimension N_0 qui peut varier d'un intervalle à l'autre et dépend de ϵ . La matrice de transformation entre deux secteurs $W(\rho_{k-1}, \rho_k)$ s'écrit :

$$W(\rho_{k-1}, \rho_k) = C^T \tilde{X}^T(\rho_{k-1}) O^p(\rho_{k-1}, \rho_k) \tilde{X}(\rho_k) C(\rho_k)$$

où la matrice C est obtenue comme la solution du système :

$$C^T H C = E$$

et E est la matrice diagonale des énergies adiabatiques $\epsilon_i(\rho)$.

$$W(\rho_{k1}, \rho_k) = CT(\rho_{k1})X^{\sim}T(\rho_{k1})Op(\rho_{k1}, \rho_k)X^{\sim}(\rho_k)C(\rho_k)$$

Dans l'expression de W les matrices ont les dimensions suivantes :

$$N_0(\rho_{k-1}) \times N_0(\rho_{k-1}), N_0(\rho_{k-1}) \times N_p, N_p \times N_p, N_p \times N_0(\rho_k), N_0(\rho_k) \times N_0(\rho_k)$$

N_p peut être choisie indépendamment de ρ .

3.3.4 Eléments de matrice dans la base primitive

Elements de matrices de recouvrement et du potentiel d'interaction

Les fonctions de base dans le référentiel mobile (*BF "Body – Fixed"*) dépendent des coordonnées angulaires θ_α et γ_α qui sont les variables d'intégration. Pour évaluer le couplage entre les fonctions de base des différents arrangements il est nécessaire de transformer les grilles d'intégration d'un arrangement à l'autre. La transformation des coordonnées est effectuée en deux étapes. Tout d'abord les fonctions sont évaluées en utilisant le même axe de quantification perpendiculaire au plan moléculaire. Les coordonnées d'un arrangement à l'autre sont reliés par une rotation autour de cet axe y BF commun.

$$|JMK_\alpha\rangle = \sum_{K_{\alpha'}} D_{K_\alpha K_{\alpha'}}^{J*}(0, \omega_{\alpha\alpha'}, 0) |JMK_{\alpha'}\rangle \quad (3.29)$$

où K_α et $K_{\alpha'}$ correspondent respectivement aux projections du moment angulaire total suivant les vecteurs de Jacobi R_α et $R_{\alpha'}$ des arrangements α et α' .

la matrice de transformation est donc simplement :

$$\langle JMK_\alpha | JMK_{\alpha'} \rangle = d_{K_\alpha K_{\alpha'}}^J(\omega_{\alpha\alpha'}) \quad (3.30)$$

Soient les fonctions toupie symétrique de parité donnée :

$$|JMK\eta\rangle = \frac{1}{[2(1+\delta_{K0})]^{1/2}} (|JMK\rangle + \eta(-)^{J+K} |JM-K\rangle) \quad (3.31)$$

Leurs intégrales de recouvrement s'écrivent :

$$\langle JMK_\alpha\eta | JMK_{\alpha'}\eta' \rangle = \delta_{\eta\eta'} d_{K_\alpha K_{\alpha'}}^J(\omega_{\alpha\alpha'}) \quad (3.32)$$

On introduit de la même façon des fonctions de Wigner de parité définie

$$d_{K_\alpha K_{\alpha'}}^{J\eta}(\omega_{\alpha\alpha'}) = \frac{1}{[(1+\delta_{K0})(1+\delta_{K'0})]^{1/2}} \left(d_{K_\alpha K_{\alpha'}}^J(\omega_{\alpha\alpha'}) + \eta(-)^{J+K} d_{-K_\alpha K_{\alpha'}}^J(\omega_{\alpha\alpha'}) \right)$$

la matrice de recouvrement entre les fonctions de deux arrangements s'exprime en fonction de l'angle $\omega_{\alpha\alpha'}$ par :

$$\begin{aligned}
\langle JMK\alpha v j \eta | JMK'\alpha' v' j' \eta' \rangle &= \delta_{\eta\eta'} \int_0^{\pi/2} d\theta_\alpha \int_0^\pi d\gamma_\alpha \sin \gamma_\alpha \phi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho) \\
&\times P_j^K(\gamma_\alpha) d_{K_\alpha K_{\alpha'}}^{J\eta}(\omega_{\alpha\alpha'}) \left(\frac{\sin 2\theta_\alpha}{\sin 2\theta_{\alpha'}} \right) \\
&\times \phi_{\alpha' v' j'}(\theta_{\alpha'}; \rho) P_{j'}^{K'}(\gamma_{\alpha'})
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Si les fonctions de base appartiennent au même arrangement l'angle $\omega_{\alpha\alpha'}$ est nul et les fonctions de Wigner se réduisent à :

$$d_{K_\alpha K_{\alpha'}}^{J\eta}(0) = \frac{1}{[(1+\delta_{K0})(1+\delta_{K'0})]^{1/2}} (\delta_{K,K'} + \eta(-)^{J+K} \delta_{-K,K'})$$

l'expression du recouvrement peut donc se simplifier dans le cas de fonctions du même arrangement :

$$\begin{aligned}
\langle JMK\alpha v j \eta | [V(\rho, \theta_\alpha, \gamma_\alpha) - V_\alpha(r_\alpha)] | JMK'\alpha' v' j' \eta' \rangle &= \frac{\delta_{\eta\eta'}}{[(1+\delta_{K0})(1+\delta_{K'0})]^{1/2}} \\
\times \int_0^{\pi/2} d\theta_\alpha P_j^K(\gamma_\alpha) (\delta_{K,K'} + \eta(-)^{J+K} \delta_{-K,K'}) &[V(\rho, \theta_\alpha, \gamma_\alpha) - V_\alpha(r_\alpha)] \phi_{\alpha' v' j'}(\theta_{\alpha'}; \rho) P_{j'}^{K'}(\gamma_{\alpha'})
\end{aligned}$$

Comme dans la base symétrisée K et K' sont supérieurs ou égaux à zéro le facteur $\delta_{-K,K'}$ est donc non nul seulement pour $K=K'=0$. Cette équation peut encore être simplifiée en développant le potentiel en polynômes de Legendre. Il reste à déterminer les éléments de matrice du potentiel diatomique de chaque arrangement dans la base primitive :

$$\langle JMK\alpha v j \eta | H_\alpha^{mol}(r_\alpha) | JMK'\alpha' v' j' \eta' \rangle = \epsilon_{\alpha' v' j'} \langle JMK\alpha v j \eta | JMK'\alpha' v' j' \eta' \rangle$$

Quand ρ devient grand ces valeurs propres tendent vers les énergies diatomiques. Il est important de noter que ces éléments de matrice comme ceux du potentiel d'interaction de canal $[V(\rho, \theta_\alpha, \gamma_\alpha) - V_\alpha(r_\alpha)]$ ne sont pas symétriques alors que ceux du potentiel total $V(\rho, \theta_\alpha, \gamma_\alpha)$ le sont.

Eléments de matrice de recouvrement inter secteurs

Ils ont la même forme que ceux de la matrice recouvrement entre les fonctions de base des différents arrangements mais sont évalués par des valeurs différentes de ρ :

Ils diffèrent donc des précédents par plusieurs aspects. Ces éléments de matrice qui sont ceux de la matrice O^p ne sont pas symétriques à l'intérieur du même canal. La matrice O^p devrait être orthogonale. Elle ne l'est donc pas mais le défaut d'orthogonalité diminue avec le pas utilisé pour ρ .

Eléments de matrice du moment angulaire :

Il s'agit de ceux de $L_\alpha^2 = (J - j_\alpha)^2 = J^2 + j_\alpha^2 - J^+ j_\alpha^- - J^- j_\alpha^+ - 2J_z j_{\alpha z}$

On trouve au terme de quelques développements :

$$\begin{aligned} & \left\langle JMK\alpha v j \eta \mid \frac{L_\alpha^2}{2\mu\rho^2 \cos^2 \theta_\alpha} \mid JMK'\alpha' v' j' \eta' \right\rangle = \frac{1}{2\mu\rho^2} \delta_{\eta\eta'} \delta_{jj'} \\ & \times \left\{ \left[J(J+1) + j'(j'+1) - 2K'^2 \right] \langle jK \mid \left\langle \chi_{\alpha v j} \mid \frac{1}{\cos^2 \theta_{\alpha'}} d_{KK'}^{J\eta}(\omega_{\alpha\alpha'}) \mid \chi_{\alpha' v' j'} \right\rangle \mid j'K' \rangle \right. \\ & + \lambda_+(J, K') \lambda_+(j', K') \langle jK \mid \left\langle \chi_{\alpha v j} \mid \frac{1}{\cos^2 \theta_{\alpha'}} d_{KK'+1}^{J\eta}(\omega_{\alpha\alpha'}) \mid \chi_{\alpha' v' j'} \right\rangle \mid j'K'+1 \rangle \\ & \left. + \lambda_-(J, K') \lambda_-(j', K') \langle jK \mid \left\langle \chi_{\alpha v j} \mid \frac{1}{\cos^2 \theta_{\alpha'}} d_{KK-1}^{J\eta}(\omega_{\alpha\alpha'}) \mid \chi_{\alpha' v' j'} \right\rangle \mid j'K-1 \rangle \right\} \end{aligned}$$

On peut écrire plus explicitement :

$$\begin{aligned} & \langle jK \mid \left\langle \chi_{\alpha v j} \mid \frac{1}{\cos^2 \theta_{\alpha'}} d_{KK'}^{J\eta}(\omega_{\alpha\alpha'}) \mid \chi_{\alpha' v' j'} \right\rangle \mid j'K' \rangle = \delta_{\eta\eta'} \int_0^{\pi/2} d\theta_\alpha \int_0^\pi d\gamma_\alpha \sin \gamma_\alpha \phi_{\alpha v j}(\theta_\alpha; \rho) P_j^K(\gamma_\alpha) \\ & \times \frac{1}{\cos^2 \theta_{\alpha'}} d_{KK'}^{J\eta}(\omega_{\alpha\alpha'}) \left(\frac{\sin 2\theta_\alpha}{\sin 2\theta_{\alpha'}} \right) \phi_{\alpha' v' j'}(\theta_{\alpha'}; \rho) P_{j'}^{K'}(\gamma_{\alpha'}) \end{aligned}$$

Ces expressions peuvent être simplifiées pour des fonctions appartenant au même canal :

$$\begin{aligned} & \left\langle JMK\alpha v j \eta \mid \frac{L_\alpha^2}{2\mu\rho^2 \cos^2 \theta_\alpha} \mid JMK'\alpha' v' j' \eta' \right\rangle = \frac{1}{2\mu\rho^2} \delta_{\eta\eta'} \delta_{jj'} \left\langle \chi_{\alpha v j} \mid \frac{1}{\cos^2 \theta_{\alpha'}} d_{KK'}^{J\eta}(\omega_{\alpha\alpha'}) \mid \chi_{\alpha' v' j'} \right\rangle \\ & \times \left\{ \left[J(J+1) + j'(j'+1) - 2K'^2 \right] \left[\delta_{K,K'} + \eta (-)^J \delta_{K,0} \delta_{K',0} \right] \right. \\ & \left. + \lambda_-(J, K') \lambda_-(j', K') \left[\delta_{K,K'-1} + \eta (-)^J \delta_{K,0} \delta_{K,1-K'} \right] \right\} \end{aligned}$$

3.3.5 Applications des conditions asymptotiques

Il s'agit de la procédure appliquée pour obtenir la matrice S en fin de propagation. Le comportement à grande distance ρ de l'onde stationnaire de diffusion d'énergie E est donné par l'expression suivante :

$$\Psi(\rho \rightarrow \infty) = \rho^{-5/2} \sum_i F_i(\rho) \sum_{\alpha v j K} C_{\alpha v j K, i} \mid JMK\alpha v j \eta \rangle \quad (3.34)$$

On utilise plutôt le développement plus pratique en fonction de la base primitive qui intègre la sommation sur i :

$$\Psi(\rho \rightarrow \infty) = \rho^{-5/2} \sum_{\alpha, v, j, k} F_{\alpha v j k}^{J\eta}(\rho) \mid JMK\alpha v j \eta \rangle \quad (3.35)$$

Les coefficients $F_{\alpha v j k}^{J\eta}(\rho)$ peuvent être exprimés en fonction de $F_i(\rho)$ en utilisant l'orthogonalité de la matrice C.

$$F_{\alpha v j k}^{J\eta}(\rho) = \sum_i C_{\alpha v j K, i} F_i(\rho)$$

Il est toutefois difficile de déterminer le comportement asymptotique de la fonction 3.35 en coordonnée de DF , par contre on peut utiliser son expression en coordonnées

de Jacobi dans le repère du laboratoire :

$$\Psi = \sum_{\alpha, v, j, k} \frac{1}{R_\alpha r_\alpha} F_{\alpha v J K}^{J \eta}(R_\alpha) \xi_{\alpha v j}(r_\alpha) |JMj l\rangle_\alpha \quad (3.36)$$

où :

$$|JMj l\rangle = \sum_{m_j, m_l} (-1)^{j-l+M} (2J+1)^{1/2} \begin{pmatrix} j & l & J \\ m_j & m_l & -M \end{pmatrix} |jm_j\rangle |lm_l\rangle \quad (3.37)$$

et $|jm_j\rangle = Y_{jm_j}(r_\alpha)$ et $|lm_l\rangle = Y_{lm_l}(R_\alpha)$ sont les harmoniques sphériques des vecteurs de Jacobi de l'arrangement α dans le repère du laboratoire. La forme asymptotique de la partie radiale de l'expression 3.36 est connue :

$$F_{\alpha' v' J' K'}^J(R_\alpha) \xrightarrow{R_\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{k_{\alpha' v' j'}^{1/2}} \{ \delta_{\eta \eta'} \delta_{K K'} \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{v v'} \exp[-i(k_{\alpha v j} R_\alpha - l\pi/2)] \quad (3.38)$$

$$- S_{\alpha v j l \rightarrow \alpha' v' j' l'}^{J \eta} \exp[i(k_{\alpha' v' j'} R_{\alpha'} - l'\pi/2)]$$

Cette forme asymptotique résulte de la superposition d'une onde plane entrante qui décrit le mouvement relatif initial atome-diatome dans le canal α et d'une somme d'ondes sphériques sortantes qui décrivent la diffusion pour tous les états accessibles des produits de la réaction. Dans cette expressions $k_{\alpha v j}$ représente le vecteur d'onde associé au mouvement relatif initial atome diatome dans l'état $\alpha v j$ tandis que $k_{\alpha' v' j'}$ est le vecteur d'onde associé au mouvement relatif dans le canal final $\alpha' v' j'$. Les fonctions $\xi_{\alpha v j}(r_\alpha)$ qui apparaissent dans l'expression 3.36 sont les fonctions d'ondes de la molécule diatomique de l'arrangement α associées à l'énergie $\varepsilon_{\alpha v j}$.

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha^2} + \frac{j(j+1)}{2\mu r_\alpha^2} + V(r_\alpha) \right] \xi_{\alpha v j}(r_\alpha) = \varepsilon_{\alpha v j} \xi_{\alpha v j}(r_\alpha) \quad (3.39)$$

Les fonctions 3.36 ont de plus une parité bien définie : $\eta = (-)^{j+l}$

Pour extraire les éléments de matrice S de la fonction d'onde de Fock Delves il faut transformer la fonction propagée dans la forme 3.36. Cette transformation s'effectue en plusieurs étapes. On transforme tout d'abord la base angulaire body fixed en son expression spaced fixed puis on transforme la partie radiale Fock Delves en son expression en coordonnées de Jacobi.

Transformation de la base angulaire :

Les fonctions angulaires utilisées en coordonnées Body fixed de Fock Delves sont :

$$|JMj K \eta\rangle = \frac{1}{[2(1+\delta_{K0})]^{1/2}} \{ |JMK\rangle |jK\rangle + \eta(-1)^{J+K} |JM-K\rangle |j-K\rangle \}$$

On veut obtenir une expression de la fonction d'onde asymptotique dans le repère space fixed :

$$\Psi(\rho \rightarrow \infty) = \rho^{-5/2} \sum_{\alpha, \nu, j, l} F_{\alpha\nu, Jl}^{J\eta}(\rho) \xi_{\alpha\nu j}(\rho) |JMjl\rangle$$

La transformation de la base Space fixed vers la base body fixed s'exprime à partir de l'opérateur de rotation $R(\Omega)$ qui relie les deux repères :

$$|jm_j\rangle |lm_l\rangle = \sum_{K_j, K_l} D_{m_j, K_j}^{j*}(\Omega) D_{m_l, K_l}^{l*}(\Omega) |jK_j\rangle |lK_l\rangle$$

Comme le vecteur R pointe suivant l'axe z body fixed $|lK_l\rangle = \left[\frac{(2l+1)}{4\pi}\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_l, 0}$

On obtient en utilisant l'expression du produit de deux matrices de Wigner :

$$|JMjl\rangle = \sum_K (-)^{j-l-K} (2l+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & l & J \\ K & 0 & -K \end{pmatrix} |JMK\rangle |jK\rangle$$

Toutefois on part d'une fonction de parité η et la transformation s'écrit donc :

$$|JMjl\rangle = \sum_{K > 0} (-)^{j-l-K} \left[\frac{2}{1+\delta_{K0}}\right]^{1/2} (2l+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j & l & J \\ K & 0 & -K \end{pmatrix} |JMjK\eta\rangle$$

Cette transformation peut être obtenue plus simplement en notant que le moment angulaire L^2 est diagonal dans la base des fonctions angulaires space fixed. Ce qui signifie que les fonctions space fixed peuvent être obtenues par la transformation :

$$|jMjl\rangle = \sum_{k>0} |jMjlk\rangle D_{K,l}^{Jj\eta}, \quad (3.40)$$

où les $D_{K,l}^{Jj\eta}$ sont les vecteurs propres de la matrice qui diagonalise l'opérateur L^2 . Cette approche choisie dans le programme ABC permet de limiter le nombre de valeurs de la projection K utilisées pour le calcul tout en préservant l'unitarité de la transformation. On note de plus que la transformation étant effectuée à grande distance la matrice de transformation est diagonale en α et ν . Ces transformations peuvent être mises sous forme matricielle en notant que la matrice dérivée logarithmique obtenue en fin de propagation s'écrit :

$$Y(\rho) = \frac{dF(\rho)}{d\rho} [F(\rho)]^{-1} \quad (3.41)$$

où $F(\rho)$ est la matrice des solutions hyperradiales $F_i(\rho)$ définies précédemment par

$$F_{\alpha\nu jk}^{J\eta}(\rho) = \sum_i C_{\alpha\nu jK, i} F_i(\rho)$$

Ce qui s'écrit pour la matrice log-derivative :

$$Y^{BF}(\rho) = CYC^T$$

On peut maintenant l'obtenir dans le repère space fixed par la transformation :

$$Y^{SF}(\rho) = DY^{BF}(\rho) D^T$$

Transformation de la fonction hyperradiale

La fonction hyperradiale obtenue en coordonnées hypersphériques au terme de la propagation doit être transformée en coordonnées de Jacobi d'un arrangement donné.

Pour les grandes valeur de l'hyperayon les bases de Fock Delves de chaque canal deviennent orthogonales et on peut donc obtenir les fonctions radiales à partir de l'expression suivante :

$$F_{\alpha\nu jl}^{J\eta}(\rho) = \langle JMjl | \langle \chi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) | \rho^{\frac{5}{2}} | \Psi \rangle$$

ou encore

$$F_{\alpha\nu jl}^{J\eta}(\rho) = \sum_{\alpha' \nu' j' l'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \rho^{\frac{1}{2}} \int_0^{\pi/2} d\theta_\alpha \phi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) F_{\alpha' \nu' j' l'}^{J\eta}(R_{\alpha'}) \xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'})$$

La définition de l'angle de Fock Delves θ_α à partir des coordonnées de Jacobi qui apparaît dans ces expressions montre que les fonctions $F_{\alpha' \nu' j' l'}^{J\eta}(R_{\alpha'})$ et $\xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'})$ dépendent de θ_α et doivent donc être intégrées simultanément. Pour pouvoir transformer la matrice log derivative il faudra de plus obtenir la dérivée de la fonction hyperradiale. On utilise à cette fin la règle de la chaine pour obtenir :

$$\frac{d}{d\rho} = \frac{d}{dR_\alpha} \cos \theta_\alpha + \frac{d}{dr_\alpha} \sin \theta_\alpha$$

soit :

$$\begin{aligned} \frac{dF_{\alpha\nu jl}^{J\eta}(\rho)}{dR_\alpha} &= \frac{1}{2\rho} F_{\alpha\nu jl}^{J\eta}(\rho) + \rho^{\frac{1}{2}} \sum_{\alpha' \nu' j' l'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \rho^{\frac{1}{2}} \int_0^{\pi/2} d\theta_\alpha \phi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) \\ &\times \left[\frac{dF_{\alpha' \nu' j' l'}^{J\eta}(R_{\alpha'})}{dR_\alpha} \cos \theta_\alpha \xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'}) + F_{\alpha' \nu' j' l'}^{J\eta}(R_{\alpha'}) \frac{d\xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'})}{dr_{\alpha'}} \sin \theta_\alpha \right] \end{aligned}$$

On pourrait à partir de ces expressions extraire la matrice S mais en pratique on préfère travailler avec la matrice de réactance K qui est réelle et on utilise donc l'expression de la forme asymptotique de la fonction d'onde combinaison linéaire de fonctions de Ricatti Bessel et de Neuman sphériques :

$$F(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} J(R) - N(R)K \quad (3.42)$$

Où K est donc la matrice de réactance, J(R) une matrice diagonale représentant les ondes entrantes :

$$\begin{aligned} [J(R)]_{\alpha\nu jl, \alpha' \nu' j' l'} &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \times k_{\alpha\nu j}^{-\frac{1}{2}} J_l(k_{\alpha\nu j} R_\alpha) \quad (k_{\alpha\nu j}^2 > 0) \\ &\times (\kappa_{\alpha\nu j} R)^{1/2} I_{l+1/2}(\kappa_{\alpha\nu j} R_\alpha) \quad (k_{\alpha\nu j}^2 < 0) \end{aligned}$$

et N(R) une matrice diagonale constituée d'onde sortantes :

$$\begin{aligned} [N(R)]_{\alpha\nu jl, \alpha' \nu' j' l'} &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \times k_{\alpha\nu j}^{-\frac{1}{2}} N_l(k_{\alpha\nu j} R_\alpha) \quad (k_{\alpha\nu j}^2 > 0) \\ &\times (\kappa_{\alpha\nu j} R)^{1/2} K_{l+1/2}(\kappa_{\alpha\nu j} R_\alpha) \quad (k_{\alpha\nu j}^2 < 0) \end{aligned} \quad \text{Les}$$

Si E est l'énergie totale, la norme au carré du vecteur d'onde associé à un canal ouvert ($k_{\alpha\nu j}^2 > 0$) apparaissant dans ces expressions s'écrit $k_{\alpha\nu j}^2 = 2\mu(E - \epsilon_{\alpha\nu j})$ tandis que celle des canaux fermés a pour expression $\kappa_{\alpha\nu j}^2 = -k_{\alpha\nu j}^2$. La substitution de ces expressions conduit à l'expression suivante :

$$F(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} A(\rho) - B(\rho)K$$

avec :

$$\begin{aligned} [A(\rho)]_{\alpha\nu jl, \alpha' \nu' j' l'} &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \rho^{\frac{1}{2}} \int_0^{\pi/2} d\theta_\alpha [\phi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) \\ &\times [J(R)]_{\alpha\nu jl, \alpha' \nu' j' l'} \xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'})] \end{aligned}$$

$$[B(\rho)]_{\alpha\nu j l, \alpha' \nu' j' l'} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \rho^{\frac{1}{2}} \int_0^{\pi/2} d\theta_\alpha [\phi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) \times [N(R)]_{\alpha\nu j l, \alpha' \nu' j' l'} \xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'})]$$

Pour construire la matrice log-dérivée, on doit aussi dériver l'expression asymptotique de la composante hyperradielle de la fonction d'onde : $dF(\rho)/d\rho$ et on obtient :

$$F'(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} J'(R) - N'(R)K \quad (3.43)$$

soit :

$$F'(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{2\rho} F(\rho) + G(\rho) - H(\rho)K$$

avec :

$$[G(\rho)]_{\alpha\nu j l, \alpha' \nu' j' l'} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \rho^{\frac{1}{2}} \int_0^{\pi/2} d\theta_\alpha [\phi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) \times \left[\frac{dJ(R_\alpha)}{dR_\alpha} \right]_{\alpha\nu j l, \alpha' \nu' j' l'} \xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'}) \cos \theta_{\alpha'} + [J(R)]_{\alpha\nu j l, \alpha' \nu' j' l'} \frac{d\xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'})}{dr_{\alpha'}} \sin \theta_{\alpha'}]$$

et

$$[H(\rho)]_{\alpha\nu j l, \alpha' \nu' j' l'} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \rho^{\frac{1}{2}} \int_0^{\pi/2} d\theta_\alpha [\phi_{\alpha\nu j}(\theta_\alpha; \rho) \times \left[\frac{dN(R_\alpha)}{dR_\alpha} \right]_{\alpha\nu j l, \alpha' \nu' j' l'} \xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'}) \cos \theta_{\alpha'} + [N(R)]_{\alpha\nu j l, \alpha' \nu' j' l'} \frac{d\xi_{\alpha' \nu' j'}(r_{\alpha'})}{dr_{\alpha'}} \sin \theta_{\alpha'}]$$

Ces deux matrices sont diagonales dans tous les nombres quantiques excepté ν .

Ceci provient du fait que les bases vibrationnelles exprimées dans les coordonnées de Jacobi ou de Fock Delves sont différentes. En combinant ces expressions on peut écrire l'expression finale de la matrice de réactance sous la forme :

$$K = \left[\left(Y^{SF} - \frac{I}{2\rho} \right) B - H \right]^{-1} \left[\left(Y^{SF} - \frac{I}{2\rho} \right) A - G \right]$$

La matrice S qui est réelle et symétrique est enfin obtenue très facilement à partir de cette expression :

$$S = [1 - K_{oo}]^{-1} [1 + K_{oo}] \quad (3.44)$$

où K_{oo} est la réduction au seul bloc des canaux ouverts de la matrice de réactance.

3.4 Amplitude de diffusion et section efficace

L'amplitude de diffusion peut être obtenue à partir de la forme asymptotique de la fonction d'onde en coordonnées de Jacobi dans la référentiel du laboratoire. Si le flux de collision initial définit l'axe z du laboratoire, l'amplitude de diffusion prend la forme :

$$f_{\alpha\nu j M_j \rightarrow \alpha' \nu' j' M'_j}(\theta, E) = \frac{i\pi^{1/2}}{(k_{\alpha\nu j} k_{\alpha' \nu' j'})^{1/2}} \sum_{J, M_l, l', \eta} \sum_{M'_l} i^{l-l'} (2l+1)^{1/2} \times \begin{bmatrix} j & l & J \\ M_j & 0 & M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j' & l' & J \\ M'_j & M'_l & M \end{bmatrix} \times \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S_{\alpha\nu j l, \alpha' \nu' j' l'}^{J\eta}(E) Y_{l' M'_l}(R_{\alpha'}) \quad (3.45)$$

Dans cette expression l'angle θ désigne l'angle polaire θ' du vecteur $R_{\alpha'}$ dans le référentiel du laboratoire. La section efficace différentielle peut être obtenue à partir de

cette expression en sommant les projections finales de j et en moyennant ses projections initiales.

$$\sigma_{\alpha v j \rightarrow \alpha' v' j'}(\theta, E) = \frac{1}{2j+1} \frac{k_{\alpha' v' j'}}{k_{\alpha v j}} \sum_{M_j, M_{j'}} \left| f_{\alpha v j M_j \rightarrow \alpha' v' j' M_{j'}}(\theta, E) \right|^2 \quad (3.46)$$

En l'absence de champ extérieur appliqué, l'amplitude de diffusion et la section efficace différentielle sont indépendantes de l'angle azimuthal ϕ_α . Contrairement à la matrice S la section efficace différentielle ne dépend pas de la parité car elle contient des contributions de toutes les ondes partielles des deux parités. Enfin, la section efficace intégrale d'état à état est obtenue par intégration de toutes les orientations possibles de l'onde diffusée.

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha v j \rightarrow \alpha' v' j'}(E) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \sigma_{\alpha v j \rightarrow \alpha' v' j'}(\theta, E) \\ &= 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \sigma_{\alpha v j \rightarrow \alpha' v' j'}(\theta, E) \end{aligned} \quad (3.47)$$

Cette expression conduit à l'expression habituelle en fonction de la matrice S :

$$\sigma_{\alpha v j \rightarrow \alpha' v' j'}(E) = \frac{\pi}{(2j+1)k_{\alpha v j}^2} \sum_{l, l'} \left| \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{vv'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S_{\alpha v j l \rightarrow \alpha' v' j' l'}^J \right|^2$$

Une autre quantité volontiers utilisée en dynamique réactive est la probabilité de réaction d'état à état définie par :

$$P_{\alpha v j \rightarrow \alpha' v' j'}^{J\eta}(E) = \sum_{l, l'} \left| S_{\alpha v j l, \alpha' v' j' l'}^{J\eta}(E) \right|^2 \quad (3.48)$$

Sa sommation sur tous états finals accessibles définit la probabilité de réaction d'un état initial donné :

$$P_{\alpha v j}^{J\eta}(E) = \sum_{\alpha' v' j'} P_{\alpha v j \rightarrow \alpha' v' j'}^{J\eta}(E) \quad (3.49)$$

En sommant encore sur tous les états quantiques accessibles d'un arrangement initial donné et sur tous les arrangements finals possibles on obtient la probabilité de réaction d'un arrangement initial donné :

$$P_{\alpha v j}^{J\eta}(E) = \sum_{\nu j} \sum_{\alpha' v' j'} P_{\alpha v j \rightarrow \alpha' v' j'}^{J\eta}(E) \quad (3.50)$$

Dans le cas où deux des atomes sont identiques les calculs sont effectués dans le canal de la molécule diatomique constituée des deux atomes identiques. On peut dans ce cas faire des calculs séparés pour des valeurs paires et impaires du nombre quantique de rotation de la molécule diatomique mais il faut ensuite sommer les matrices S obtenues en prenant aussi en compte la parité d'échange des atomes. C'est l'approche que nous utiliserons pour traiter la collision $H + CH^+$.

3.5 Calcul des constantes de vitesse par la méthode de « Uniform J Shifting »

Une fois les sections efficaces d'état à état calculées pour toutes les valeurs de J nécessaires pour obtenir des valeurs convergées, les constantes de vitesse associées sont calculées par une moyenne de Maxwell Boltzmann de l'énergie de collision :

$$k_{i,j}(T) = \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} \sum_J (2J+1) \int_0^\infty P_{i,j}^J(E_c) e^{-E_c/kT} dE_c \quad (3.51)$$

Toutefois, ces calculs deviennent de plus en plus lourds quand l'énergie de collision augmente car le nombre de valeurs de J nécessaires pour obtenir la convergence des sections efficaces augmente très rapidement. Il devient donc nécessaire d'utiliser une approximation connue sous le nom de « Uniform J shifting ». L'idée à l'origine de cette méthode est de ne faire des calculs que pour un certain nombre de valeurs de J et d'interpoler les valeurs obtenues pour déduire les valeurs des sections pour des valeurs de J intermédiaires. Dans sa forme la plus simple et la plus ancienne la méthode dite de « J Shifting » consiste à écrire la probabilité de transition d'état à état pour une valeur de J donnée en fonction de celle calculée pour $J=0$ sous la forme suivante :

$$P^J(E_c) \simeq P^0(E_c - E_J) \quad (3.52)$$

$$E_J = BJ(J+1)$$

Où P^0 est la probabilité exacte calculée à $J = 0$, E_c est l'énergie de collision et E_J l'énergie rotationnelle d'un « état de transition » qui peut être exprimée en fonction d'une constante de « J shifting » B . Dans le cas de réactions où on ne peut pas définir un état de transition, B est déterminée à partir du maximum de la barrière centrifuge. On obtient ainsi

$$\begin{aligned} k(T) &= \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} \sum_J (2J+1) \times \int_0^\infty P^0(E_c - BJ(J+1)) e^{-E_c/kT} dE_c \quad (3.53) \\ &= \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} Q^0 \sum_J (2J+1) e^{-BJ(J+1)/kT} \end{aligned}$$

où Q^0 est la fonction de partition de l'état $J = 0$:

$$Q^0 = \int_0^\infty P^J(E_c) e^{-E_c/kT} dE_c \quad (3.54)$$

Comme le rapport B/kT est très petit dans la majorité des cas, on peut remplacer la sommation sur J dans l'équation 3.53 par une simple intégration. On fait le changement de variable suivant :

$$x = J(J + 1)$$

et on obtient :

$$\sum_J (2J + 1) e^{-BJ(J+1)/kT} \approx \int_0^\infty x e^{-Bx/kT} dx = \frac{kT}{B}$$

ce qui donne pour la constante de vitesse $J - shifting$ l'expression finale :

$$k(T) = \sqrt{\frac{2\pi}{\mu^3 kT}} \frac{Q^0}{B} \quad (3.55)$$

Comme la valeur de B est choisie arbitrairement et est la même pour toutes les valeurs de J , cette expression peut mener à une erreur importante dans la détermination de la constante de vitesse. Une approche basée sur la même idée mais beaucoup moins approximative a été proposée plus récemment par Zhang. Il s'agit de la méthode « Uniform J Shifting ». On suppose cette fois les probabilités d'état à états connues pour plusieurs valeurs de J et on cherche à interpoler les valeurs de ces probabilités pour les valeurs de J manquantes.

Soient deux valeurs de $J \neq 0$ notées J_i et $J_{i+1} \neq J_i + 1$, pour lesquelles la probabilité d'une transition donnée est connue en fonction de l'énergie de collision, on écrit comme précédemment pour $J = J_i$

$$\int_0^\infty P^{J_i}(E_c) e^{-E_c/kT} dE_c = \int_0^\infty P^0(E_c) e^{-E_c/kT} dE_c e^{-BJ_i(J_i+1)/kT} \quad (3.56)$$

$$Q^{J_i} = Q^0 e^{-BJ_i(J_i+1)/kT}$$

et pour $J = J_{i+1}$

$$\int_0^\infty P^{J_{i+1}}(E_c) e^{-E_c/kT} dE_c = \int_0^\infty P^0(E_c) e^{-E_c/kT} dE_c e^{-BJ_{i+1}(J_{i+1}+1)/kT} \quad (3.57)$$

$$Q^{J_{i+1}} = Q^0 e^{-BJ_{i+1}(J_{i+1}+1)/kT}$$

d'après ces deux équations on peut déduire une expression de B dépendante de la température valable pour tout J tel que $J_i \leq J \leq J_{i+1}$

$$B(T) = \frac{kT}{J_{i+1}(J_{i+1} + 1) - J_i(J_i + 1)} \ln \left[\frac{Q^{J_i}}{Q^{J_{i+1}}} \right] \quad (3.58)$$

On peut réécrire ces expressions en fonction des constantes de vitesse plutôt que des fonctions de partition :

$$k_{react}^{J_i}(T) = \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} (2J_i + 1) Q^{J_i} \quad (3.59)$$

$$k_{react}^{J_{i+1}}(T) = \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} (2J_{i+1} + 1) Q^{J_{i+1}} \quad (3.60)$$

on divise l'équation 3.59 par 3.60 et on obtient une équation équivalente :

$$\frac{Q^{J_i}}{Q^{J_{i+1}}} = \frac{2J_{i+1} + 1}{2J_i + 1} \frac{k^{J_i}(T)}{k^{J_{i+1}}(T)} \quad (3.61)$$

D'où :

$$B(T) = \frac{kT}{J_{i+1}(J_{i+1} + 1) - J_i(J_i + 1)} \ln \left[\frac{(2J_{i+1} + 1)}{2J_i + 1} \frac{k^{J_i}(T)}{k^{J_{i+1}}(T)} \right] \quad (3.62)$$

Une fois B calculée on peut déduire la constante de vitesse pour n'importe quelle valeur intermédiaire de J appartenant à l'intervalle $J_i \leq J \leq J_{i+1}$:

$$k^J(T) = \left[\frac{2J + 1}{2J_i + 1} \right] k^{J_i}(T) e^{-B(T) \frac{[J_i(J_i+1) - J(J+1)]}{k_B T}} \quad (3.63)$$

Si on connaît maintenant les constantes de vitesse d'une transition pour 3 valeurs de J non succesives J_1, J_2, J_3 , l'interpolation qui conduit aux meilleurs résultats consiste à utiliser les constantes B_1 et B_2 respectivement calculées dans les intervalle $[J_1, J_2]$ et $[J_2, J_3]$ de la façon suivante :

B_1 est utilisé dans l'intervalle $[J_1, (J_2 + J_3)/2]$ tandis que B_2 est utilisée dans l'intervalle $[(J_2 + J_3)/2, \infty]$. Cette procédure est facilement généralisée au cas où la constante de vitesse est connue pour n valeurs de J et c'est la procédure que nous utiliserons pour traiter la réaction $H + CH^+$. Les constantes de vitesse de transition du canal α vers un état final donné $\alpha' \nu' j'$ sont ensuite calculées par sommation sur la distribution de Maxwell des états internes initiaux νj de la molécule diatomique du canal α .

$$k_{\alpha \rightarrow \alpha' \nu' j'}(T) = \sum_{\nu j} Q_{\alpha \nu j}(T) k_{\alpha \nu j \rightarrow \alpha' \nu' j'}(T) \quad (3.64)$$

où $Q_{\alpha \nu j}(T)$ est la fonction de partition rovibrationnelle :

$$Q_{\alpha \nu j}(T) = \frac{(2j + 1) e^{-E_{\alpha \nu j}/k_B T}}{\sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} (2j + 1) e^{-E_{\alpha \nu j}/k_B T}} \quad (3.65)$$

Deuxième partie

Résultats

Chapitre 4

Excitation spin-orbite de l'ion $C^+(^2P)$ par collisions avec le para et l'ortho- H_2

4.1 Introduction

Le carbone ayant un potentiel d'ionisation de 11,26 eV est l'un des éléments les plus abondants du Milieu Interstellaire (MIS). En conséquence, le processus



(transition à 157.7 μm) est globalement le processus de refroidissement dominant dans le MIS diffus [133]. De plus, l'ion C^+ est un traceur de la densité et de la température dans les nuages diffus et les régions dominées par les photons (PDR). La raie de C^+ constitue un important outil pour sonder le contenu en gaz et les processus de formation des étoiles dans la Voie lactée et dans d'autres galaxies. En fait, la transition de structure fine de C^+ est la plus forte raie en émission de la Voie lactée. Récemment, des observations à haute résolution spectrale, obtenue avec l'Observatoire Spatial Herschel [84, 58] sont devenues disponibles. Ces observations constituent un outil très puissant pour sonder le MIS diffus et les PDR.

Dans le MIS, l'excitation du niveau $^2P_{3/2}$ de C^+ se fait par collision inélastique avec soit un atome d'hydrogène, ou un dihydrogène ou un électron. En conséquence, il est crucial de déterminer avec précision la variation avec la température des coefficients d'excitation de C^+ par collision avec H, H_2 et e^- afin d'interpréter l'émission observée avec les nouveaux télescopes. Les collisions C^+ et H_2 peuvent conduire à la formation de CH^+ . Cette réaction a été très étudiée théoriquement et expérimentalement

(voir Ref. [150, 140] et références incluses). Cependant, cette réaction est endothermique de 3211 cm^{-1} . Donc pour les températures typiques du MIS et pour H_2 dans son niveau fondamental, la réaction ne se produit pas. Le seul processus est alors le processus $C^+(^2P_{1/2})+H_2(v, j) \rightarrow C^+(^2P_{3/2})+H_2(v', j')$. Ce processus a auparavant été étudié par plusieurs auteurs. Chu et Dalgarno [25] ont considéré que les collisions colinéaires (symétrie $C_{\infty v}$) sont les plus probables et ces auteurs ont effectué un calcul pour des collisions C^+-H-H dans lequel la molécule H_2 a été traitée comme un atome sphérique. De même Toshima [134] a estimé la section efficace par analogie avec celle de l'interaction C^+-He .

La première étude réaliste a été réalisée par Flower et Launay [48, 47] qui ont effectué des calculs de l'excitation de structure fine de C^+ en collision avec le para et l'ortho- H_2 . Ils ont calculé la dépendance angulaire à longue portée de l'interaction à partir d'une théorie de perturbation et ils ont dérivé le développement angulaire des potentiels aux courtes distances à partir des courbes de potentiel de Liskow [92] en approche perpendiculaire et parallèle. Cette approche a été utilisée ultérieurement pour étudier des systèmes cationiques similaires, comme $Ne^+(^2P)+H_2$ [42].

Compte tenu de l'importance de ce processus en astrochimie, nous avons revisité l'excitation de C^+ avec H_2 (para et ortho) en utilisant de nouvelles surfaces d'énergie potentielle (SEP) plus précises, obtenues avec des méthodes *ab initio* hautement corrélées.

Le paragraphe 4.2 décrit les surfaces de potentiel et le paragraphe 4.3 donne une brève description des calculs de collision. Les sections suivantes présentent et discutent les résultats.

4.2 Surfaces d'énergie potentielle

Comme mentionné dans l'introduction, la réaction C^++H_2 a été l'objet de nombreuses études théoriques et plusieurs surfaces de potentiel du système CH_2^+ sont disponibles [117, 128, 138]. Cependant, ces surfaces ne peuvent pas être utilisées pour l'excitation de structure fine de C^+ par H_2 car ce processus implique des termes non Born-Oppenheimer qui ne sont pas calculés dans les études de réaction.

On s'intéresse ici à l'étude de la constante de vitesse à basse température où la réaction chimique et l'excitation vibrationnelle ne se produisent pas. La molécule H_2 est considérée comme étant rigide. Comme montré précédemment [76], les géométries moléculaires, correctement moyennées sur le mouvement vibrationnel, donnent une meilleure description que les géométries à l'équilibre. En conséquence, on a utilisé la distance $r = 1.44874$ bohr pour H_2 [75].

On considère l'ion C^+ comme un coeur gelé C^{2+} plus un électron de valence $2p$.

L'énergie d'interaction est exprimée en fonction des harmoniques sphériques à partir de l'équation suivante [48] :

$$V(R, \vec{r}, \vec{\rho}) = 4\pi \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \mu} v_{\lambda_1, \lambda_2, \mu}(R) [Y_{\lambda_1 - \mu}(\vec{r}) Y_{\lambda_2 \mu}(\vec{\rho})] \quad (4.2)$$

où Y représente une harmonique sphérique, \vec{r} l'orientation de H_2 par rapport à l'axe internucléaire, $\vec{\rho}$ la position de l'électron actif par rapport à l'axe internucléaire et R la distance qui sépare l'atome de carbone de centre de masse de H_2 . L'indice λ_1 est pair car H_2 est une molécule homonucléaire et $\lambda_2 = 0, 2$ car l'électron non apparié est situé dans une orbitale p [97, 33].

L'obtention de la surface d'énergie potentielle peut être simplifiée par l'approche suivante. A basse température, la probabilité d'excitation rotationnelle de H_2 est très faible et des études précédentes ont montré que les termes $\lambda_1 > 2$ sont petits de sorte que l'on a tronqué la série en ne gardant que les termes $\lambda_1 \leq 2$. Flower et Launay [48] ont constaté que le développement correspondant peut être obtenu à partir d'un nombre fini d'orientations de H_2 . Trois configurations électroniques peuvent être prises en compte pour l'électron de valence $2p$. Ceci aboutit à trois surfaces d'énergies potentielles différentes qui corrént aux états $^2A_1, ^2B_1, ^2B_2$ en symétrie C_{2v} et aux états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ en symétrie $C_{\infty v}$. Les cinq coefficients radiaux utilisés (voir Eq. (4.2)) $v_{000}, v_{200}, v_{020}, v_{220}$, et v_{222} sont dérivés des cinq courbes d'énergie de symétries C_{2v} et $C_{\infty v}$.

Ces courbes d'énergie ont été calculées avec la méthode d'interaction de configuration multiréférence incluant la correction de Davidson (MRCI+Q). Les orbitales moléculaires ont été obtenues à partir d'un calcul CASSCF avec cinq électrons de valence qui sont distribués dans six orbitales actives, en utilisant la base aug-cc-pVQZ [36]. Dans ces calculs toutes les orbitales de valence et tous les électrons de valence sont donc actifs. Entre 38 et 49 points *ab initio* ont été calculés pour chacune des courbes en utilisant une grille de coordonnées. C'est à dire que l'on a fait varier la distance entre C^+ et H_2 depuis une valeur minimale jusqu'à une valeur maximale. Dans notre cas, la distance maximale intermonomères est $R = 40$ bohr. R est assez élevé pour tenir compte de l'énergie d'interaction à longue portée. Le pas entre deux points de calcul est variable : on utilise un petit pas lorsque la dérivée première ou bien seconde est grande, et un grand pas lorsque les dérivées première et seconde sont petites. Les calculs de chimie quantique ont été réalisés avec le logiciel Molpro [142]. Les énergies CASSCF et MRCI ont été convergées à 10^{-9} Hartree.

Les énergies *ab initio* ont été interpolées avec le programme d'interpolation à une dimension "Reproducing Kernel Hilbert Space" (RKHS) [68]. On a utilisé le "Reproducing kernel" basé sur une formule de puissances réciproques avec $m = 2$, ce qui

permet d'extrapoler les courbes de potentiel au delà de $R = 40$ bohr par des termes asymptotiques en R^{-3} et R^{-4} [128].

La dépendance en R de l'énergie pour les différentes représentations irréductibles est montrée dans la figure 4.1. Pour les trois surfaces, on constate que l'énergie d'interaction est plus attractive pour la symétrie C_{2v} que pour la symétrie $C_{\infty v}$. Les deux plus basses courbes de potentiel ($^2\Pi$, ou bien 2B_1 et 2B_2) correspondent à une profondeur de puits plus importante (de l'ordre de 9097 cm^{-1} pour l'état 2B_2) tandis que la troisième courbe ($^2\Sigma^+$ ou bien 2A_1) est peu attractive. En symétrie $C_{\infty v}$, des barrières d'énergie (non visibles sur la figure 4.1) de l'ordre de $22,8 \text{ cm}^{-1}$ et $24,4 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être observées dans l'interaction à longue portée à $R=10.7$ et 11 bohr pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ respectivement. Ces barrières sont dues à l'interaction de la charge de l'ion C^+ avec le quadrupole de H_2 :

$$U(R, \theta) = \frac{Q\Theta}{R^3} P_2(\cos(\theta)) \quad (4.3)$$

où Q est la charge du carbone, $\Theta = 0.46$ a.u est le moment quadrupolaire de H_2 et θ est l'angle entre \vec{r} et \vec{R} . Cette interaction est répulsive en symétrie $C_{\infty v}$ et attractive en symétrie C_{2v} . Cette interaction domine à grande distance, alors que lorsque R diminue, les contributions attractives de l'interaction électrostatique, de l'induction et de la dispersion (qui varient en R^{-n} , $n \geq 4$) deviennent dominantes.

La figure 4.1 illustre la forme globale des cinq courbes d'énergie potentielle. On peut conclure que les résultats sont similaires à ceux de Flower et Launay [47]. Cependant d'importantes différences sont observées au niveau de la profondeur des puits de potentiel qui sont presque deux fois plus importantes dans notre travail en raison du calcul à haute précision de l'énergie de corrélation.

A partir des cinq courbes de potentiel correspondant aux cinq orientations sélectionnées de $C^+ - H_2$, on peut calculer les cinq coefficients radiaux v_{000} , v_{200} , v_{020} , v_{220} , v_{222} de l'équation 4.2. La figure 4.2 montre la dépendance en R de ces coefficients.

L'observation de la figure 4.2 montre que les coefficients qui sont directement impliqués dans les transitions de C^+ et de H_2 ($\lambda_1 = \lambda_2 = 2$) ont une amplitude plus faible que les autres coefficients. On peut donc supposer que la section efficace pour l'excitation simultanée de C^+ et de H_2 sera très faible comparée aux autres.

4.3 Calculs de collision

Pour décrire le processus de collision de C^+ et H_2 on tient compte de la structure fine de C^+ . Les états de ce système sont décrits par le nombre quantique j ($j = 0, 1, 2$) qui est le nombre quantique rotationnel de H_2 et j_a ($j_a = 1/2$ ou $3/2$) qui est le moment

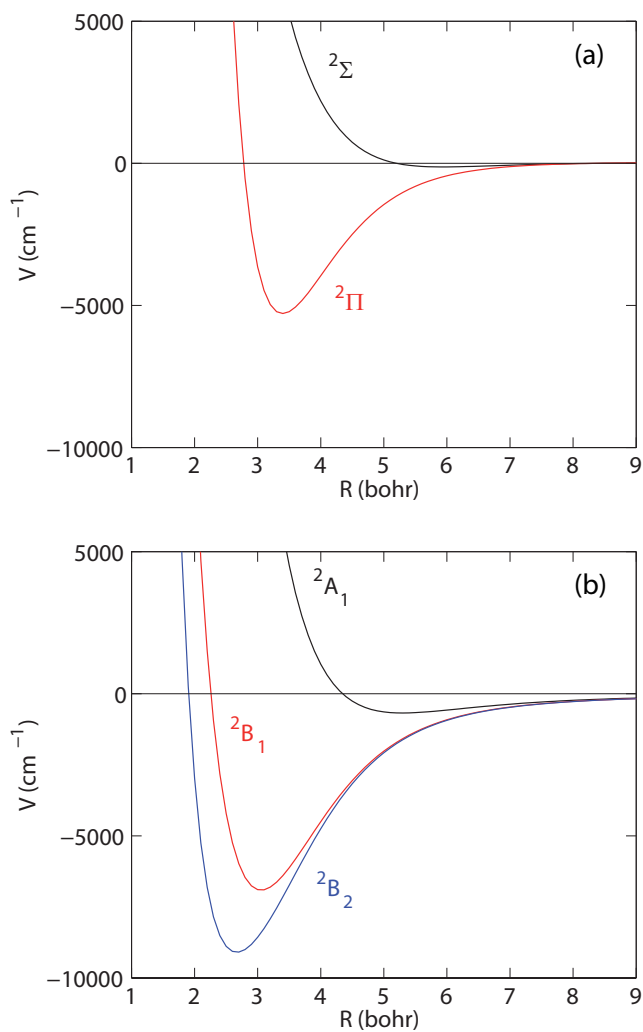


FIGURE 4.1 – Courbes d'énergie potentielle *ab initio* pour l'interaction C^+-H_2 . (a) Courbes d'énergie potentielle $^2\Sigma$ et $^2\Pi$ (en symétrie $C_{\infty v}$) en fonction de R . (b) Courbes d'énergie potentielle de symétrie 2A_1 , 2B_1 , et 2B_2 (en symétrie C_{2v}) en fonction de R .

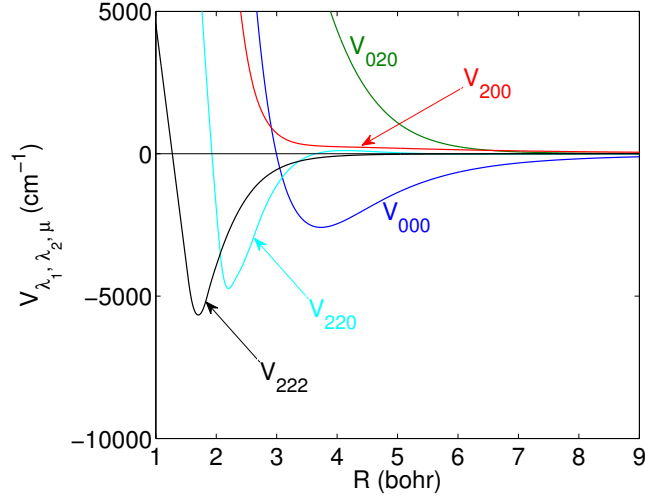


FIGURE 4.2 – Coefficients du développement radial en polynomes de Legendre en fonction de R .

angulaire électronique total de C^+ . Le calcul de la section efficace intégrale d'une espèce à couche ouverte telle que $C^+(j_a)$ avec $H_2(j)$ pour donner $C^+(j'_a)+H_2(j')$ est donné dans la référence [33].

Tous les calculs de collision ont été effectués en utilisant le logiciel HIBRIDON [1]. La fonction d'onde a été propagée de $R = 1$ bohr jusqu'à 80 bohr.

Les niveaux d'énergie ont été déterminés à partir des données spectroscopiques expérimentales : la constante rotationnelle de H_2 est $B_0=59.3340 \text{ cm}^{-1}$ [72] et la constante spin-orbite de C^+ est égale à $A_{so} = 42.28 \text{ cm}^{-1}$ [81]. La masse réduite du système $C^+ + H_2$ est $\mu = 1.726 \text{ amu}$. A chaque valeur de l'énergie de collision, la valeur maximum du moment angulaire total J_{\max} a été augmentée jusqu'à ce que la section efficace converge à 0.01 \AA^2 près. Pour une énergie totale de 2800 cm^{-1} on a augmenté J_{\max} jusqu'à $J_{\max} = 100$.

Pour obtenir une base complète, on a inclus tous les états rotationnels de H_2 avec $j \leq 12$. Nous avons imposé cette base large afin de représenter correctement la profondeur de puits des SEP qui conduit à un important couplage avec des canaux fermés aux faibles énergies de collision. En effet pour les petites distances R l'énergie potentielle permet une excitation rotationnelle temporaire durant la collision.

Les sections efficaces ont été calculées pour une grille de 1360 énergies totales dans l'intervalle suivant : $1 \leq E_{\text{tot}} \leq 2800 \text{ cm}^{-1}$. On peut déterminer les constantes de vitesse à la température T à partir des sections efficaces $\sigma_{i \rightarrow f}$ par une moyenne sur l'énergie de collision E_c :

$$k_{i \rightarrow f}(T) = \left[\frac{8}{\pi \mu (k_B T)} \right]^{1/2} \times \int_0^{\infty} \sigma_{i \rightarrow f}(E_c) \exp(-E_c/k_B T) dE_c \quad (4.4)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, i et f désignent les niveaux initiaux et finaux de collision. Les sections efficaces ont été calculées pour une énergie allant jusqu'à 2800 cm^{-1} ce qui nous permet de déterminer la constante de vitesse jusqu'à la température de 500 K sans perte de précision.

On verra dans le paragraphe suivant que les sections efficaces présentent de nombreuses résonances qui nécessitent une grille très fine en énergie de la section efficace. Afin d'analyser très précisément ces résonances, il faudrait utiliser une grille encore plus fine. Cependant, les effets de ces résonances étroites sur les constantes de vitesse sont faibles. On a fait un compromis et on a utilisé un pas de 1 pour les énergies jusqu'à 1000 et un pas de 5 pour les énergies allant de 1000 à 2800 (énergies en cm^{-1}).

4.4 Résultats

On utilise la démarche de calcul détaillée précédemment et on détermine la variation de la section efficace de relaxation spin-orbite de $C^+ + H_2$ ($j = 0, 1, 2$) en fonction de l'énergie de la collision. La possible (dés)-excitation de H_2 a été prise en compte. La figure 4.3 présente la dépendance avec l'énergie de la section efficace de désexcitation de C^+ par H_2 ($j = 0, 1$).

L'allure des courbes est décroissante en fonction de l'énergie de collision. On observe beaucoup de résonances se produisant soit par effet tunnel à travers la barrière d'énergie centrifuge (résonances de forme), soit dues à la présence du potentiel attractif qui permet à H_2 d'être temporairement piégé dans le puits, ce qui donne lieu à des états quasi-liés (résonance de Feshbach) avant que le complexe ne se dissocie [125].

On peut aussi remarquer que des différences existent entre les processus de collision en fonction du spin nucléaire de H_2 . La section efficace correspondant à l'état rotationnel H_2 ($j = 1$) est légèrement plus grande que celle de H_2 ($j = 0$). Cette tendance a été observée pour des molécules comme CO [144], SiS [80] et peut être expliquée par le très grand nombre de résonances qui se recouvrent partiellement.

La dépendance en fonction de l'énergie des sections efficaces de désexcitation de la relaxation spin-orbite de C^+ en collision avec l'ortho- H_2 ($j = 1$) apparaît plus lisse que celle des collisions avec le para- H_2 . Par conséquent, les caractéristiques des résonances sont moins visibles avec l'ortho- H_2 .

On a utilisé les sections efficaces pour déterminer les constantes de vitesse de relaxation électronique des ions C^+ dans un état spin-orbite excité par collision avec

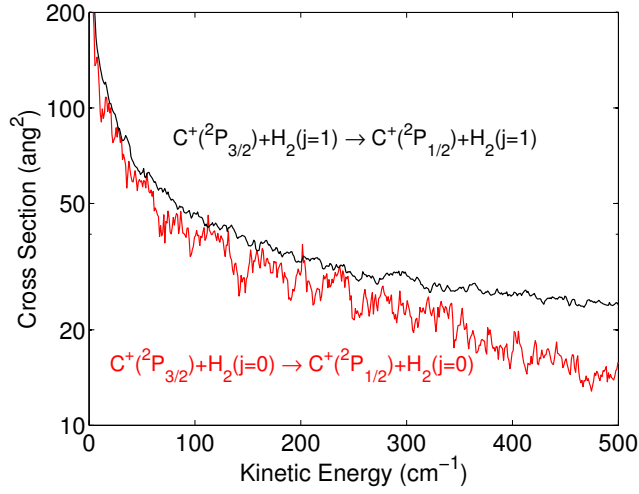


FIGURE 4.3 – Variation avec l'énergie des sections efficaces intégrales $C^+(^2P_{3/2})+H_2(j = 0) \rightarrow C^+(^2P_{1/2})+H_2(j = 0)$ et $C^+(^2P_{3/2})+H_2(j = 1) \rightarrow C^+(^2P_{1/2})+H_2(j = 1)$.

$H_2(j = 0 - 2)$ en effectuant une moyenne de Boltzman sur la distribution des énergies de collision [voir Eq. (4.4)].

La figure 4.4 montre la variation de la constante de vitesse en fonction de la température. On peut observer une variation faible des constantes de vitesse avec la température. On peut remarquer aussi que la constante de vitesse correspondant à la désexcitation simultanée de C^+ et de $H_2(j = 2)$ est plus petite que celle correspondant à la désexcitation de C^+ seul, mais elle n'est pas complètement négligeable. Généralement les constantes de vitesse correspondant à la collision de $H_2(j > 0)$ sont similaires. Cependant dans le cas présent, le coefficient de vitesse pour la collision avec $H_2(j = 2)$ est plus faible que celui pour la collision avec $H_2(j = 1)$. Ceci peut s'expliquer par la grandeur de la constante de vitesse pour la désexcitation simultanée de C^+ et $H_2(j = 2)$. En effet, pour des collisions entre $C^+(^2P_{3/2})$ et $H_2(j = 2)$, la désexcitation simultanée de C^+ et de H_2 peut se produire. Ceci conduit à une constante de vitesse plus faible contrairement aux collisions entre $C^+(^2P_{3/2})$ et $H_2(j = 1)$ où seulement le processus de relaxation spin-orbite peut se produire. Cependant si l'on considère la relaxation totale de $C^+(^2P_{3/2})$ en collisions avec $H_2(j = 2)$ i.e. la somme de la transition élastique $H_2(j = 2) \rightarrow H_2(j = 2)$ et de l'inélastique $H_2(j = 2) \rightarrow H_2(j = 0)$, on trouve que les constantes de vitesse de relaxation de $C^+(^2P_{3/2})$ par $H_2(j = 1)$ et $H_2(j = 2)$ sont similaires.

Le même comportement peut aussi expliquer la dépendance en température de la constante de vitesse $C^+(^2P_{3/2}) + H_2(j = 0) \rightarrow C^+(^2P_{3/2}) + H_2(j = 0)$. En effet

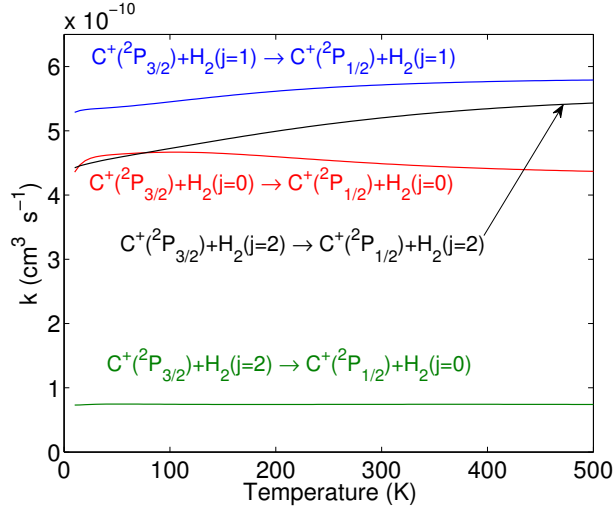


FIGURE 4.4 – Variation avec la température des constantes de vitesses de la transition spin orbite de l'ion $C^+(^2P)$ par collision avec $H_2(j = 0, 1, 2)$.

aux températures intermédiaires, l'excitation de $H_2(j = 0) \rightarrow H_2(j = 2)$ se produit et entre en compétition avec la processus rotationnellement élastique $H_2(j = 0) \rightarrow H_2(j = 0)$, ce qui conduit à une faible décroissance de cette constante de vitesse aux hautes températures.

La table 4.1 présente la comparaison des constantes de vitesse calculées lors de ce travail avec celles de Flower et Launay. On peut conclure qu'il y a un bon accord entre les deux résultats. Néanmoins, les constantes de vitesse du calcul présent sont plus grandes de 30% à 50% par rapport à celles de Flower et Launay qui sont actuellement utilisées dans les applications astrophysiques. La plus grande déviation peut être remarquée au voisinage des températures inférieures à 100 K. Cette différence peut être expliquée par la différence des surfaces d'énergie potentielle utilisées pour le calcul. En effet Flower et Launay [47] utilisent des surfaces d'énergie potentielle qui ne décrivent pas correctement la partie à courte portée, ces auteurs indiquent que leur constantes de vitesse peut avoir une incertitude allant jusqu'à 50% pour les températures supérieures à 50 K et probablement plus pour les températures plus faibles. On note cependant un accord global très satisfaisant. Cette comparaison montre que le processus étudié n'est pas trop sensible à la précision des SEP.

Il est par ailleurs intéressant de noter que la variation avec la température de la constante de vitesse $C^+(^2P_{3/2})+H_2(j = 0) \rightarrow C^+(^2P_{1/2})+H_2(j = 0)$ est différente dans les deux calculs. Les constantes de Flower et Launay croissent avec les énergies croissantes alors que nos constantes croissent puis décroissent. Ceci peut s'expliquer

TABLE 4.1 – Comparaison des constantes de vitesse des transitions spin-orbite $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ du cation C^+ (unités : $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). La première ligne du tableau indique la transition rotationnelle de H_2 .

| T (K) | 0 \rightarrow 0 | | 1 \rightarrow 1 | | 2 \rightarrow 2 | 2 \rightarrow 0 |
|-------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|-------------------|
| | $k^{(a)}$ | $k_{FL}^{(b)}$ | $k^{(a)}$ | $k_{FL}^{(b)}$ | $k^{(a)}$ | $k^{(a)}$ |
| 10 | 4.36 | 3.00 | 5.29 | 4.40 | 4.43 | 0.73 |
| 20 | 4.53 | 3.40 | 5.33 | 4.60 | 4.48 | 0.73 |
| 50 | 4.63 | 3.90 | 5.37 | 4.90 | 4.58 | 0.74 |
| 100 | 4.67 | 4.30 | 5.45 | 5.10 | 4.72 | 0.74 |
| 200 | 4.59 | 4.60 | 5.62 | 5.60 | 4.99 | 0.74 |
| 300 | 4.48 | ... | 5.71 | ... | 5.20 | 0.74 |
| 500 | 4.36 | ... | 5.79 | ... | 5.43 | 0.74 |

- (a) Nos résultats.
(b) Flower et Launay [47].

par la faible grandeur de leur constante de vitesse pour l'excitation simultanée de C^+ and H_2 , qui entre en compétition avec le processus $C^+(^2P_{3/2})+H_2(j=0) \rightarrow C^+(^2P_{1/2})+H_2(j=0)$. Cet effet est probablement la conséquence des différences entre nos courbes de potentiel et celles de Flower et Launay.

4.5 Discussion et conclusion

Nous avons présenté des calculs quantiques de la constante de vitesse pour la transition $C^+(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ induite par collision avec la molécule H_2 pour les deux spins nucléaires différents de H_2 (ortho et para). Les calculs ont été effectués avec de nouvelles courbes d'énergie potentielle obtenues par l'utilisation de méthodes *ab initio* hautement corrélées.

La relaxation spin orbite de $C^+(^2P_{3/2})$ est plus efficace quand la molécule H_2 est dans un niveau rotationnel $j=1$ plutôt que dans $j=0$. La relaxation est moins efficace, mais non négligeable, lorsque C^+ est en collision avec $H_2(j=2)$. Les nouvelles constantes de vitesse devraient aider à mieux interpréter les observations de l'émission de C^+ obtenues par les télescopes actuels et futurs.

Comme première application et dans le but de tester l'effet des nouvelles constantes de vitesse sur l'émission de la transition $C^+(^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$, nous avons effectué des calculs de transfert radiatif dans les conditions typiques des nuages interstellaires où l'hydrogène est principalement moléculaire.

Il faut noter que les constantes de vitesse ont été sommées sur les états finaux $j'=0$

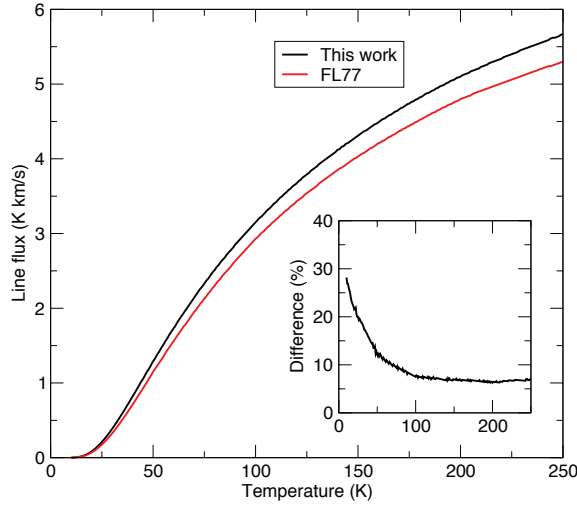


FIGURE 4.5 – Flux (en $K.km.s^{-1}$) de la raie d'émission de $C^+ \ ^2P_{3/2} \rightarrow \ ^2P_{1/2}$ à $158 \ \mu m$ en fonction de la température cinétique pour deux ensembles de coefficients de vitesse (Notre travail et celui de Flower et Launay [47]). L'insert montre la différence relative en pourcentage entre les deux flux. Voir le texte pour les conditions physiques détaillées.

et $j' = 2$ et moyennées sur une distribution de Boltzman des états initiaux. L'ortho- H_2 a été limité à $j = 1$. Le rapport ortho-para de H_2 est ~ 1 dans le MIS [110], et cette valeur a été adoptée dans les calculs sans équilibre thermodynamique local (non-ETL) effectués avec le code RADEX [136] qui utilise l'approximation "Large Velocity Gradient" (LVG). La colonne densité de H_2 et la largeur de raie ont été prises à partir des valeurs typiques dérivées par Langer *et al.* [84] à partir de la composante "sombre" de nuages interstellaires diffus, c'est à dire $n(H_2)=300 \text{ cm}^{-3}$, $N(C^+)=2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, et $\Delta v=3 \text{ km s}^{-1}$. La température varie de 10 à 250 K.

La figure 4.5 décrit la variation du flux de la transition $C^+((^2P_{3/2}) \rightarrow (^2P_{1/2}))$ en fonction de la température dans un intervalle allant de 10 jusqu'à 250 K. On peut observer que le flux de la transition $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ croît rapidement au dessus de ~ 25 K, montrant que l'émission de C^+ est bien une sonde efficace du gaz diffus chaud. Nos résultats conduisent à un flux émis similaire mais plus grand que celui déterminé par les calculs antérieurs de Flower et Launay [47]. La plus grande différence relative est en fait obtenue pour des températures en dessous de 50 K, où elle peut atteindre 30% comme attendu à partir des résultats présentés dans la table 4.1.

Chapitre 5

Excitation rotationnelle du methyldynium deutéré (CD^+) par He

5.1 Introduction

L'ion CH^+ est une espèce importante pour la chimie du milieu interstellaire. Cet ion a été détecté pour la première fois par Douglas et Herzberg [31] dans les nuages moléculaires diffus, il a ensuite été l'objet de nombreuses observations. Cependant l'abondance observée de CH^+ pose problème car cet ion est très surabondant par rapport à la valeur prédite par les modèles. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer cette surabondance, notamment le faible taux de destruction de cet ion par collision avec l'hydrogène atomique, l'espèce la plus abondante dans les milieux diffus. Le mécanisme récemment considéré est le suivant :



Cette réaction a été l'objet de nombreuses études théoriques [128, 63, 140] et expérimentales [109] (voir chapitre 6). Cependant, les résultats théoriques très récents de Werfelli et al. 2015 [140], obtenus à partir d'une surface de potentiel de très grande qualité, ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux aux températures inférieures à 100 K [109], ce qui ne permet pas de conclure sur la très faible réactivité de CH^+ à basse température.

L'étude des molécules deutérées est très utile pour la compréhension des modèles chimiques et des propriétés physiques des nuages moléculaires. Bien que le rapport des abondances D/H soit estimé de l'ordre de $\approx 1.5 \cdot 10^{-5}$ [112, 107] dans le milieu

interstellaire, ce rapport varie par de larges facteurs selon l'environnement. Ce rapport dépend très fortement de l'évolution physique et chimique du nuage moléculaire étudié. L'observation des molécules deutérées est donc un moyen permettant d'avoir des informations sur la formation des nuages moléculaires.

Cependant, aux basses densités du milieu interstellaire, l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) n'est pas toujours réalisé. La détermination des abondances des espèces moléculaires demande alors la connaissance des taux de collision des molécules considérées avec les espèces les plus abondantes. De nombreux résultats théoriques et expérimentaux ont été obtenus ces dernières années pour les collisions avec He, H_2 et les électrons (voir [115] et références incluses) mais très peu ont concerné les espèces deutérées. On suppose généralement que les coefficients de collision du principal isotopologue est une bonne approximation des taux de collision des isotopologues secondaires. Cette approximation qui peut être acceptable pour la substitution d'atomes lourds n'est pas réaliste dans le cas de la substitution H/D ainsi que cela a été montré dans les cas de $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ [121], NH/ND [34], HCN/DCN [30] et dans une moindre mesure pour $\text{HCO}^+/\text{DCO}^+$ [19, 18]. Les rapports des coefficients de collision varient par des facteurs importants avec la température, les systèmes étudiés et les transitions considérées. Des résultats théoriques récents [129, 64, 135] ont été obtenus pour l'excitation collisionnelle de CH^+ par He. A notre connaissance, aucun résultat n'a été obtenu pour l'excitation collisionnelle de CD^+ par He, c'est l'objectif du travail présenté ici.

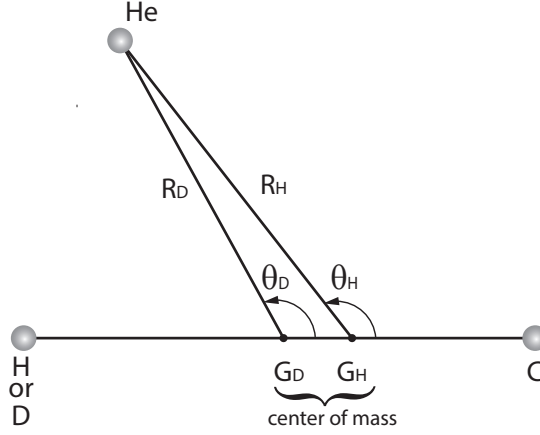
Le paragraphe suivant décrit la méthodologie utilisée et les détails des calculs. Les résultats sont ensuite présentés et discutés.

5.2 Méthodologie du calcul

5.2.1 Surface de potentiel

Notre objectif est de calculer les coefficients de collision pour les premiers niveaux de CD^+ ($v=0$) et de les comparer aux résultats obtenus pour CH^+ [135]. La constante rotationnelle de CD^+ (7.564669 cm^{-1}) étant presque 2 fois inférieure à celle de CH^+ (13.93070 cm^{-1}) [118, 102], nous supposons que les couplages avec les états rotationnels du niveau vibrationnel $v=1$ situé à $2035.3982 \text{ cm}^{-1}$ sont négligeables aux relativement faibles températures considérées ici.

Nous utilisons dans ce travail une approche " rigid body " pour une distance à l'équilibre $\text{C-D}=2.13728 a_0$ et la surface de potentiel (PES) analytique développée par Stoecklin et Voronin(2008) [129] pour l'étude du système $\text{CH}^+\text{-He}$. Cette surface a été calculée dans une approche " coupled cluster" BCCD(T) en utilisant les orbitales


 FIGURE 5.1 – Coordonnées de Jacobi pour les surfaces CH^+ -He and CD^+ -He.

de Brueckner [65] et une approche supermoléculaire. La base a-cc-pVQZ de Woon et Dunning [149] augmentée par les fonctions de liaison de Tao et Pan [130] a été utilisée. La procédure de contreponds a été prise en compte afin de corriger les erreurs de superposition de base [14]. Le modèle analytique de la PES a été obtenu en utilisant la méthode RKHS [68] qui décrit avec précision la partie à longue portée de la surface.

A l'approximation Born-Oppenheimer, les potentiels électroniques de l'état fondamental de CH^+ -He et CD^+ -He sont les mêmes et ils ne dépendent que de la distance mutuelle des atomes. La seule différence entre les deux surfaces est la position du centre de masse prise comme origine des coordonnées de Jacobi utilisées pour les calculs de dynamique. Pour CD^+ -He, nous avons utilisé les coordonnées de Jacobi R_D et θ_D liées au centre de masse G_D du système au lieu de R_H et θ_H [34] valable pour les collisions CH^+ -He (voir Figure 5.1). $\theta_D = 0^\circ$ correspond à l'approche CD^+ —He.

La transformation s'écrit :

$$V_{\text{CD-He}}(R_D, \theta_D) = V_{\text{CH-He}}(R_H, \theta_H) \quad (5.2)$$

avec :

$$R_H = \sqrt{R_D^2 + r_1^2 + 2R_D r_1 \cos(\theta_D)}$$

$$\theta_H = \text{Arcsin}\left(\frac{R_D}{R_H} \sin \theta_D\right)$$

r_1 est la distance séparant les centres de gravité G_H et G_D .

$$r_1 = r \left(\frac{m_D}{(m_C + m_D)} - \frac{m_H}{(m_C + m_H)} \right),$$

m_C , m_D et m_H sont respectivement les masses des atomes C, D et H, r est la distance à l'équilibre C-D.

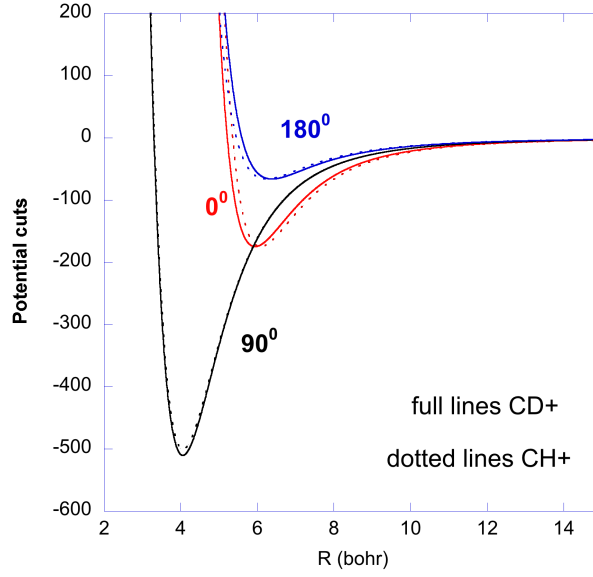


FIGURE 5.2 – Coupes pour $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ des surfaces $\text{CH}^+\text{-He}$ et $\text{CD}^+\text{-He}$. La distance R est en bohr et les énergies sont en cm^{-1} .

Le potentiel $V(R, \theta)$ a été ensuite développé sur une base de polynômes de Legendre $P_l(\cos \theta)$ sous la forme l'équation 5.3 selon la procédure décrite dans Werner et al. (1989) [141], adaptée aux calculs de dynamique. Le développement a inclus les fonctions P_l jusqu'à $l_{\text{max}} = 19$.

$$V(R, \theta) = \sum_l V_l(R) P_l(\cos \theta), \quad (5.3)$$

Les deux surfaces semblent très peu différentes (voir Fig. 5.2), néanmoins le déplacement du centre de masse entre les surfaces $\text{CH}^+\text{-He}$ et $\text{CD}^+\text{-He}$ conduit à des développements en polynômes de Legendre très différents pour les deux systèmes ainsi que le montre la figure 5.3. On remarque en particulier la très grande différence des coefficients $l = 1$ et $l \geq 3$ qui devrait conduire à de grandes différences dans les sections efficaces.

5.2.2 Calculs de collision

Les calculs close-coupling (voir chapitre) ont été effectués avec le code Molscat [2] afin d'obtenir les sections efficaces pour les transitions entre les premiers niveaux de CD^+ . Les calculs ont été effectués pour une grille d'énergies totales allant de 16 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} avec un pas variable de façon à bien décrire l'ouverture des seuils et la zone de résonance. Le pas choisi a donc été de 0.1 cm^{-1} pour $E \leq 200 \text{ cm}^{-1}$, 0.2 cm^{-1} pour $200 \leq E \leq 500 \text{ cm}^{-1}$, 0.5 cm^{-1} pour $500 \leq E \leq 800 \text{ cm}^{-1}$, 1 cm^{-1}

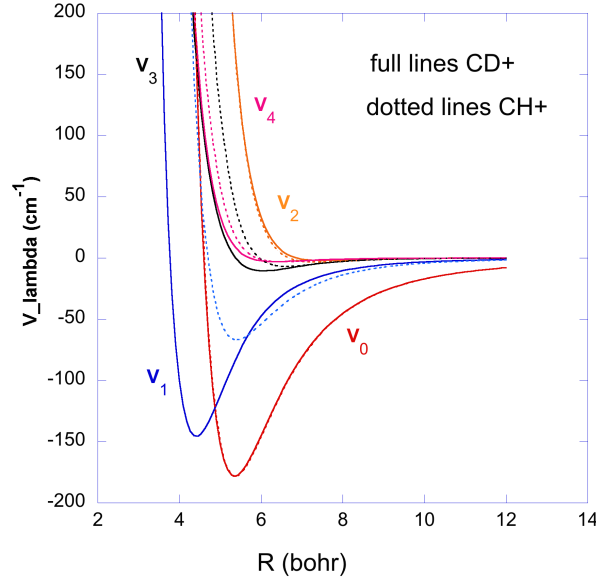


FIGURE 5.3 – Variation avec la distance R des coefficients $V_l(R)$. La distance R est en bohr et les énergies sont en cm^{-1} .

pour $800 \leq E \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$ et une grille plus large au delà de 1000 cm^{-1} . Cette grille d'énergie permet de bien représenter les résonances de forme ou de Feshbach apparaissant dans les sections efficaces.

En moyennant les sections efficaces sur une distribution maxwellienne des vitesses à la température T , on obtient les constantes de vitesse $k_{\alpha \rightarrow \beta}(T)$:

$$k_{\alpha \rightarrow \beta}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu k_B^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \sigma_{\alpha \rightarrow \beta} E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c \quad (5.4)$$

où $\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}$ est la section efficace entre le niveau initial α et le niveau final β , μ est la masse réduite du système et k_B est la constante de Boltzmann.

Afin d'assurer la convergence des sections inélastiques, il est nécessaire d'utiliser dans les calculs une base de niveaux assez étendue de CD^+ incluant des niveaux énergétiquement inaccessibles (voies fermées). Ainsi, aux plus hautes énergies, 25 niveaux rotationnels de CD^+ ont été inclus dans la base.

De plus, dans le code Molscat, il est nécessaire d'ajuster très soigneusement les paramètres de propagation afin de garantir la convergence des calculs. Pour toutes les énergies considérées, la distance minimum a été prise égale à 3 bohr et la distance maximum a été ajustée en fonction de l'énergie de collision. Le paramètre STEPS a aussi été ajusté en fonction de l'énergie, allant de 40 aux plus faibles énergies à 20 pour les énergies supérieures à 200 cm^{-1} . La masse réduite du système est égale à 3.11338

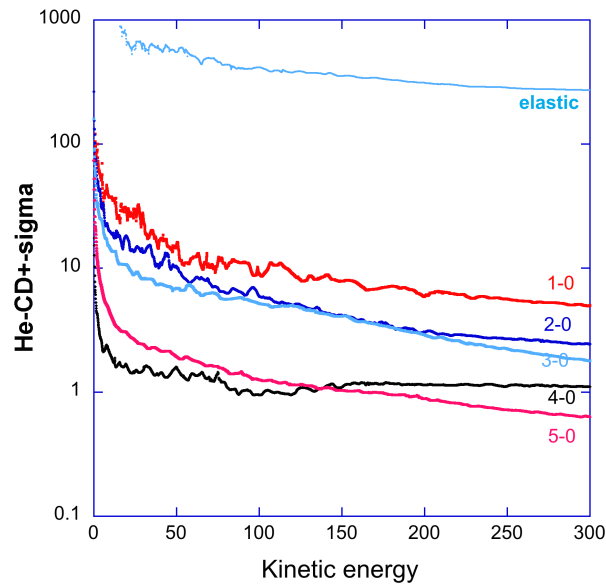


FIGURE 5.4 – Sections efficaces élastique $j=0$ et de de-excitation vers le niveau $j=0$.

amu. On a utilisé les constantes spectroscopiques de Sauer et Spirko (2013) [118].

5.3 Résultats

5.3.1 Sections efficaces et Constantes de vitesse

La figure 5.4 montre la variation des sections efficaces élastique et de de-excitation rotationnelle vers le niveau rotationnel $j = 0$. Le même type de variation est trouvé pour les autres sections. Ainsi que remarqué pour les sections efficaces de CH^+ avec He [135], les sections élastiques sont pratiquement constantes à basse énergie et voisines de la valeur donnée par la formule de Langevin. Ceci montre qu'à ces énergies la collision est dominée par le potentiel à longue portée en R^{-4} . La variation avec l'énergie des sections inélastiques montre un régime de résonances jusqu'à une énergie d'environ 500 cm^{-1} ce qui correspond pratiquement à la profondeur du puits de potentiel. Ces résonances sont des résonances de forme ou de Feshbach liées à la formation d'états quasi-liés dans le puits de potentiel.

Les figures 5.5 et 5.6 montrent la variation avec la température des constantes de vitesse de CD^+ en collision avec He, pour des températures allant de 10 à 200 K, typiques des températures du MIS. Les constantes de vitesse en de-excitation présentent une variation lente en fonction de la température. A une température donnée, les constantes de vitesse décroissent pour des Δj croissants.

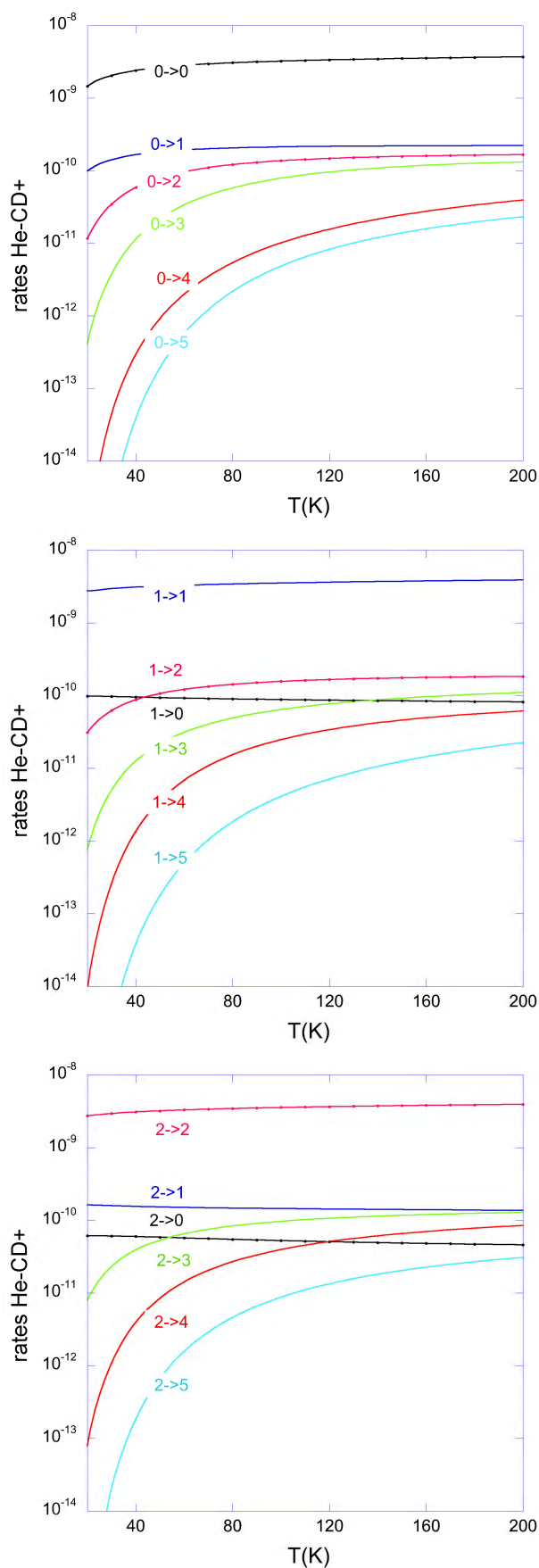


FIGURE 5.5 – Variation avec la température T (en K) des coefficients de vitesse (en $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour les transitions partant des niveaux $j = 0, 1, 2$.

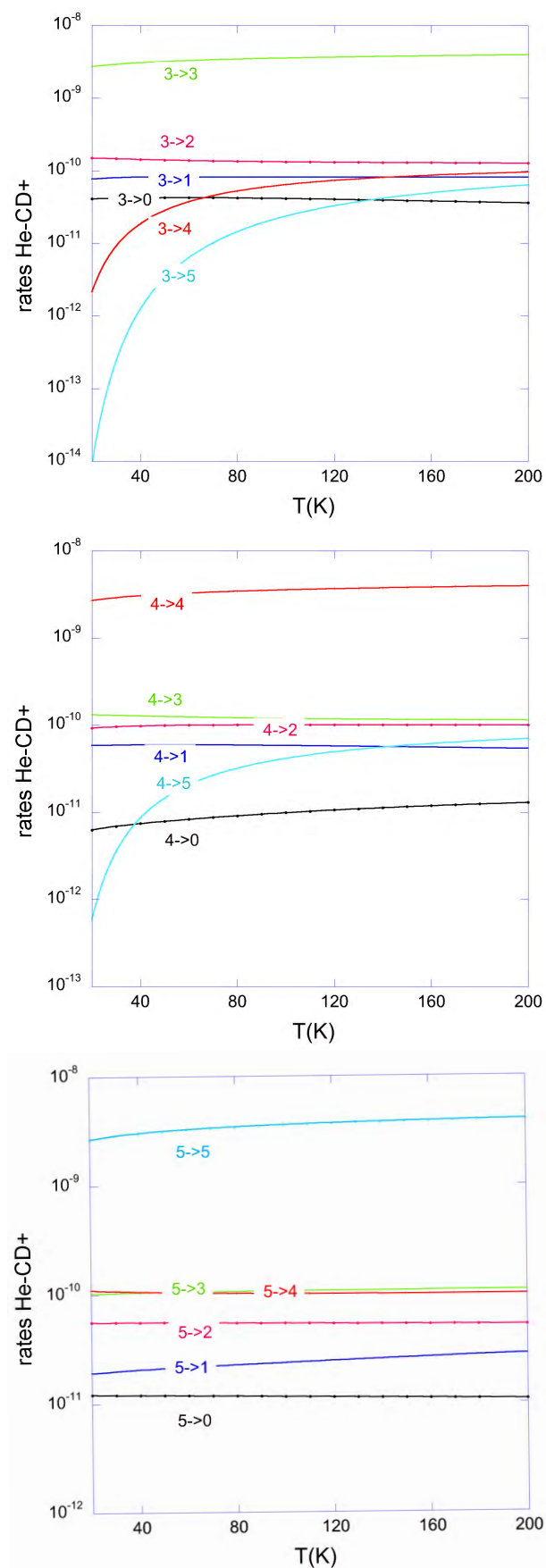


FIGURE 5.6 – Variation avec la température T (en K) des coefficients de vitesse (en $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour les transitions partant des niveaux $j = 3, 4, 5$.

TABLE 5.1 – Niveaux d'énergie (cm⁻¹) de CD⁺ et CH⁺

| j | CD ⁺ | CH ⁺ |
|-----|-----------------|-----------------|
| 0 | 0.0000 | 0.0000 |
| 1 | 15.1277 | 27.8559 |
| 2 | 45.3734 | 83.5347 |
| 3 | 90.7178 | 166.9702 |
| 4 | 151.1315 | 278.0636 |
| 5 | 226.5758 | 416.6825 |

5.3.2 Comparaison avec les résultats de collisions CH⁺-He

Il est important de comparer les résultats obtenus pour les collisions He-CD⁺ avec ceux obtenus précédemment pour les collisions He-CH⁺ par Hammami et al. [64] et plus récemment par Turpin et al. [135] avec la même surface de potentiel que celle utilisée ici pour les collisions He-CD⁺. Tout d'abord, on constate que les constantes de vitesse He-CH⁺ calculées dans l'approximation "rigid body" sont assez proches des résultats obtenus précédemment par Hammami et al. [64] et très proches de ceux obtenus en couplant rotation et vibration [135]. La différence avec les résultats Hammami et al. peut provenir de la différence entre les surfaces de potentiel et de la nécessité de prendre en compte les interactions à grande distance, importantes à basse énergie. Par contre l'accord avec les résultats de Turpin et al. [135] est excellent à l'exception de la valeur obtenue à 200 K pour la transition $j = 4 \rightarrow j' = 3$ ainsi que précédemment remarqué par Turpin et al. [135]. Ceci montre que le couplage rotation-vibration est quasi négligeable aux températures considérées.

Ainsi que mis en évidence pour les systèmes NH/ND [34] et HCN/DCN [30], les taux des isotopologues peuvent différer de facteurs importants, variables selon les transitions. Ces différences sont dues à plusieurs effets. Tout d'abord, on note que les masses réduites bien qu'assez voisines ne sont pas égales et surtout que les constantes rotationnelles diffèrent d'un facteur proche de 2 (voir table 5.1). Par ailleurs, le changement de position du centre de masse entre les deux systèmes modifie le développement en polyômes de Legendre de la surface (voir Fig. 5.3). Enfin, le traitement par Turpin et al. [135] des collisions He-CH⁺ a tenu compte du couplage rotation-vibration en incluant les niveaux $v = 0, 1$ de CH⁺ dans la base d'états utilisée. Afin de mesurer ce dernier effet, nous avons repris des calculs He-CH⁺ "rigid-body" en utilisant la surface CH⁺-He [135] pour la distance d'équilibre C-H=2.13728 a_0 . Les figures 5.7, 5.8 et 5.9 montrent les différents résultats obtenus pour respectivement les transitions $\Delta J = 1$, $\Delta J = 2$ et $\Delta J > 2$.

Les différences entre les constantes de vitesse He-CH⁺ et He-CD⁺ sont très grandes

pour les transitions $\Delta J = 1$ et $\Delta J = 3$ et de moins grande ampleur pour les transitions $\Delta J = 2$. Ceci reflète globalement les différences dues au développement en polynômes de Legendre de la surface, avec des différences importantes pour $l = 1$ et $l = 3$. Le rapport des constantes de vitesse He-CH⁺ et He-CD⁺ varie fortement avec la température et les transitions considérés.

5.4 Discussion et conclusion

Les coefficients de vitesse d'excitation et de-déexcitation rotationnelle de CD⁺ par collision avec He ont été calculés pour les niveaux $j = 0 - 5$ et des températures comprises entre 10 K et 200 K. Ces calculs ont été effectués dans une approche "close-coupling" à partir de la surface de potentiel obtenue pour le système CH⁺-He. Cette surface a été transformée pour tenir compte du changement de position du centre de masse de CD⁺-He par rapport à CH⁺-He. Nous avons utilisé une approche "rigid body", fixant la géométrie de CD⁺ à sa géométrie à l'équilibre.

Les résultats obtenus montrent une variation très faible en fonction de la température des constantes de vitesse en de-déexcitation. La comparaison des résultats avec ceux obtenus précédemment pour CH⁺-He montre des effets isotopiques très importants comme observé pour d'autres espèces, notamment pour NH/ND [34] et HCN/DCN [30]. On peut en conclure que les constantes de vitesse obtenues pour l'isotopologue principal ne peuvent être utilisées pour la modélisation de l'isotopologue deutéré car des différences par des facteurs importants peuvent exister.

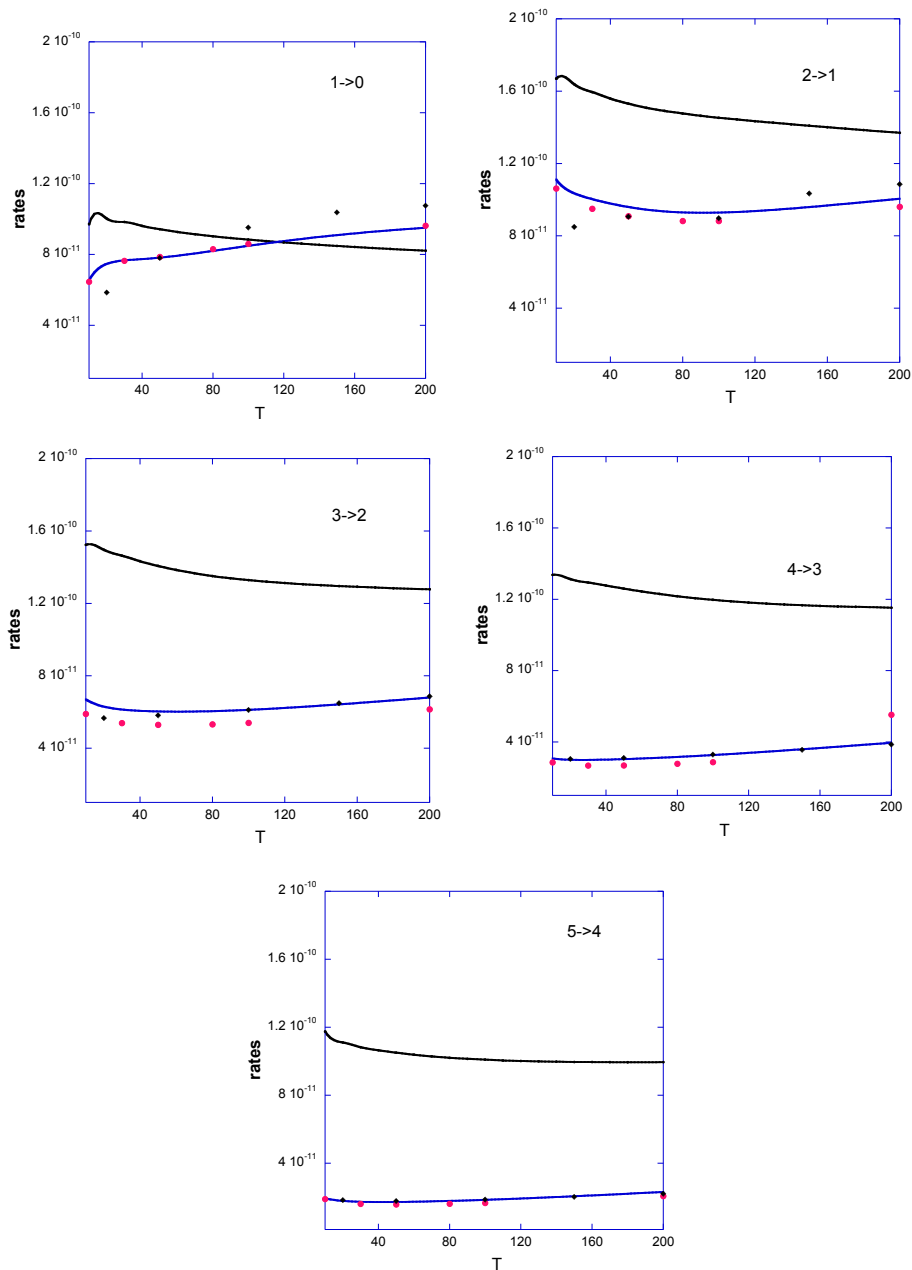


FIGURE 5.7 – Variation avec la température T (en K) des coefficients de vitesse (en $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour les transitions $\Delta J = 1$: traits noirs : résultats He- CD^+ , traits bleus : résultats He- CH^+ ("rigid body"). Les points noirs correspondent aux valeurs ("rigid body") de Hammami et al. [64] et les points rouges aux résultats He- CH^+ [135] couplant rotation et vibration.

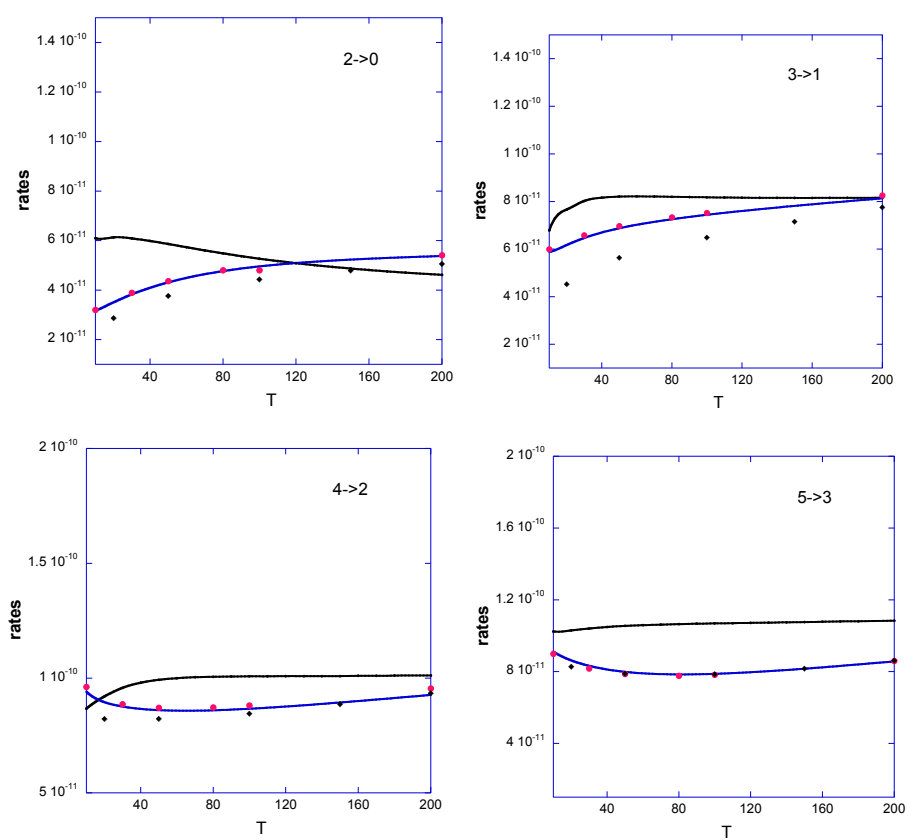


FIGURE 5.8 – Comme pour la Fig. 5.7 pour les transitions $\Delta J = 2$.

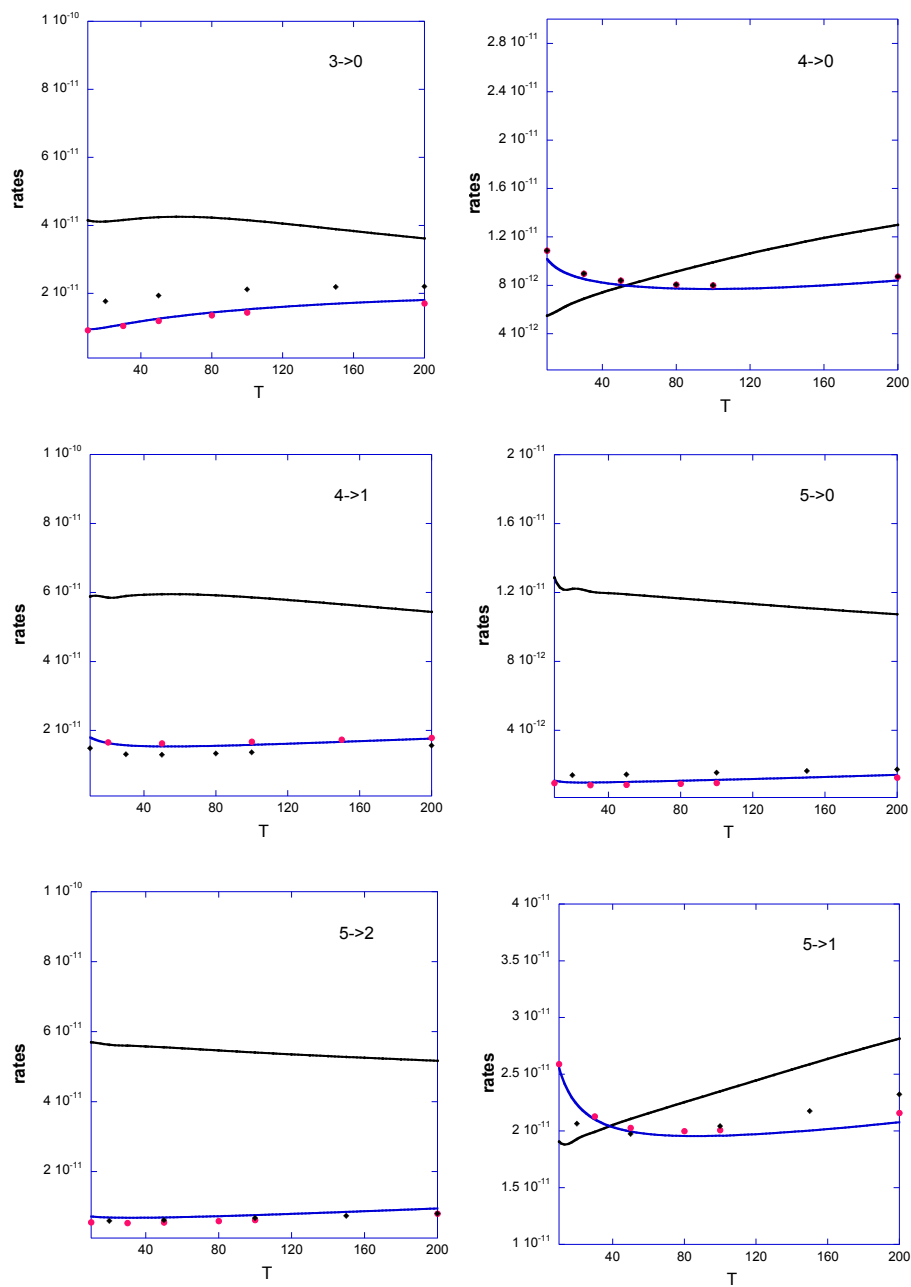


FIGURE 5.9 – Comme pour la Fig. 5.7 pour les transitions $\Delta J > 2$.

Chapitre 6

Taux de réaction à basse température de $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$

6.1 Introduction

Depuis sa découverte [31] dans le milieu interstellaire en 1941, la surabondance observée du cation méthylidyne CH^+ est encore une question non résolue. Sa collision avec H , qui est l'atome le plus abondant dans le milieu interstellaire, conduit à la formation de H_2 par la réaction d'abstraction $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$ qui est exothermique de 0,39 eV. Le processus inverse peut difficilement être considéré comme un mécanisme possible pour la production de la molécule CH^+ dans les conditions interstellaires, excepté dans le gaz à haute température dans les régions de chocs ou dans les zones illuminées par l'ultraviolet, régions où H_2 peut être vibrationnellement excité [150, 5]. Cependant, d'autres travaux ont montré que même l'hypothèse des chocs n'est pas totalement concluante par rapport aux observations [49, 60]. De toutes façons, la détermination précise de la constante de vitesse de cette réaction est un sujet majeur pour la modélisation des mécanismes de production et de destruction de CH^+ dans le milieu interstellaire. En 2007, la première étude théorique sur la dynamique de réaction [63] a prédit un grand coefficient de vitesse de l'ordre de $k = 2.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, indépendant de la température en dessous de 20 K, puis diminuant pour les températures plus élevées à cause de l'ouverture des canaux de la réaction d'échange $\text{H}' + \text{CH}^+ \rightarrow \text{H} + \text{CH}'^+$ et des processus inélastiques. Ce résultat est en bon accord avec les taux déterminés par la théorie de capture de Langevin, qui est basée sur une interaction isotrope du type $-C_4/R^4$ entre un ion et une espèce neutre, et aussi avec les données expérimentales disponibles à ce moment là pour la gamme de

température de 50 K à 1000 K.

En 2011, une nouvelle mesure de la constante de vitesse de la réaction d'abstraction [109] a été publiée et a révélé une diminution inattendue de plus d'un ordre de grandeur de la constante de vitesse de réaction lorsque la température diminue de 60 K à 10 K. Ce résultat suggère qu'il existe un seuil dans la dépendance avec l'énergie translationnelle autour de 11 K. Dans une tentative d'interprétation de leurs résultats, les auteurs ont étudié la dépendance de la constante de vitesse en fonction de la population rotationnelle de l'état initial de CH^+ , en supposant que la réactivité est faible pour l'état $j = 0$ et augmente avec l'excitation rotationnelle. La forte diminution de la constante de vitesse pourrait donc être facilement expliquée puisque l'état $j = 0$ est dominant dans la population rotationnelle thermique aux températures inférieures à 30 K. Cependant, la faible réactivité spécifique de l'état $j = 0$ n'avait pas d'explication évidente. Cette question a motivé plusieurs travaux théoriques [138, 62, 88]. Grozdanov et McCarroll [62] ont présenté un traitement statistique où l'alignement des réactifs est contrôlé par l'interaction d'induction à longue portée. La dépendance angulaire des états rotationnels adiabatiques a été étudiée, et il a été trouvé que les états correspondant à $j = 0$ et $j = 1$ ont tendance à être alignés dans la configuration linéaire C-H-H. En excluant la contribution de l'état $j = 0$ et partiellement de $j = 1$, un bon accord avec la constante de vitesse expérimentale a été obtenu. Cependant, cette étude est basée uniquement sur l'interaction d'induction, qui n'est un modèle d'énergie potentielle fiable que pour des réactifs séparés par une distance d'au moins $10 a_0$ alors que la barrière d'énergie observée sur le potentiel en configuration linéaire se produit à une distance de l'ordre de $5 a_0$. De 10 jusqu'à $5 a_0$ la dépendance angulaire de la surface d'énergie potentielle (SEP) change considérablement, comme il sera montré ci-dessous. De fait, le modèle de Grozdanov et McCarroll néglige complètement l'effet de réorientation par lequel les réactifs peuvent éviter la barrière de potentiel et ont un accès facile au puits de potentiel.

Une nouvelle surface globale d'énergie potentielle (notée ci-dessous WS) a été obtenue par Warmbier & Schneider [138] en 2011. Ils ont calculé la constante de vitesse de la réaction selon une méthode de trajectoires quasiclassiques et aussi une approche de diffusion quantique indépendante du temps. Pour la réaction d'abstraction, ils ont trouvé une constante de vitesse qui est en accord avec les données expérimentales à 50 et 100 K, et qui diminue pour les températures plus basses. La décroissance du taux à basse température n'est pas aussi rapide que les données expérimentales, mais la tendance est la même. Récemment, Bovino et al.[13] ont présenté une étude quantique de la réaction d'abstraction, en utilisant la surface WS avec des résultats très similaires. On peut montrer que le bon accord trouvé dans ces travaux théoriques avec l'expérience est en fait la conséquence d'un modèle de SEP ne tenant pas compte de

l'interaction longue portée. La plus grande distance entre les réactifs utilisée dans les calculs des énergies *ab initio* est de l'ordre de $12 a_0$, et le modèle mathématique de la surface WS est basé sur des fonctions exponentielles des distances internucléaires. Par conséquent, l'énergie d'interaction donnée par la SEP WS diminue de façon exponentielle au-delà de la distance de coupure de $12a_0$, alors qu'un modèle réaliste devrait inclure un comportement en R^{-n} nécessaire pour représenter les énergies d'interactions d'induction et de dispersion.

Examinons l'effet de cette coupure. En première approximation, la constante de vitesse est donnée par le produit de la vitesse relative moyenne des réactifs et de la section efficace. La section efficace est proportionnelle au carré du paramètre d'impact maximum de la réaction. Quand la température diminue, la vitesse des réactants diminue. Si le potentiel d'interaction est nul au-delà d'une distance de coupure, le paramètre d'impact maximal pour la réaction ne peut pas être supérieur à la distance de coupure. La diminution de la vitesse ne peut plus être compensée par l'augmentation du paramètre d'impact et, par conséquent, la constante de vitesse diminue. Si l'on considère le potentiel d'interaction isotrope $-C_4/R^4$, le paramètre d'impact peut être directement relié à l'énergie de collision. Dans le cas de la réaction CH^++H , $C_4 = \alpha_{\text{H}}/2$ où α_{H} est la polarisabilité de l'atome d'hydrogène. Pour une collision à 10 K, le paramètre d'impact calculé est $23 a_0$ et à 50 K, c'est $15.5 a_0$. Ces valeurs sont nettement plus grandes que la distance de coupure de la SEP WS. Une autre SEP a été publiée récemment par Li et al. [88] (notée ci-dessous LZH). Avec un seuil de coupure à $10 a_0$ et une décroissance exponentielle au-delà de cette valeur, le défaut de cette surface est similaire à celui de la SEP WS.

Un modèle réaliste de l'interaction à longue portée est une condition de base indispensable pour obtenir un calcul fiable à basse température des constantes de vitesse d'un système collisionnel ionique. La prise en compte de tous les effets quantiques, y compris les interférences et les résonances est également nécessaire. Seule l'approche quantique indépendante du temps est adéquate pour une très faible énergie de collision car la méthode QCT ne respecte pas la conservation de l'énergie vibrationnelle de l'état fondamental. Par ailleurs les calculs de diffusion par une méthode quantique dépendante du temps auraient besoin d'un paquet d'ondes beaucoup trop étendu dans l'espace et dans le temps. Le but de ce travail est de vérifier si les constantes de vitesse expérimentales peuvent être reproduites à l'aide d'un calcul quantique de diffusion en utilisant une SEP incluant les interactions à longue distance. Il est aussi nécessaire d'étudier l'effet de l'excitation rotationnelle initiale dans le but d'interpréter des résultats expérimentaux. Comme dans toutes les études précédentes sur ce système, une seule SEP est utilisée, ce qui revient à négliger les couplages non adiabatiques.

6.2 Surface d'énergie potentielle

6.2.1 Calculs *ab-initio* des énergies d'interaction de $\text{H}+\text{CH}^+$

La molécule CH^+ est composée de 6 électrons, la configuration électronique de son niveau fondamental est $X^1\Sigma^+$, et le premier état excité est de symétrie $^3\Pi$. La collision de CH^+ avec l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ^2S conduit aux états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule CH_2^+ en configuration linéaire. Ces deux états, dont l'un est dégénéré deux fois, corréleront avec deux états $^2A'$ et un état $^2A''$ lorsque le système CH_2^+ n'est plus en configuration linéaire. En configuration linéaire, l'état $^2\Sigma^+$ est répulsif et croise l'état $^2\Pi$ qui est attractif. En configuration non-linéaire, les deux états $^2A'$ ne se croisent pas. On a donc deux intersections coniques dont les lignes de croisement se situent dans les deux espaces de configurations linéaires de type C-H-H et H-C-H. Nous avons montré dans un travail précédent [128] que les lignes de croisement se situent à des énergies plus élevées d'environ 0.1 eV que celle des réactifs dans leur état fondamental. Donc si on considère seulement des collisions à basse température, on peut réduire le problème collisionnel à la seule SEP fondamentale qui est de symétrie $^2A'$. Notre but est donc de construire un modèle numérique de cette SEP.

L'énergie électronique a été calculée par la méthode MRCI+Q incluant la correction de Davidson, avec des orbitales obtenues par un calcul CASSCF. L'espace actif a été développé sur six orbitales moléculaires avec 5 électrons actifs. Les deux électrons de coeur du carbone n'ont pas été corrélés. Pour les calculs électroniques, nous avons utilisé la base d'orbitales atomiques aug-cc-pV5Z optimisée par Dunning. Dans la région des deux intersections coniques situées dans la voie des réactifs, pour les configurations linéaires H-C-H et C-H-H, la fonction d'onde électronique est mieux décrite par le mélange des deux états qui se croisent. En conséquence, dans le calcul CASSCF, la fonction d'onde a été calculée en utilisant des orbitales moléculaires moyennées sur les deux états $^2A'$ et cette procédure a été maintenue pour toute la surface.

Tous les calculs ont été effectués dans une approche supermoléculaire. L'énergie d'interaction est donc la différence de deux énergies qui sont très proches lorsque la distance entre les réactifs est grande. En conséquence les calculs de fonctions d'onde électroniques ont été effectués avec un seuil de convergence de 10^{-9} Hartree pour les énergies, de 10^{-13} u.a. pour les intégrales à 1 ou 2 électrons, et de 10^{-15} u.a. pour les préfacteurs des intégrales [143].

Pour ce système à trois atomes, les coordonnées de Jacobi sont bien adaptées. Comme CH_2^+ possède 3 degrés de liberté, il est nécessaire d'avoir un ensemble de trois coordonnées pour représenter sa géométrie. Ces coordonnées sont : ρ_n , distance entre le centre de masse de chacun des diatomes et l'atome opposé, R_n est la longueur de chacune des liaisons des diatomiques, φ_n l'angle entre l'axe de la diatomique et la

droite qui relie le centre de masse de la diatomique et l'atome opposé (voir Figure 6.1).

Un ensemble de 11235 points *ab initio* a été calculé afin de déterminer les paramètres de la fonction représentant la SEP. Les domaines de calculs de ces points sont définis comme suit. Pour l'arrangement C^++H_2 , R_1 varie de $1.1 a_0$ à $1.9 a_0$, ρ_1 parcourt l'intervalle $[1.4 - 50] a_0$ et φ_1 varie de 0 à 90° . Pour l'arrangement CH^++H , ρ_2 varie de la façon suivante : de $1.5 a_0$ à $3.4 a_0$ par pas de $0.1 a_0$ et par pas de $0.2 a_0$ de $3.6 a_0$ à $7.5 a_0$, enfin on atteint la distance $50 a_0$ par pas de $0.5 a_0$, pour bien décrire le comportement de notre système à longue distance. D'autre part on a fait varier la distance R_2 dans l'ensemble de valeurs $[1.8, 2.0, 2.130283, 2.2, 2.4, 2.6, 2.8] a_0$ associée à l'élongation de la diatomique y compris la distance d'équilibre $2.130283 a_0$, et l'angle θ_1 a varié de 0° à 180° . A chaque point de la grille les géométries ont été calculées en utilisant l'ensemble de programmes de chimie quantique Molpro [143].

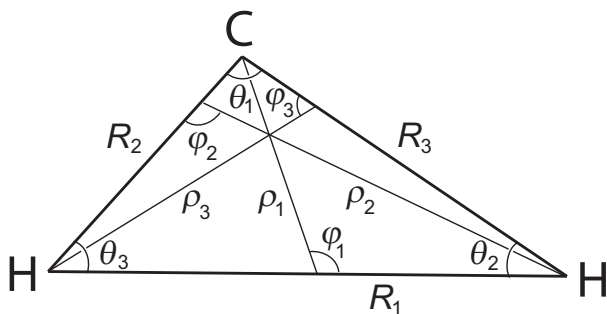


FIGURE 6.1 – Définition du système de coordonnées

6.2.2 Développement analytique de la surface

Cette section se propose d'expliciter la stratégie adoptée pour décrire analytiquement l'énergie potentielle du système triatomique CH_2^+ , en incluant aussi les énergies d'interaction à longue distance entre les réactifs CH^++H et entre les produits C^++H_2 .

Pour cela l'énergie potentielle peut s'écrire comme la somme de termes à deux corps et de termes à trois corps.

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{HH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{CH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{CH}}^{(2)}(R_3) + V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (6.1)$$

où R_1, R_2 et R_3 sont respectivement les distances interatomiques H-H, C-H et C-H (voir Fig. 6.1). Les termes d'interaction à deux corps sont définis par :

$$V_{\text{AB}}^{(2)}(R) = \frac{b_0^{\text{AB}}}{R} e^{-\alpha_{\text{AB}} R} + e^{-\beta_{\text{AB}} R} \sum_{i=1}^{N_{\text{AB}}} b_i^{\text{AB}} R^i \quad (6.2)$$

Le terme à trois corps est la somme du potentiel à courte portée V_{SR} et de l'énergie d'interaction à longue portée :

$$V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{SR}}(R_1, R_2, R_3) + V_{\text{LR}}(R_1, R_2, R_3) \quad (6.3)$$

La fonction potentielle doit être symétrique par rapport à l'échange des noyaux H, donc symétrique par rapport à la permutation des distances R_2 et R_3 . Le potentiel courte portée V_{SR} est le produit d'un polynôme 3D et d'une fonction d'amortissement *ad-hoc* qui tend vers zéro quand l'une des distances devient grande. On ajoute aussi un terme V_c qui permet de décrire les barrières de potentiel engendrées par les intersections coniques.

$$V_{\text{SR}}(R_1, R_2, R_3) = P(S_1, S_2, S_3)e^{-\gamma_1 R_1 - \gamma_2 (R_2 + R_3)} + V_c(R_1, R_2, R_3) \quad (6.4)$$

où S_1, S_2 et S_3 sont les coordonnées symétriques qui se transforment comme les représentations irréductibles du groupe de symétrie \mathbf{S}_2 :

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{2}(R_2 + R_3) \\ S_2 &= \frac{1}{2}(R_2 - R_3) \\ S_3 &= R_1 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Le polynôme 3D s'écrit sous la forme suivante :

$$P(S_1, S_2, S_3) = \sum_{i,j,k} C_{ijk} S_1^i S_2^{2j} S_3^k \quad (6.6)$$

où la somme s'étend sur toutes les valeurs entières positives de i, j, k telles que

$$0 \leq i + 2j + k \leq N_P \quad (6.7)$$

où N_P désigne le degré du polynôme.

Notons que la coordonnée S_2 apparaît toujours avec une puissance paire dans le développement ci-dessus. En effet, S_2 est la seule coordonnée qui est antisymétrique par rapport à la permutation de R_2 et R_3 . Comme on veut que le potentiel soit symétrique par rapport à cette permutation, il faut donc utiliser S_2^2 comme fonction de base.

Afin de reproduire le potentiel créé par le croisement des deux états à courte distance on a ajouté le terme V_c .

$$V_c(R_1, R_2, R_3) = F_1(R_2, R_3, \theta_1) + F_1(R_3, R_2, \theta_1) + F_2(R_1, R_3, \theta_2) + F_2(R_1, R_2, \theta_3) \quad (6.8)$$

$$F_n(R_i, R_j, \theta_k) = e^{-\alpha_i(\pi - \theta_k)^2} e^{-\alpha_r(R_j - R^{(0)})^2} G_n(R_i, \theta_k) \quad (6.9)$$

$$G_n(R_i, \theta_k) = g_{n1}(R_i) + g_{n2}(R_i) - \sqrt{(g_{n1}(R_i) - g_{n2}(R_i))^2 + (2v \sin \theta_k)^2} \quad (6.10)$$

$$g_{nk}(R_i) = a_{nk}e^{-b_{nk}R_i} \quad (6.11)$$

Le terme V_c est un terme correctif local qui permet de reproduire les barrières de potentiel et les points de rebroussement engendrés par les intersections coniques pour les configurations linéaires de type C-H-H ou bien H-C-H. La symétrie de permutation des atomes H est aussi prise en compte.

La partie à longue portée de l'énergie potentielle est développée sur une somme des trois arrangements H^++CH^+ , $\text{H}+\text{CH}^{++}$ et H_2+C^+ de la manière suivante :

$$V_{\text{LR}}(R_1, R_2, R_3) = \sum_{i=1}^3 f_i(R_1, R_2, R_3) U_i(\rho_i(R_1, R_2, R_3), \varphi_i(R_1, R_2, R_3)) \quad (6.12)$$

où f_i est la fonction de commutation qui sélectionne l'arrangement i et U_i est l'énergie d'interaction [17] entre l'atome et la molécule diatomique composant chaque arrangement i .

$$f_i(R_1, R_2, R_3) = \frac{1}{2} (1 - \tanh[\gamma_i^s(3\delta_i - \delta_j - \delta_k)]) \quad (6.13)$$

avec $i \neq j \neq k$, et $\delta_i = R_i - R_i^e$, où R_i^e est la distance d'équilibre de la molécule diatomique du $i^{\text{ième}}$ arrangement. La fonction de commutation agit de la manière suivante. Lorsque la distance internucléaire i est proche de sa valeur d'équilibre diatomique tandis que les deux autres distances sont grandes, alors la fonction de commutation f_i est égale à 1 dans l'arrangement i puisque δ_i est petit et δ_j et δ_k sont grands tous les deux et elle vaut zéro pour les deux autres arrangements.

Voyons maintenant quelles sont les composantes de l'énergie U_i d'interaction à longue distance. Pour l'arrangement H_2+C^+ , on peut utiliser les interactions charge-quadrupôle, charge-dipôle induit et charge-hexa-décapôle :

$$U_1(\rho_1, \varphi_1) = \sum_{n=3}^5 C_{1n}(\varphi_1) \left(\frac{\chi(\rho_1)}{\rho_1} \right)^n \quad (6.14)$$

On définit la fonction d'amortissement à courte distance $\chi(\rho_i)$

$$\chi(\rho_i) = [1 - \exp(-\alpha_d \rho_i^2)] \quad (6.15)$$

Dans le cas de l'arrangement H_2+C^+ , on a une interaction entre un cation atomique et une molécule homonucléaire, donc sans moment dipolaire, mais avec des moments quadrupolaire et hexadécapolaire non nuls. Les termes de l'énergie d'interaction s'écrivent donc comme suit :

$$C_{13}(\varphi_1) = \frac{Q_{\text{H}_2}}{2} (3 \cos^2 \varphi_1 - 1) \quad (6.16)$$

$$C_{14}(\varphi_1) = -\frac{\alpha_{\text{H}_2}}{2} - \frac{1}{6} (\alpha_{\parallel \text{H}_2} - \alpha_{\perp \text{H}_2}) (3 \cos^2 \varphi_1 - 1) \quad (6.17)$$

$$C_{15}(\varphi_1) = \frac{\Phi_{\text{H}_2}}{8} (35 \cos^4 \varphi_1 - 30 \cos^2 \varphi_1 + 3) \quad (6.18)$$

Pour les deux arrangements $\text{H}'+\text{CH}^+$ et $\text{H}+\text{CH}'^+$, on retient les termes charge-dipôle induit, dipôle-dipôle induit et la dispersion :

$$U_i(\rho_i, \varphi_i) = \sum_{n=4}^6 C_{in}(\varphi_i) \left(\frac{\chi(\rho_i)}{\rho_i} \right)^n \quad \text{for } i = 2, 3 \quad (6.19)$$

$$C_{i4} = -\frac{\alpha_{\text{H}}}{2} \quad (6.20)$$

$$C_{i5}(\varphi_i) = -2\alpha_{\text{H}}\mu_{\text{CH}^+} \cos \varphi_i \quad (6.21)$$

$$C_{i6}(\varphi_i) = -\frac{\alpha_{\text{H}}}{2} \mu_{\text{CH}^+}^2 (3 \cos^2 \varphi_i + 1) - \frac{I_{\text{H}} I_{\text{CH}^+}}{I_{\text{H}} + I_{\text{CH}^+}} \frac{3\alpha_{\text{H}}}{2} \times \left[\alpha_{\text{CH}^+} + \frac{1}{6} (\alpha_{\parallel \text{CH}^+} - \alpha_{\perp \text{CH}^+}) (3 \cos^2 \varphi_i - 1) \right] \quad (6.22)$$

6.2.3 Résultats

TABLE 6.1 – Comparaison des valeurs calculées et expérimentales des propriétés spectroscopiques des molécules diatomiques.

| propriété | CH ⁺ | | H ₂ | |
|------------------------------------|-----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| | calc. | exp. | calc. | exp. |
| $r_e(a_0)$ | 2.135 | 2.137 ^a | 1.401 | 1.401 ^a |
| ω_e (cm ⁻¹) | 2851 | 2858 ^b | 4398 | 4401 ^a |
| $\omega_e x_e$ (cm ⁻¹) | 58 | 59 ^b | 118 | 121 ^a |
| D_0 (eV) | 4.067 | 4.085 ^c | 4.470 | 4.478 ^a |

^a Huber & Herzberg [72]

^b Carrington & Ramsay [23]

^c Hechtfisher et al. [66]

La surface de potentiel effective est obtenue par l'ajustement des paramètres linéaires de la fonction définie précédemment en utilisant la méthode des moindres carrés pondérés. Les poids les plus grands ont été placés sur les points *ab initio* qui sont les plus importants pour la dynamique réactionnelle. Ce sont les points dont l'énergie potentielle n'est pas supérieure de 1 eV à l'énergie des réactifs. De plus, on a défini les poids associés aux points situés à longue distance pour l'arrangement $\text{H}+\text{CH}^+$ de manière proportionnelle au carré de la distance entre les réactifs. L'erreur moyenne quadratique de l'ajustement sur la totalité de la grille est égale à 33 meV. Dans la

région où l'énergie potentielle est inférieure à 1 eV au-dessus de l'énergie des réactifs, l'erreur moyenne quadratique est égale à 25 meV. Pour $\rho_i \geq 6 a_0$ elle vaut 5 meV et pour $\rho_i \geq 10 a_0$ elle est égale à 0.2 meV. Toutes les valeurs des paramètres de la fonction représentant la SEP sont rassemblées dans l'appendice à la fin de ce chapitre.

Nous présentons dans le tableau 6.1 une comparaison des données spectroscopiques des réactifs et des produits avec les données disponibles dans la littérature. Un bon accord est noté, ce qui signifie que les énergies rovibrationnelles calculées des réactifs et des produits sont proches des valeurs expérimentales. L'énergie de dissociation D_0 de la réaction est égale à 0.402 eV, proche de la valeur expérimentale 0.393 eV.

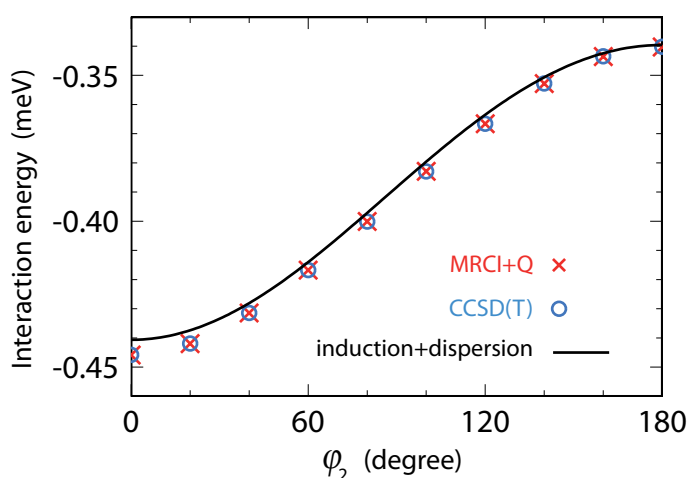


FIGURE 6.2 – Comparaison des énergies *ab initio* et de l'énergie d'interaction à longue distance pour l'arrangement $\text{H} + \text{CH}^+$, avec $\rho_2 = 20 a_0$ et $R_2 = 2.135 a_0$.

L'énergie d'interaction à longue portée dans l'arrangement $\text{H} + \text{CH}^+$ a été calculée à la fois par des calculs CCSD(T) et par des calculs MRCI+Q. Cette dernière méthode ne satisfait pas à la propriété d'extensivité de l'énergie (en anglais "size consistency error"), contrairement à la méthode CCSD(T). Cette erreur est réduite par la correction de Davidson mais l'erreur résiduelle est difficile à estimer et elle pourrait introduire une erreur significative sur l'énergie d'interaction à longue distance. Pour évaluer le taux d'erreur, on a fait une comparaison entre les deux méthodes *ab initio*. La figure 6.2 montre un excellent accord entre les deux méthodes. La conclusion de cette comparaison est que l'erreur d'extensivité des énergies MRCI+Q est négligeable.

Afin de valider l'expression analytique de la surface de potentiel, il faut aussi s'assurer que l'écart entre les énergies *ab initio* et la représentation analytique soit la plus faible possible. La figure 6.2 montre que notre modèle analytique et les énergies *ab initio* sont en très bon accord. A grande distance entre les réactants, l'énergie d'interaction est égale à la somme de l'énergie de dispersion et de l'énergie d'induction

dont les expressions sont données par les équations (6.19, 6.20 6.21 et 6.22). Un même bon accord avec les énergies *ab initio* est également obtenu pour différentes valeurs de ρ_2 allant de $15 a_0$ à $50 a_0$. Aucune barrière d'énergie n'a été trouvée, excepté celle à courte distance résultant de l'intersection conique.

Une comparaison entre les énergies d'interaction à longue distance incluses dans les SEP WS [138], LZH [88] et celle présentée ci-dessus peut être observée dans la Fig. 6.3.

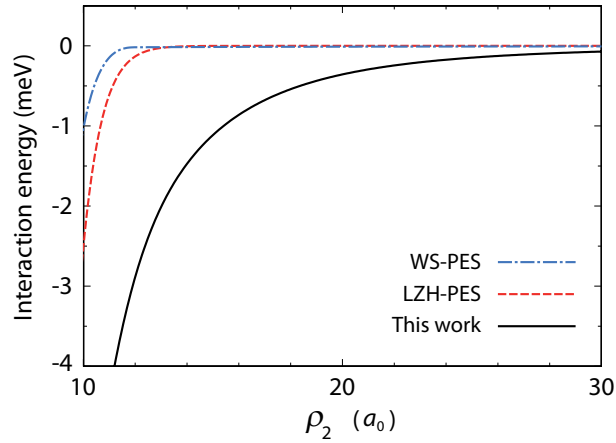


FIGURE 6.3 – Energie d'interaction à longue distance calculée avec les coordonnées de Jacobi de l'arrangement $\text{H}+\text{CH}^+$, avec $\phi_2 = 130^\circ$ et R_2 égal à la distance d'équilibre de CH^+ , pour les SEP WS, LZH et celle calculée dans notre travail.

Notre SEP est clairement dominée par l'interaction à longue distance en R^{-4} tandis que les deux autres SEP ne sont attractives que pour $\rho_2 < 12 a_0$ et sont d'énergie quasiment nulle pour les distances de séparation plus grandes. En conséquence, les SEP WS et LZH ne peuvent pas reproduire la dépendance correcte en température des constantes de vitesse dans le domaine des basses températures. En effet, pour une interaction isotrope de type $-\frac{1}{2}\alpha_{\text{H}}R^{-4}$, si on veut un paramètre d'impact maximum inférieur ou égal à $12 a_0$, alors la théorie de capture de Langevin montre que l'énergie de collision doit être d'au moins 137 K.

Les résultats des calculs des propriétés caractéristiques de l'état fondamental de CH_2^+ sont présentés dans le tableau 6.2 en comparaison avec les dernières valeurs expérimentales et les calculs théoriques les plus récents. Il est à noter que les trois premières lignes de ce tableau ont été obtenues à partir des SEP interpolées, tandis que les lignes suivantes sont directement les résultats de calculs *ab initio*. Donc, dans les trois premières lignes du tableau, l'erreur inclut à la fois l'erreur due au calcul *ab initio* et l'erreur due à l'interpolation. La valeur expérimentale de la fréquence de

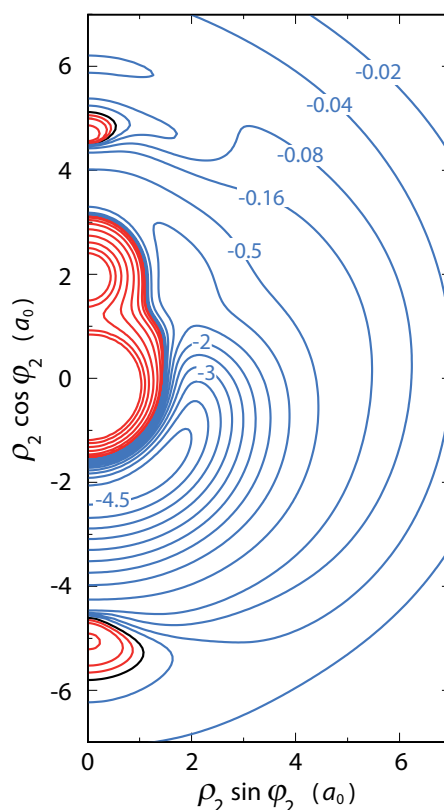


FIGURE 6.4 – Contours de la surface pour l’arrangement $\text{H} + \text{CH}^+$ avec $R_2=1.135 a_0$. Les niveaux sont identifiés par l’énergie en eV. L’origine des coordonnées correspond au centre de masse de CH^+ . Au-dessous de -0.5 eV, les contours bleus sont espacés de 0.5 eV. Le contour d’énergie zéro est noir. L’énergie zéro correspond à la limite de dissociation de $\text{H} + \text{CH}^+$. Les contours rouges correspondent à une énergie positive, démarrant à 0.01 eV. L’énergie de chaque contour rouge est obtenue en multipliant par deux l’énergie du contour rouge immédiatement inférieur.

pliage (ν_2) est extraite d’un rapport préliminaire et doit être confirmée [21]. Les valeurs calculées de la géométrie d’équilibre sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

La figure 6.4 présente une coupe bidimensionnelle de la surface globale 3D d’énergie potentielle obtenue pour l’arrangement $\text{H} + \text{CH}^+$ en coordonnée de Jacobi. On peut observer sur la figure, pour les deux structures linéaires $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{H}-\text{H}$, les barrières de potentiel engendrées par les intersections coniques. Nous pouvons également observer que le minimum global de la surface d’énergie potentielle est accessible directement, sans barrières de potentiel, à partir des réactants pour un large intervalle angulaire allant de 30° à 150° .

Par comparaison à la SEP précédente réalisé pour ce système [128], la surface

TABLE 6.2 – Valeurs calculées et expérimentales de la géométrie d'équilibre, de l'énergie de dissociation et des fréquences vibrationnelles (harmoniques et fondamentales) du minimum global de symétrie C_{2v} de CH_2^+ ($R_3 = R_2$).

| Méthode | R_2 (a_0) | θ_1 (deg.) | D_e (eV) | ω_1 or ν_1 (cm^{-1}) | ω_2 or ν_2 (cm^{-1}) | ω_3 or ν_3 (cm^{-1}) |
|---------------------------------|--------------------|----------------------|---------------|---|---|---|
| MRCI+Q/aug-cc-pV5Z ^a | 2.073 | 139.7 | 4.822 | 2963 ^b | 1001 ^b | 3298 ^b |
| MRCI+Q/aug-cc-pVQZ [128] | 2.075 | 137.3 | 4.861 | | | |
| MRCI+Q/aug-cc-pV6Z [88] | 2.067 | 141.0 | 4.813 | 2983 ^b | 957 ^b | 3283 ^b |
| MRCI/aug-cc-pVQZ/5Z [11] | 2.088 | 139.8 | 4.811 | | | |
| CCSD(T)/aug-cc-pV5Z [16] | 2.066 | 140.4 | | 3011 ^b | 965 ^b | 3260 ^b |
| CCSD(T)/CBS [22] | | | | 2899 ^c | 997 ^c | 3132 ^c |
| Exp. [148, 114, 21] | 2.088 | 139.8 | | | 961 ^c | 3131 ^c |

^a Notre travail^b fréquence harmonique^c fréquence fondamentale

calculée ici présente plusieurs améliorations. Le nombre de points *ab initio* utilisé est cinq fois plus grand, la base d'orbitales atomiques est plus large, l'erreur moyenne quadratique d'interpolation est plus petite et l'exothermicité est plus proche de la valeur expérimentale. Enfin la description de l'interaction à longue distance a été améliorée pour les réactifs et les produits.

6.3 Calcul de dynamique quantique

6.3.1 Méthode et détails des calculs

Le calcul de dynamique collisionnelle utilise la SEP définie plus haut. La méthode ABC [122] a été employée pour calculer les observables de la réaction. Cette méthode a été développée pour le traitement des collisions directes, c'est à dire pour les réactions où les réactifs et les produits sont séparés par une barrière d'énergie potentielle. Cependant dans le cas des réactions où les réactifs et les produits sont séparés par un puits de potentiel, la méthode ABC peut être mise en question car elle utilise les fonctions vibrationnelles diatomiques des trois arrangements pour le développement des fonctions de surface qui sont, rappelons-le, les fonctions propres de l'Hamiltonien interne hypersphérique. Cette simplification revient à utiliser un potentiel de référence

constant, plutôt que le vrai potentiel triatomique pour une valeur donnée de l'hyper-rayon [122]. Dans le cas d'un puits peu profond, tel que celui de la surface quadruplet de OH_2^+ , un bon accord a été observé entre la méthode ABC et une méthode quantique dépendante du temps [20] dont la précision ne fait pas de doute. Pour des SEP avec un puits profond, il n'y a pas de calcul exact auquel on puisse se référer, mais des résultats apparemment fiables obtenus avec ABC ont été publiés [90, 138].

La précision des calculs de diffusion réalisés par le code ABC est contrôlée par plusieurs paramètres. Ces paramètres sont la valeur maximale de l'hyper-rayon, le nombre de secteurs de propagation, la valeur maximale du nombre quantique de rotation et la valeur maximale de l'énergie interne dans n'importe quel arrangement, notés respectivement ρ_{\max} , N_s , j_{\max} et E_{\max} . Les deux derniers paramètres définissent la base de fonctions utilisée, dans laquelle tous les états des réactifs et des produits correspondant à une énergie de vibration diatomique plus petite que celle de E_{\max} et à un nombre quantique rotationnel plus petit que j_{\max} sont inclus. Pour un moment angulaire total $J = 0$ de nombreux tests de convergence ont été réalisés. A cause du puits de potentiel profond, les sections efficaces présentent de très nombreuses résonances. Il a été particulièrement ardu de faire converger le calcul des sections efficaces en fonction du paramètre E_{\max} .

Notre objectif étant de calculer les taux de réaction, il n'était pas nécessaire de converger tous les détails des sections efficaces mais il fallait obtenir une stabilité suffisante des constantes de vitesse pour chaque état initial des réactifs et de plus, dans un temps de calcul qui ne soit pas trop excessif. Alors qu'une bonne convergence a été obtenue en fonction des paramètres j_{\max} , ρ_{\max} , et N_s , cela n'a pas été possible pour le paramètre E_{\max} . On a choisi pour ce paramètre une valeur moyenne dans une zone où les constantes de vitesse varient lentement. Les valeurs finales des paramètres ont été fixées ainsi : $j_{\max} = 26$, $\rho_{\max} = 30 a_0$, $N_s = 500$, et $E_{\max} = 4$ eV. Des tests supplémentaires de convergence ont aussi été effectués en fonction du paramètre k_{\max} , avec $J > 0$. Ces tests sont très importants car ce paramètre peut augmenter considérablement le temps de calcul, on a donc tenté de le maintenir à la valeur la plus petite possible, c'est à dire $k_{\max} = 4$. On a aussi constaté que, pour des valeurs $J \geq 10$, on pouvait diminuer j_{\max} jusqu'à 10 sans avoir de changement significatif sur les taux.

Les matrices S ont été calculées pour une grille de 100 points dans un intervalle d'énergie de collision allant de 0.1 à 200 meV, avec un pas croissant exponentiellement. Cette grille de points a été définie de sorte que la distribution de Maxwell-Boltzmann des énergies de collision pour un intervalle de températures allant de 10 K à 300 K puisse être intégrée avec une erreur négligeable. A 300 K, la valeur maximum du nombre quantique rotationnel initial j qui peut être atteinte est égale à 7. Pour chaque

valeur de j allant de 0 à 7, les calculs ont été effectués pour un moment angulaire total $J \in \{0,1,2,3,4,5,10,15,20,30\}$.

Le nombre quantique initial de vibration est toujours égal à zéro. Pour chaque valeur de j et J , nous avons calculé la matrice S pour toutes les valeurs possibles de la parité d'inversion et la parité de permutation des noyaux d'hydrogène [122]. La somme des matrices S sur la parité d'inversion a été faite selon les formules proposées par Scouteris et al.. La somme sur la parité de permutation implique de prendre en compte la statistique des spins nucléaires des noyaux d'hydrogène. En effet les deux noyaux d'hydrogène sont indiscernables et leur spin vaut $\frac{1}{2}$. Cela implique que la fonction d'onde totale, incluant la fonction d'onde de spin, soit antisymétrique par rapport à la permutation des noyaux d'hydrogène. Il est nécessaire d'inclure cette contrainte dans les calculs des observables telles que la section efficace et la constante de vitesse. Dans ce but, on a utilisé la procédure d'antisymétrisation de Zhang & Miller [152]. Enfin pour chaque onde partielle, les intégrales nécessaires au calcul des constantes de vitesse à partir des sections efficaces ont été effectuées par la méthode des trapèzes. La somme sur toutes les ondes partielles a été effectuée en utilisant la méthode "Uniform J -shifting" (UJS) [151] pour J allant de 0 à 100. Puis la constante de vitesse de réaction a été obtenue en sommant les constantes de vitesse de chaque état rotationnel initial selon une distribution de Boltzmann.

Comme la précision des calculs effectués avec la méthode ABC peut être sujette à question, à la fois à cause du choix de valeurs modérées pour les paramètres de contrôle et à cause du potentiel de référence constant, on a comparé les constantes de vitesse obtenues avec le code ABC avec celles provenant d'un calcul quantique très précis. Pour cela on a utilisé le code CCTI (Coriolis-coupled time-independent) basé sur les coordonnées hypersphériques, développé initialement par Launay [87]. Tous les détails sur la méthode sont exposés dans Honvault & Launay [70], on n'en donne donc ici qu'une brève description. Cette méthode a été reconnue comme décrivant parfaitement bien les réactions atome-diatome directes [96] ainsi que les réactions avec formation de complexe [71, 78], les collisions ultra-froides alcalin-dialcalin [126] et plus récemment la conversion *ortho-para* dans la collision $\text{H}+\text{H}_2$ [69] et la réaction d'échange $\text{O}+\text{O}_2$ [111].

Pour chaque valeur de l'hyper-rayon ρ , on a déterminé une base de fonctions propres (appelées états de surface) pour un hamiltonien de référence à hyper-rayon fixé, qui incorpore l'énergie cinétique provenant de la déformation et de la rotation autour de l'axe de plus petite inertie et l'énergie potentielle. Pour les petites valeurs de l'hyper-rayon, dans chaque secteur, les états adiabatiques, qui sont développés sur une base d'harmoniques pseudo hypersphériques, s'étendent sur une large fraction de l'espace de configuration permettant ainsi l'échange des atomes. On a pris en compte les états

hypersphériques pour un moment angulaire total J de 0 jusqu'à 200. Pour les grands rayons hypersphériques, ces états se dissocient vers les états rovibrationnels de CH^+ (34,31,28,24,20,15,6) et H_2 (19,16,14,11,7) (la notation indique la plus grande valeur de j pour chaque niveau vibrationnel, $v=0-6$ pour CH^+ et $v'=0-4$ pour H_2).

La méthode des équations couplées a été employée pour déterminer les états de surface pour une parité, un moment angulaire total et une symétrie de permutation bien définis. Les fonctions hyper-radiales satisfont à un ensemble d'équations différentielles couplées du second ordre, les couplages provenant de la différence entre l'Hamiltonien exact et l'Hamiltonien de référence de chaque secteur.

Le propagateur "dérivée logarithmique" de Manopoulos [94] a été utilisé pour résoudre les équations couplées. Des changements de base sont effectués à la frontière entre les secteurs, et pour un grand rayon hypersphérique, les fonctions d'onde intégrées numériquement sont développées sur la base des fonctions asymptotiques régulières et irrégulières exprimées dans le repère du laboratoire. On calcule ensuite les matrices K et S et on en déduit les probabilités de réaction d'état à état.

Le système CH_2^+ contient deux atomes indiscernables. On a tenu compte de cette propriété spécifique de la fonction d'onde nucléaire simplement par un choix approprié de la construction des fonctions harmoniques hypersphériques qui sont des produits de fonctions analytiques simples [87]. De plus, la statistique de spin a été prise en compte par la procédure proposée par Zhang & Miller[152].

Le nombre d'états nch (taille de la base d'états de surface), le nombre de secteurs $nsec$ et la distance de développement sur les états asymptotiques ρ_{max} , sont respectivement 200, 179 et $30 a_0$. On a vérifié soigneusement la convergence des résultats par rapport à tous ces paramètres. Dans ce but, des calculs avec $nch = 300$, $\rho_{max} = 40 a_0$ et $nsec = 280$ ont été réalisés. Le nombre de canaux fermés est aussi un paramètre important dans notre calcul. Au maximum de l'énergie de collision considérée, soit 0.2 eV, le nombre de canaux vibrationnels fermés pour l'arrangement $\text{H}+\text{CH}^+$ est égal à 6 et pour l'arrangement C^++H_2 , il est égal à 4. Cela est suffisant pour assurer la convergence. A ce sujet, il faut noter que le code ABC utilise une base de fonctions différentes qui sont les fonctions rovibrationnelles des arrangements, ce qui conduit à utiliser de très nombreux canaux couplés pour s'assurer de la convergence des résultats. Une autre différence entre les calculs ABC et CCTI est que les calculs CCTI ont inclus toutes les ondes partielles J qui contribuent à la section efficace intégrale et toutes les composantes Ω permises (Ω est la projection du moment angulaire total J sur l'axe de plus petite inertie. La valeur maximale de Ω est définie par k_{max} dans le code ABC). La valeur maximum $J = 40$ a été suffisante.

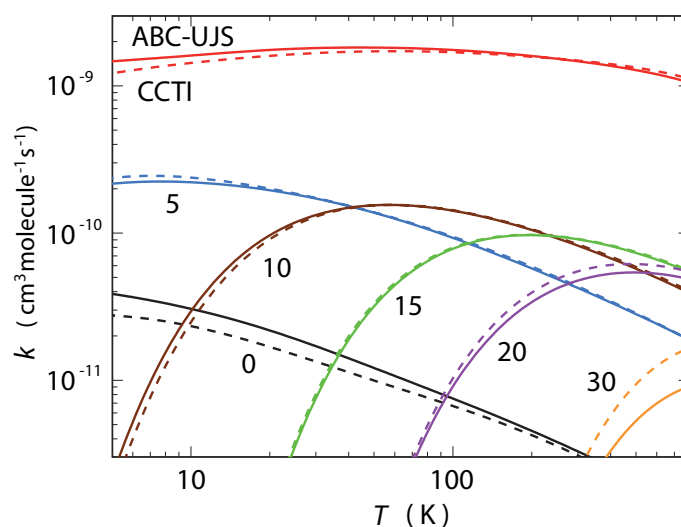


FIGURE 6.5 – Constantes de vitesse pour plusieurs ondes partielles de la réaction d’abstraction à partir de l’état $j=0$ de CH^+ , calculées avec les méthodes ABC (trait continu) et CCTI (traits tiretés). La valeur de J est indiquée sur chaque courbe. La constante de vitesse sommée sur toute les ondes partielles est aussi montrée.

6.3.2 Résultats et discussion

La comparaison des constantes de vitesse calculées par les deux méthodes ABC et CCTI est présentée sur la figure 6.5. Cette comparaison a été effectuée pour les ondes partielles $J \in \{0,5,10,15,20,30\}$ pour la réaction d’abstraction et pour l’état initial $j = 0$. Les constantes de vitesse obtenues pour la somme de toutes les ondes partielles sont aussi présentées. On peut voir que les calculs approximatifs réalisés avec ABC reproduisent assez bien les résultats du calcul précis CCTI. Le meilleur accord est obtenu pour les ondes partielles dominantes et en conséquence les constantes de vitesse ABC-UJS sont très proches des résultats CCTI. La figure montre aussi que les ondes partielles dominantes sont celles pour $J \in [5,15]$ dans le domaine de température de 5 à 800 K. Au delà de $J = 20$, les contributions des ondes partielles décroissent rapidement.

La procédure de calcul combinant les calculs ABC et UJS étant donc validée par comparaison avec un calcul exact pour $j=0$, la même procédure a aussi été utilisée pour $j \in [1,7]$. Les résultats sont présentés dans la figure 6.6. Il faut noter que la température considérée dans cette figure est seulement la température translationnelle. Bien que l’ensemble des énergies de collision a été défini pour calculer les constantes de vitesse dans l’intervalle de 10 K à 300 K, on présente dans la figure 6.6 les constantes de vitesse dans un intervalle plus large de 5 K à 800 K. Pour les températures supérieures

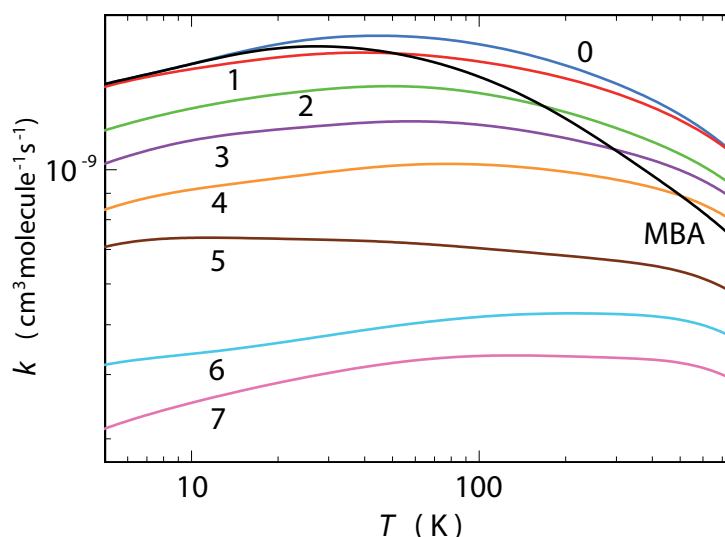


FIGURE 6.6 – Constantes de vitesse pour l'état initial j de la réaction d'abstraction de CH^+ , calculées avec la méthode ABC. L'état rotationnel initial est indiqué sur chaque courbe. La moyenne de Maxwell-Boltzmann (MBA) est aussi montrée en noir.

à 300 K, il manque donc des contributions issues de plus grandes valeurs de l'énergie de collision, mais ces contributions sont négligeables car la section efficace diminue rapidement en fonction de l'énergie de collision. Par conséquent, on peut supposer que les constantes de vitesse calculées au-dessus de 300 K sont une approximation raisonnable.

Dans tout l'intervalle de température de la figure 6.6, les taux pour $j = 0$ et $j = 1$ sont proches et l'augmentation de l'excitation rotationnelle initiale produit une diminution monotone des taux de réaction. Ce dernier résultat est en contradiction avec l'interprétation des observations expérimentales qui suppose qu'une barrière d'énergie d'environ 11 K réduit fortement la réactivité pour les deux premiers états rotationnels. Rappelons que l'étude *ab initio* de l'interaction à grande distance n'a révélé aucune barrière. De plus, les calculs de diffusion quantique montrent que l'anisotropie de l'interaction à longue portée, qui pourrait introduire un couplage rotationnel, ne fait pas obstacle à la réactivité des états rotationnels $j = 0$ ou $j = 1$. La diminution de la réactivité due à l'excitation rotationnelle a également été observée dans des travaux

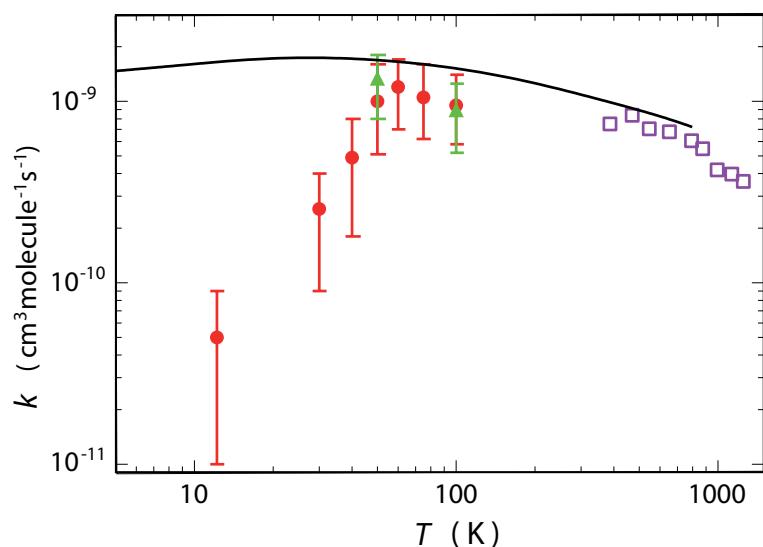


FIGURE 6.7 – Constante de vitesse pour la réaction d’abstraction, calculée dans ce travail (courbe noire), mesurée par Plasil et al. [109] (cercles rouges pleins), par Luca et al. [93] (triangles verts) et par Federer et al. [43, 44] (carrés bleus).

antérieurs [63, 138] pour la même réaction d’abstraction. Ceci peut être compris par des considérations de cinématique classique. L’accroissement de la rotation de CH^+ correspond à une augmentation de la vitesse de rotation de H autour de C puisque le centre de masse de CH^+ est proche de C. On s’attend à ce que cela augmente la probabilité de collision entre les deux atomes H, et donc augmente la probabilité d’une collision d’échange ou bien non-réactive, ce qui conduit par conséquent à une diminution de la probabilité de la réaction d’abstraction. Ceci peut aussi être compris en termes d’états quantiques [63]. L’augmentation de l’excitation rotationnelle initiale de CH^+ correspond aussi à une augmentation de l’énergie totale, et par conséquent à une augmentation du nombre d’états ouverts dans les trois arrangements. Comme la densité des états rovibrationnels de CH^+ est plus grande que celle de H_2 , les processus non réactifs et d’échange sont favorisés par rapport à la réaction d’abstraction.

La figure 6.7 compare la constante de vitesse calculée de la réaction d’abstraction avec les résultats expérimentaux. Rappelons que les constantes de vitesse expérimentales ont été mesurées avec tous les degrés de liberté à l’équilibre thermique,

sauf pour le point à 12.2 K où les température de translation et de rotation sont différentes [109]. Un bon accord est observé dans l'intervalle de températures allant de 50 K à 800 K, par contre une grande différence existe dans la gamme allant de 12 K à 40 K. La diminution modérée de la valeur calculée de la constante de vitesse pour les températures supérieures à 50 K est une conséquence de la distribution de Boltzmann. L'augmentation de la température conduit à une augmentation de la population des états rotationnels initiaux excités moins réactifs. En dessous de 40 K, seuls les états $j = 0$ et $j = 1$, qui ont pratiquement la même réactivité, contribuent à la constante de vitesse, et pour les températures inférieures à 10 K, seul l'état $j = 0$ contribue. Ainsi, la moyenne thermique est supposée n'avoir aucun effet au-dessous de 40 K. En outre, conformément au modèle de capture de Langevin, la constante de vitesse devrait être indépendante de la température. Au lieu d'être constante en dessous de 40 K, la constante de vitesse calculée est légèrement décroissante. Ceci est dû probablement au fait que les contributions des sections efficaces aux énergies de collision inférieures à 0,1 meV sont manquantes. En effet, bien que les énergies inférieures à 0,1 meV aient une contribution négligeable à la distribution de Maxwell-Boltzmann autour de 10 K, le fait que les sections efficaces soient très grandes peut conduire à une contribution non négligeable.

6.4 Conclusion

La constante de vitesse à basse température de la réaction d'abstraction $\text{H}+\text{CH}^+$ a été calculée avec une méthode quantique précise. Pour cela, une nouvelle SEP a été développée, basée sur des calculs très précis pour un grand nombre de points *ab initio* et sur une modélisation soignée de l'énergie d'interaction à longue portée. Aucune barrière d'énergie n'a été trouvée dans la région à longue portée. Par conséquent les réactifs sont soumis à une énergie d'interaction continuellement attractive, depuis la région de large séparation jusqu'à la région de formation du complexe intermédiaire CH_2^{\ddagger} fortement lié. Par ailleurs, à basse température, l'effet de réorientation permet aux réactifs d'éviter les barrières à courte distance induites par l'interaction conique. En raison de la forme de la SEP, à basse température et pour les faibles valeurs de j , lorsque les réactifs sont bien séparés, la molécule CH^+ aura tendance à se réorienter dans la direction de l'atome H. Ensuite, lorsque les réactifs se rapprochent, l'axe CH^+ aura plutôt tendance à se placer perpendiculairement par rapport à la direction de l'atome H. Avec un peu plus d'excitation rotationnelle, l'effet de réorientation est entravé et par conséquent, la constante de vitesse de la réaction d'abstraction diminue. La comparaison avec les coefficients de vitesse expérimentaux montre une forte différence au-dessous 50 K et un bon accord au-dessus. Du fait de la nature de l'interaction à longue portée entre

un ion et une espèce neutre, on s'attend à une constante de vitesse indépendante de la température dans la région des très basses températures. C'est ce qui est observé en dessous de 40 K pour la constante de vitesse calculée, contrairement aux résultats expérimentaux.

A notre connaissance, ce travail présente la première comparaison des résultats obtenus avec la méthode ABC et avec une méthode quantique exacte pour une réaction formant un complexe intermédiaire avec un puits de potentiel profond. Bien que la méthode ABC ne puisse pas calculer des taux précis pour la réaction d'abstraction CH^++H , il est intéressant de noter que même avec une réduction drastique du nombre quantique maximum d'hélicité, un bon accord est trouvé pour les taux correspondant à l'état rotationnel initial $j = 0$.

En résumé, un calcul quantique de dynamique indépendante du temps utilisant une SEP de grande précision n'a pas permis d'obtenir un accord complet entre théorie et expérience. Evidemment, des travaux supplémentaires aussi bien théoriques qu'expérimentaux sont nécessaires. Après la présente étude, la prochaine étape théorique pourrait être d'aller au-delà de l'approximation Born-Oppenheimer. En effet, la réaction étudiée fait intervenir trois SEP couplées par l'effet Renner-Teller et par trois intersections coniques distinctes [40, 11].

Un traitement multisurface des deux intersections coniques situées dans l'arrangement $\text{H}+\text{CH}^+$ ne devrait pas apporter de résultats différents du présent travail à basse température car les points les plus bas des croisements sont autour de 0.1 eV au-dessus de l'énergie des réactifs. C'est plutôt pour une haute température et pour un niveau d'excitation rotationnelle élevée que ces deux intersections coniques pourraient avoir un effet sur les calculs de dynamique. Une troisième intersection conique est située dans l'arrangement C^++H_2 , à une énergie largement inférieure à la limite de dissociation $\text{H}+\text{CH}^+$. L'effet de ce croisement est visible sur la figure 6.4 pour φ_2 autour de 120° et ρ_2 aux environs de $2 a_0$. Ce croisement aura certainement un effet sur les calculs dynamiques, probablement par l'augmentation de la durée de vie du complexe intermédiaire et par la redistribution de l'énergie sur tous les modes du mouvement. L'effet Renner-Teller devrait également produire un effet similaire sur la dynamique. Cependant, il est difficile de voir comment la troisième intersection conique et le couplage Renner-Teller pourraient avoir un effet aussi important sur la réactivité que celui observé par les expériences au-dessous de 50 K, surtout si on note que l'intervalle de température de 10 à 50 K correspond à une variation relative extrêmement faible de l'énergie totale dans les régions du puits de potentiel et du canal des produits C^++H_2 .

6.5 Appendice

TABLE 6.3 – Valeurs (en unités atomiques) des paramètres des fonctions des potentiels à deux corps. Les puissances de 10 sont indiquées entre parenthèses.

| | CH^+ | H_2 |
|----------|---------------|---------------|
| α | 2.39285022 | 3.722678860 |
| β | 4 | 3.9 |
| N | 16 | 13 |
| b_0 | 7.405502(1) | 1.103055 |
| b_1 | -4.273838(3) | 1.380929(1) |
| b_2 | 2.181197(4) | -6.017873(1) |
| b_3 | -5.989994(4) | 1.639691(2) |
| b_4 | 1.052424(5) | -3.210609(2) |
| b_5 | -1.285789(5) | 4.255091(2) |
| b_6 | 1.135918(5) | -4.091209(2) |
| b_7 | -7.399908(4) | 2.787470(2) |
| b_8 | 3.572344(4) | -1.360672(2) |
| b_9 | -1.266424(4) | 4.608804(1) |
| b_{10} | 3.197951(3) | -1.051425(1) |
| b_{11} | -5.316082(2) | 1.476385 |
| b_{12} | 4.370028(1) | -1.106234(-1) |
| b_{13} | 2.436364 | 2.592737(-3) |
| b_{14} | -1.082186 | |
| b_{15} | 1.151809(-1) | |
| b_{16} | -4.609940(-3) | |

TABLE 6.4 – Valeurs (en unités atomiques) des coefficients de l'équation 6.6. Les puissances de 10 sont indiquées entre parenthèses.

| | | | | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $C_{0,0,0}$ | 2.523056(6) | $C_{0,1,0}$ | 1.364307(6) | $C_{0,2,0}$ | -5.848890(6) | $C_{0,3,0}$ | -1.569795(6) | $C_{0,4,0}$ | 3.712932(6) |
| $C_{0,5,0}$ | 2.457218(5) | $C_{0,6,0}$ | -9.860052(3) | $C_{0,0,1}$ | -4.992279(6) | $C_{0,1,1}$ | -1.031527(7) | $C_{0,2,1}$ | 6.631197(6) |
| $C_{0,3,1}$ | 9.447989(6) | $C_{0,4,1}$ | 1.193806(6) | $C_{0,5,1}$ | 1.572371(5) | $C_{0,6,1}$ | -3.623876(3) | $C_{0,0,2}$ | 5.592710(6) |
| $C_{0,1,2}$ | 1.605585(7) | $C_{0,2,2}$ | -2.705159(6) | $C_{0,3,2}$ | 2.584230(6) | $C_{0,4,2}$ | 5.746588(5) | $C_{0,5,2}$ | 1.113614(4) |
| $C_{0,0,3}$ | -2.542761(6) | $C_{0,1,3}$ | -6.383248(6) | $C_{0,2,3}$ | 1.986986(6) | $C_{0,3,3}$ | 4.713769(4) | $C_{0,4,3}$ | 1.741517(5) |
| $C_{0,5,3}$ | -1.290790(3) | $C_{0,0,4}$ | 6.347571(5) | $C_{0,1,4}$ | 3.544670(5) | $C_{0,2,4}$ | 4.414572(5) | $C_{0,3,4}$ | 3.387223(5) |
| $C_{0,4,4}$ | 2.116726(3) | $C_{0,0,5}$ | 3.440173(4) | $C_{0,1,5}$ | 5.287339(5) | $C_{0,2,5}$ | 3.762055(4) | $C_{0,3,5}$ | -7.447440(3) |
| $C_{0,4,5}$ | -2.499732(2) | $C_{0,0,6}$ | -7.724694(4) | $C_{0,1,6}$ | -8.299748(4) | $C_{0,2,6}$ | -4.019116(3) | $C_{0,3,6}$ | -3.123476(3) |
| $C_{0,0,7}$ | 3.434027(4) | $C_{0,1,7}$ | -1.729732(4) | $C_{0,2,7}$ | -1.757362(3) | $C_{0,3,7}$ | 5.833601(1) | $C_{0,0,8}$ | -2.287683(4) |
| $C_{0,1,8}$ | 8.716522(3) | $C_{0,2,8}$ | -6.241406(2) | $C_{0,0,9}$ | 2.631047(3) | $C_{0,1,9}$ | 1.069986(3) | $C_{0,2,9}$ | 9.946162(1) |
| $C_{0,0,10}$ | 6.515480(2) | $C_{0,1,10}$ | 1.211683(2) | $C_{0,0,11}$ | -4.705894(0) | $C_{0,1,11}$ | -2.143026(1) | $C_{0,0,12}$ | 4.870291(1) |
| $C_{0,0,13}$ | -4.669114(0) | $C_{1,1,0}$ | -7.796648(6) | $C_{1,1,1}$ | -3.021738(5) | $C_{1,2,0}$ | 9.892056(6) | $C_{1,3,0}$ | -1.015675(4) |
| $C_{1,4,0}$ | -7.233207(6) | $C_{1,5,0}$ | -4.644662(5) | $C_{1,6,0}$ | 8.865894(3) | $C_{1,0,1}$ | 1.280364(7) | $C_{1,1,1}$ | 1.566740(7) |
| $C_{1,2,1}$ | -5.747194(6) | $C_{1,3,1}$ | -2.455970(7) | $C_{1,4,1}$ | -2.990818(6) | $C_{1,5,1}$ | -1.225406(5) | $C_{1,0,2}$ | -1.674134(7) |
| $C_{1,1,2}$ | -3.858857(7) | $C_{1,2,2}$ | 2.212190(6) | $C_{1,3,2}$ | -5.269503(6) | $C_{1,4,2}$ | -1.255382(6) | $C_{1,5,2}$ | 8.525938(3) |
| $C_{1,0,3}$ | 7.522599(6) | $C_{1,1,3}$ | 1.932661(7) | $C_{1,2,3}$ | -7.687132(6) | $C_{1,3,3}$ | -1.679387(6) | $C_{1,4,3}$ | -1.123150(5) |
| $C_{1,0,4}$ | -2.479900(6) | $C_{1,1,4}$ | -4.016258(6) | $C_{1,2,4}$ | -8.325427(5) | $C_{1,3,4}$ | -3.181835(5) | $C_{1,4,4}$ | 3.694666(3) |
| $C_{1,0,5}$ | 3.834187(5) | $C_{1,1,5}$ | -6.860055(5) | $C_{1,2,5}$ | -7.136022(4) | $C_{1,3,5}$ | 3.293381(4) | $C_{1,0,6}$ | -5.690142(4) |
| $C_{1,1,6}$ | 2.973243(5) | $C_{1,2,6}$ | 2.809025(4) | $C_{1,3,6}$ | 8.136082(2) | $C_{1,0,7}$ | 1.182160(5) | $C_{1,1,7}$ | -4.880899(4) |
| $C_{1,2,7}$ | 8.020396(3) | $C_{1,0,8}$ | 2.096006(4) | $C_{1,1,8}$ | -1.974810(4) | $C_{1,2,8}$ | -8.210404(2) | $C_{1,0,9}$ | -1.191889(4) |
| $C_{1,1,9}$ | -1.912754(3) | $C_{1,0,10}$ | -6.713033(2) | $C_{1,1,10}$ | 2.144038(2) | $C_{1,0,11}$ | -6.283255(2) | $C_{1,0,12}$ | 4.980625(1) |
| $C_{2,0,0}$ | 9.326135(6) | $C_{2,1,0}$ | -2.518907(6) | $C_{2,2,0}$ | -7.889158(6) | $C_{2,3,0}$ | 5.154770(6) | $C_{2,4,0}$ | 6.117376(6) |
| $C_{2,5,0}$ | 2.384166(5) | $C_{2,0,1}$ | -8.808226(6) | $C_{2,1,1}$ | 1.869249(6) | $C_{2,2,1}$ | -8.931964(6) | $C_{2,3,1}$ | 2.635320(7) |
| $C_{2,4,1}$ | 2.959188(6) | $C_{2,5,1}$ | -1.732548(1) | $C_{2,0,2}$ | 1.995199(7) | $C_{2,1,2}$ | 3.129486(7) | $C_{2,2,2}$ | 9.304575(6) |
| $C_{2,3,2}$ | 6.739885(6) | $C_{2,4,2}$ | 6.003978(5) | $C_{2,0,3}$ | -7.759960(6) | $C_{2,1,3}$ | -1.910654(7) | $C_{2,2,3}$ | 9.732652(6) |
| $C_{2,3,3}$ | 1.618772(6) | $C_{2,4,3}$ | -2.501392(3) | $C_{2,0,4}$ | 2.886490(6) | $C_{2,1,4}$ | 6.883128(6) | $C_{2,2,4}$ | 7.457945(5) |
| $C_{2,3,4}$ | -5.433366(3) | $C_{2,0,5}$ | -3.227918(5) | $C_{2,1,5}$ | -3.458353(5) | $C_{2,2,5}$ | -6.285964(4) | $C_{2,3,5}$ | -1.103302(4) |
| $C_{2,0,6}$ | -3.364809(5) | $C_{2,1,6}$ | -5.238340(4) | $C_{2,2,6}$ | -4.963199(4) | $C_{2,0,7}$ | -2.207186(5) | $C_{2,1,7}$ | 1.075536(5) |
| $C_{2,2,7}$ | 2.050583(3) | $C_{2,0,8}$ | 4.343536(4) | $C_{2,1,8}$ | 1.520600(4) | $C_{2,0,9}$ | 1.058144(4) | $C_{2,1,9}$ | -8.363466(2) |
| $C_{2,0,10}$ | 3.864710(3) | $C_{2,0,11}$ | -2.114205(2) | $C_{3,0,0}$ | -4.379305(6) | $C_{3,1,0}$ | 9.115661(5) | $C_{3,2,0}$ | 7.867759(6) |
| $C_{3,3,0}$ | -6.880592(6) | $C_{3,4,0}$ | -2.893888(6) | $C_{3,5,0}$ | -2.583133(4) | $C_{3,0,1}$ | -6.882730(6) | $C_{3,1,1}$ | -1.661748(7) |
| $C_{3,2,1}$ | 1.244990(7) | $C_{3,3,1}$ | -1.640461(7) | $C_{3,4,1}$ | -1.086692(6) | $C_{3,0,2}$ | -1.228727(7) | $C_{3,1,2}$ | -7.566268(6) |
| $C_{3,2,2}$ | -1.601281(7) | $C_{3,3,2}$ | -4.104789(6) | $C_{3,4,2}$ | -4.601242(4) | $C_{3,0,3}$ | 3.130979(6) | $C_{3,1,3}$ | 5.944517(6) |
| $C_{3,2,3}$ | -6.059785(6) | $C_{3,3,3}$ | -3.279079(5) | $C_{3,0,4}$ | -1.965704(6) | $C_{3,1,4}$ | -4.048410(6) | $C_{3,2,4}$ | -1.181019(5) |

TABLE 6.5 – Valeurs (en unités atomiques) des coefficients de l'équation 6.6. Les puissances de 10 sont indiquées entre parenthèses.

| | | | | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $C_{3,3,4}$ | 3.064898(4) | $C_{3,0,5}$ | 8.029027(5) | $C_{3,1,5}$ | 3.498633(5) | $C_{3,2,5}$ | 1.437048(5) | $C_{3,0,6}$ | 7.726528(5) |
| $C_{3,1,6}$ | -2.261312(5) | $C_{3,2,6}$ | 2.519781(3) | $C_{3,0,7}$ | -3.042748(3) | $C_{3,1,7}$ | -6.370410(4) | $C_{3,0,8}$ | -5.078488(4) |
| $C_{3,1,8}$ | 1.062457(3) | $C_{3,0,9}$ | -1.570259(4) | $C_{3,0,10}$ | 3.661212(2) | $C_{4,0,0}$ | -1.296665(6) | $C_{4,1,0}$ | 2.384201(6) |
| $C_{4,2,0}$ | -7.601098(6) | $C_{4,3,0}$ | 4.445350(6) | $C_{4,4,0}$ | 7.062308(5) | $C_{4,0,1}$ | 1.753975(7) | $C_{4,1,1}$ | 1.249916(7) |
| $C_{4,2,1}$ | -3.914967(6) | $C_{4,3,1}$ | 6.077844(6) | $C_{4,4,1}$ | 1.056079(5) | $C_{4,0,2}$ | 4.080990(6) | $C_{4,1,2}$ | -2.104046(6) |
| $C_{4,2,2}$ | 1.053574(7) | $C_{4,3,2}$ | 9.205032(5) | $C_{4,0,3}$ | 7.549418(5) | $C_{4,1,3}$ | 1.123427(6) | $C_{4,2,3}$ | 1.779392(6) |
| $C_{4,3,3}$ | -1.990003(4) | $C_{4,0,4}$ | 2.155253(5) | $C_{4,1,4}$ | 1.113502(6) | $C_{4,2,4}$ | -2.006739(5) | $C_{4,0,5}$ | -1.493134(6) |
| $C_{4,1,5}$ | 1.970712(5) | $C_{4,2,5}$ | -2.227218(4) | $C_{4,0,6}$ | -3.144470(5) | $C_{4,1,6}$ | 1.424479(5) | $C_{4,0,7}$ | 1.038985(5) |
| $C_{4,1,7}$ | 2.513133(3) | $C_{4,0,8}$ | 4.438022(4) | $C_{4,0,9}$ | 4.117661(2) | $C_{5,0,0}$ | 3.011640(6) | $C_{5,1,0}$ | -2.593719(6) |
| $C_{5,2,0}$ | 4.205012(6) | $C_{5,3,0}$ | -1.594653(6) | $C_{5,4,0}$ | -6.170897(4) | $C_{5,0,1}$ | -1.591641(7) | $C_{5,1,1}$ | -4.115601(6) |
| $C_{5,2,1}$ | -9.665391(5) | $C_{5,3,1}$ | -1.120882(6) | $C_{5,0,2}$ | -8.884820(5) | $C_{5,1,2}$ | 1.324365(6) | $C_{5,2,2}$ | -3.318861(6) |
| $C_{5,3,2}$ | -3.846826(4) | $C_{5,0,3}$ | -1.127450(6) | $C_{5,1,3}$ | -1.191386(6) | $C_{5,2,3}$ | -7.110701(4) | $C_{5,0,4}$ | 1.269602(6) |
| $C_{5,1,4}$ | -4.005737(5) | $C_{5,2,4}$ | 4.508827(4) | $C_{5,0,5}$ | 8.376258(5) | $C_{5,1,5}$ | -1.754870(5) | $C_{5,0,6}$ | -6.286665(4) |
| $C_{5,1,6}$ | -1.126917(4) | $C_{5,0,7}$ | -8.332326(4) | $C_{5,0,8}$ | -3.747424(3) | $C_{6,0,0}$ | -1.903719(6) | $C_{6,1,0}$ | 1.149680(6) |
| $C_{6,2,0}$ | -1.210045(6) | $C_{6,3,0}$ | 2.849309(5) | $C_{6,0,1}$ | 8.857850(6) | $C_{6,1,1}$ | 5.739930(5) | $C_{6,2,1}$ | 8.157578(5) |
| $C_{6,3,1}$ | 6.716464(4) | $C_{6,0,2}$ | 3.131284(5) | $C_{6,1,2}$ | -1.629468(5) | $C_{6,2,2}$ | 4.161661(5) | $C_{6,0,3}$ | -1.323571(5) |
| $C_{6,1,3}$ | 4.464227(5) | $C_{6,2,3}$ | -3.079936(4) | $C_{6,0,4}$ | -9.629288(5) | $C_{6,1,4}$ | 1.675085(5) | $C_{6,0,5}$ | -1.127864(5) |
| $C_{6,1,5}$ | 1.766134(4) | $C_{6,0,6}$ | 9.602364(4) | $C_{6,0,7}$ | 9.421941(3) | $C_{7,0,0}$ | 6.295529(5) | $C_{7,1,0}$ | -2.565258(5) |
| $C_{7,2,0}$ | 1.671648(5) | $C_{7,3,0}$ | -1.802910(4) | $C_{7,0,1}$ | -3.391353(6) | $C_{7,1,1}$ | 2.964415(4) | $C_{7,2,1}$ | -1.460594(5) |
| $C_{7,0,2}$ | 2.499264(4) | $C_{7,1,2}$ | -6.264312(4) | $C_{7,2,2}$ | -6.708557(3) | $C_{7,0,3}$ | 4.420817(5) | $C_{7,1,3}$ | -1.227917(5) |
| $C_{7,0,4}$ | 2.372845(5) | $C_{7,1,4}$ | -1.711008(4) | $C_{7,0,5}$ | -5.757067(4) | $C_{7,0,6}$ | -1.304686(4) | $C_{8,0,0}$ | -8.799338(4) |
| $C_{8,1,0}$ | 2.086460(4) | $C_{8,2,0}$ | -9.649975(3) | $C_{8,0,1}$ | 8.905358(5) | $C_{8,1,1}$ | -1.733726(4) | $C_{8,2,1}$ | 5.774093(3) |
| $C_{8,0,2}$ | -1.321960(5) | $C_{8,1,2}$ | 3.432648(4) | $C_{8,0,3}$ | -1.566758(5) | $C_{8,1,3}$ | 1.155771(4) | $C_{8,0,4}$ | 4.980318(3) |
| $C_{8,0,5}$ | 1.055509(4) | $C_{9,0,0}$ | -1.203414(4) | $C_{9,1,0}$ | 2.560634(3) | $C_{9,2,0}$ | 3.402017(2) | $C_{9,0,1}$ | -1.428881(5) |
| $C_{9,1,1}$ | -1.262575(3) | $C_{9,0,2}$ | 5.496376(4) | $C_{9,1,2}$ | -3.843517(3) | $C_{9,0,3}$ | 1.208958(4) | $C_{9,0,4}$ | -4.610075(3) |
| $C_{10,0,0}$ | 6.727589(3) | $C_{10,1,0}$ | -4.723762(2) | $C_{10,0,1}$ | 1.003696(4) | $C_{10,1,1}$ | 4.477365(2) | $C_{10,0,2}$ | -6.782926(3) |
| $C_{10,0,3}$ | 8.263978(2) | $C_{11,0,0}$ | -9.092363(2) | $C_{11,1,0}$ | 4.960038(0) | $C_{11,0,1}$ | 5.361568(1) | $C_{11,0,2}$ | 8.788949(1) |
| $C_{12,0,0}$ | 3.641507(1) | $C_{12,0,1}$ | -9.679620(0) | $C_{13,0,0}$ | -1.961722(-1) | | | | |

TABLE 6.6 – Valeurs (en unités atomiques) des paramètres des équations 6.4 et 6.7.

| | |
|------------|-----|
| γ_1 | 1.0 |
| γ_2 | 1.8 |
| N_P | 13 |

TABLE 6.7 – Valeurs (en unités atomiques) des paramètres des équations 6.9, 6.10, et 6.11. Les puissances de 10 sont indiquées entre parenthèses.

| | |
|------------|------------|
| α_t | 3.0(-3) |
| α_r | 0.2 |
| $R^{(0)}$ | 2.14 |
| v | 0.8 |
| a_{11} | 1.5418(-6) |
| a_{12} | 8.4862(2) |
| a_{21} | 1.0879(-4) |
| a_{22} | 7.7283(2) |
| b_{11} | -2.9084 |
| b_{12} | 1.6782 |
| b_{21} | -3.0 |
| b_{22} | 3.0242 |

TABLE 6.8 – Valeurs (en unités atomiques) des paramètres de l'équation 6.13.

| i | γ_i^s | R_i^e |
|-----|--------------|---------|
| 1 | 1.0 | 1.40 |
| 2 | 1.0 | 2.13 |
| 3 | 1.0 | 2.13 |

TABLE 6.9 – Valeurs (en unités atomiques) des paramètres des équations 6.14, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18, 6.19, 6.20, 6.21, et 6.22.

| | |
|---|---------|
| α_d | 0.2 |
| Q_{H_2} | 0.4574 |
| Φ_{H_2} | 0.2826 |
| α_{H_2} | 5.4139 |
| $\alpha_{\parallel\text{H}_2} - \alpha_{\perp\text{H}_2}$ | 2.0239 |
| α_{H} | 4.49975 |
| I_{H} | 0.49973 |
| μ_{CH^+} | 0.660 |
| I_{CH^+} | 0.6498 |
| α_{CH^+} | 7.4409 |
| $\alpha_{\parallel\text{CH}^+} - \alpha_{\perp\text{CH}^+}$ | 1.3687 |

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a comporté des études de collisions inélastiques et réactives d'intérêt interstellaire. Nous avons utilisé des calculs *ab initio* hautement corrélés. De plus, la dynamique nucléaire des systèmes considérés a été étudiée à l'aide d'un formalisme quantique indépendant du temps, basé soit sur les coordonnées de Jacobi pour les collisions inélastiques $C^+ + H_2$ et $CD^+ + He$, soit sur les coordonnées hypersphériques dans le cas de la collision réactive $H + CH^+$.

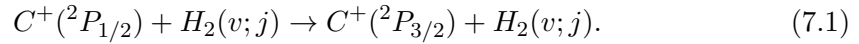
La transition de structure fine de C^+ est la plus forte raie en émission de la Galaxie. Dans le MIS, l'excitation du niveau $^2P_{3/2}$ de C^+ se fait par collision inélastique avec un atome d'hydrogène, un dihydrogène ou avec un électron. En conséquence, il est crucial de déterminer avec précision la variation avec la température des coefficients d'excitation de C^+ par collision avec H , H_2 et e^- afin d'interpréter l'émission observée avec les nouveaux télescopes.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés tout d'abord à l'étude des collisions d'excitation spin-orbite de $C^+(^2P)$ avec l'ortho- et le para- H_2 . En effet la compréhension des mécanismes et le calcul des sections efficaces de relaxation spin-orbite permettent d'analyser les observations spectroscopiques. Pour cela, nous avons utilisé des méthodes *ab initio* pour calculer les courbes de potentiel hautement corrélées qui ont servi pour la collision de C^+ avec H_2 .

Lors de notre étude, on a pu dégager, les caractéristiques de la réaction d'excitation de structure fine de C^+ par H_2 et les constantes de vitesse correspondantes pour le para- et l'ortho- H_2 . Le processus est plus efficace quand la molécule H_2 est dans son niveau rotationnel $j = 1$ que lorsqu'il est dans $j = 0$. Il est aussi à noter que la relaxation pour la collision de C^+ avec H_2 ($j = 2$) est moins efficace que celle de $j = 0$ et $j = 1$ mais n'est pas négligeable. Une comparaison avec des calculs antérieurs a mis

en évidence l'importance des interactions à longue portée. Afin de valider nos calculs dynamiques un calcul de transfert radiatif a été effectué dans les conditions typiques des nuages interstellaires. Il est important de noter l'importance de ces résultats pour l'interprétation des observations astronomiques.

Par ailleurs, les collisions de C^+ avec H_2 peuvent induire la formation de CH^+ . Cette réaction a été très étudiée théoriquement et expérimentalement. Cependant, elle est endothermique par 3211 cm^{-1} , de sorte que, pour les températures typiques du MIS et pour H_2 dans son niveau fondamental, la réaction ne se produit pas. Le seul processus est alors le processus d'excitation :



La réaction d'abstraction $H + CH^+$ a été étudiée, et une surface d'énergie potentielle a été obtenue, basée sur des calculs très précis pour un grand nombre de points ab initio et une description améliorée de l'énergie d'interaction à longue portée. On remarque, qu'aux basses températures, l'état de réorientation de CH^+ vers l'atome H autorise aux réactifs d'éviter les barrières à courte distance induites par une interaction conique. On a remarqué l'absence d'une barrière d'énergie à grande distance d'où la continuité de l'énergie d'interaction. Lorsque les réactifs sont situés à grande distance, aux basses températures et pour les petits j , la molécule CH^+ s'oriente dans la direction de H , et quand les deux espèces deviennent de plus en plus proches, CH^+ se rapproche de H perpendiculairement. On remarque que les coefficients de vitesse diminuent lors de l'excitation rotationnelle. Pour valider nos calculs, on a comparé nos résultats avec des données expérimentales qui s'avèrent être en bon accord au dessus de 50 K. En dessous de 40 K, les coefficients de vitesse calculés correspondent à l'interaction à longue portée d'un ion et d'une espèce neutre. Ce résultat est bien validé théoriquement mais pas expérimentalement. Lors de notre étude de cette réaction, on a effectué des comparaisons non seulement avec des résultats expérimentaux mais aussi avec un calcul théorique exact. Malgré la non adéquation de la méthode *ABC* (que nous utilisons pour les calculs de dynamique réactionnelle) lors de la formation de complexes présentant un puits d'énergie potentielle profond, on trouve un bon accord entre les taux calculés avec notre approche *ABC* et les taux exacts pour l'état rotationnel initial $j = 0$.

On a par ailleurs calculé l'excitation et la de-excitation rotationnelle de CD^+ par collision avec He en utilisant la transformation de la surface d'énergie potentielle de $CH^+ - He$ (transformation entre les deux centre de masses des deux systèmes). L'obtention des constantes de vitesse est déduite pour les niveaux $j = 0 - 5$ à l'aide

d'une distribution de Maxwell Boltzmann des vitesses relatives, pour un intervalle de température allant de 10 K jusqu'à 200 K. La variation des taux en fonction de la température est faible. La comparaison des taux d'excitation de CD^+ avec ceux de CH^+ met en évidence des différences par des facteurs importants pour certaines transitions. Ceci montre que les taux $CH^+ - He$ ne peuvent pas être utilisés pour $CD^+ - He$.

Pour les perspectives à venir, on cite d'abord la réaction d'abstraction $H + CH^+$. En effet, une nouvelle surface d'énergie potentielle, avec une grande précision, a été calculée dans ce travail afin d'obtenir des constantes de vitesse. En dépit de cette nouvelle surface précise, l'accord avec les expériences n'a pas été obtenu. On a montré que la réaction pouvait impliquer trois surfaces de potentiel. Donc pour terminer cette étude, il faudra déterminer les trois surfaces de potentiel ab initio en dimensionnalité complète. Nous serons également intéressés par la description complète de la surface diabatique puisque dans le cas de notre système il apparaît nécessaire de calculer les couplages dynamiques qui résultent de la non séparabilité de l'hamiltonien par rapport au mouvement des électrons et des noyaux qu'on ne peut négliger lors d'une interaction conique entre états électroniques.

Finalement il serait aussi intéressant d'évaluer la section efficace d'association radiative de $C^+ - H_2$ qui peut être validée par des comparaisons détaillées entre résultats théoriques et expérimentaux, grâce aux avancées actuelles dans les deux domaines. Cela sera sans doute possible à moyen terme. Cette possibilité permettra de savoir si les surfaces d'énergie potentielle sont calculées d'une manière suffisamment précise pour le problème considéré.

Un certain nombre de travaux reste néanmoins à envisager. L'émergence de ce nouveau domaine d'étude de la chimie interstellaire ouvrira sans doute de nouvelles perspectives, encore inconnues à ce jour, avec notamment des déterminations expérimentales futures de taux de réaction et de sections efficaces différentielles.

Bibliographie

- [1] The HIBRIDON package was written by M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, H.-J. Werner, and B. Follmeg, with contributions by P. F. Vohralik, D. Lemoine, G. Corey, R. Gordon, B. Johnson, T. Orlikowski, A. Berning, A. Degli-Esposti, C. Rist, P. Dagdigian, B. Pouilly, G. van der Sanden, M. Yang, F. de Weerd, S. Gregurick, and J. Klos, <http://www2.chem.umd.edu/groups/alexander/>.
- [2] J. M. Hutson and S. Green, MOLSCAT computer code, version 14 (1994), distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK).
- [3] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1964.
- [4] M. Agúndez, J. Cernicharo, M. Guélin, C. Kahane, E. Roueff, J. Klos, F. J. Aoiz, F. Lique, N. Marcelino, J. R. Goicoechea, M. González García, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, and P. Thaddeus. *Astron. Astrophys.*, 517 :L2, July 2010.
- [5] M. Agundez, J. R. Goicoechea, J. Cernicharo, A. Faure, and E. Roueff. *Astrophys. J.*, 713(1) :662, 2010.
- [6] T. Amano. *APJL*, 716 :L1–L3, June 2010.
- [7] A. M. Arthurs and A. Dalgarno. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 256 :540, 1960.
- [8] Ğ. Barinovs and M. C. van Hemert. *ApJ*, 636 :923–926, Jan. 2006.
- [9] J. S. Binkley and J. A. Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, 102 :939, 1980.
- [10] J. H. Black. *Faraday Discuss*, 109 :257, 1998.
- [11] M. Bonfanti, G. F. Tantardini, and R. Martinazzo. *J. Phys. Chem. A*, 118(33) :6595–6603, 2014.
- [12] M. Born and R. Oppenheimer. *Ann. Phys*, 84 :457, 1927.
- [13] S. Bovino, T. Grassi, and F. A. Gianturco. *J. Phys. Chem. A*, page article ASAP, 2015.
- [14] S. F. Boys and F. Bernardi. *Mol. Phys.*, 19 :553–566, 1970.

- [15] D. M. Brink and G. R. Satchler. *Angular Momentum*. Clarendon, Oxford, third edition, 1993.
- [16] N. R. Brinkmann, N. A. Richardson, S. S. Wesolowski, Y. Yamaguchi, and I. H. F. Schaefer. *Chem. Phys. Lett.*, 352 :505 – 510, 2002.
- [17] A. D. Buckingham. *Adv. Chem. Phys.*, 12 :107, 1967.
- [18] G. Buffa. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 421 :719–725, Mar. 2012.
- [19] G. Buffa, L. Dore, and M. Meuwly. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 397 :1909–1914, Aug. 2009.
- [20] N. Bulut, J. F. Castillo, P. G. Jambrina, J. Klos, O. Roncero, F. J. Aoiz, and L. Bañares. *J. Phys. chem. A*, page article ASAP, 2015.
- [21] P. Bunker, W. Kraemer, P. Jensen, Y.-C. Lee, and Y.-P. Lee. *J. Mol. Spectrosc.*, 216(2) :419 – 423, 2002.
- [22] P. R. Bunker, W. P. Kraemer, S. N. Yurchenko, W. Thiel, C. F. Neese, J. L. Gottfried, and P. Jensen. *Mol. Phys.*, 105(10) :1369–1376, 2007.
- [23] A. Carrington and D. A. Ramsay. *Physica Scripta*, 25(2) :272, 1982.
- [24] J. Cernicharo, X.-W. Liu, E. Gonzalez-Alfonso, P. Cox, T. Barlow, M. J. and Lim, and B. M. & Swinyard. *ApJ*, 483 :L65, 1997.
- [25] S. I. Chu and A. Dalgarno. *J. Chem. Phys.*, 62 :4009, 1975.
- [26] P. Crane, D. L. Lambert, and Y. Sheffer. *Molecules in space*, 3 :56–369, 2003.
- [27] I. Crawford. *MNRAS*, 277 :458, 1995.
- [28] E. Davidson. *J. Comput. Phys*, 17 :87, 1975.
- [29] L. M. Delves. *Nucl. Phys.*, 20 :275, 1960.
- [30] O. Denis-Alpizar, T. Stoecklin, and P. Halvick. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 453 :1317–1323, Oct. 2015.
- [31] A. E. Douglas and G. Herzberg. *ApJ.*, 94 :381, Sept. 1941.
- [32] B. Draine and N. Katz. *ApJL*, 310 :392, 1986.
- [33] M.-L. Dubernet and J. Hutson. *J. Chem. Phys.*, 101 :1939, 1994.
- [34] F. Dumouchel, J. Klos, R. Tobiła, A. Bacmann, S. Maret, P. Hily-Blant, A. Faure, and F. Lique. *J. Chem. Phys.*, 137(11) :114306–114306, Sept. 2012.
- [35] T. H. Dunning. *J. Chem. Phys.*, 55 :716, 1971.
- [36] T. H. Dunning. *J. Chem. Phys.*, 90 :1007, 1989.
- [37] A. S. Eddington. *The Observatory*, 49 :88–88, Mar. 1926.
- [38] M. Elitzur and W. Watson. *ApJL*, 222 :L141, 1978.

- [39] M. Elitzur and W. D. Watson. *ApJ*, 222 :141, 1978.
- [40] K. M. Ervin and P. B. Armentrout. *J. Chem. Phys.*, 84(12) :6750–6760, 1986.
- [41] P. B. Ervin, K. M. and & Armentrout. *J. Chem. Phys.*, 84 :2978, 1984.
- [42] M. F. Falcetta and P. E. Siska. *Molecular Physics*, 93 :229–240, 1998.
- [43] W. Federer, H. Villinger, F. Howorka, W. Lindinger, P. Tosis, D. Bassi, and E. Ferguson. *Physical Review Letters*, 52 :2084–2086, June 1984.
- [44] W. Federer, H. Villinger, P. Tosi, D. Bassi, E. Ferguson, and W. Lindinger. Laboratory studies of ion reactions with atomic hydrogen. In G. H. F. Diercksen, W. F. Huebner, and P. W. Langhoff, editors, *NATO Advanced Science Institutes (ASI) Series C*, volume 157 of *NATO Advanced Science Institutes (ASI) Series C*, pages 649–655, 1985.
- [45] S. R. Federman, J. M. C. Rawlings, S. D. Taylor, and D. A. Williams. *MNRAS*, 279 :L41–L46, Apr. 1996.
- [46] J. Federman S. R. *Astronomy and Astrophysics*, 484 :381, 2005.
- [47] D. R. Flower and J. M. Launay. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 10 :3673–3681, Dec. 1977.
- [48] D. R. Flower and J.-M. Launay. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 10 :L229–L233, Apr. 1977.
- [49] D. R. Flower, T. S. Monteiro, G. Pineau des Forêts, and E. Roueff. In T. J. Millar and D. A. Williams, editors, *Rate Coefficients in Astrochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.
- [50] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 77 :1982, 1982.
- [51] M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley. *J. Chem. Phys.*, 809 :3265, 1984.
- [52] D. Gerlich. Recent Progress in Experimental Studies of Ion-Molecule Reactions Relevant to Interstellar Chemistry. In I. Nenner, editor, *Molecules and Grains in Space*, volume 312 of *American Institute of Physics Conference Series*, page 489, Jan. 1994.
- [53] D. Gerlich, G. Borodi, A. Luca, and M. Mogo, C. and Smith. *Phys. Chem*, 225 :475, 2011.
- [54] R. Gerlich, D. and Disch and S. Scherbarth. *J. Chem. Phys.*, 87 :350, 1987.
- [55] S. Gerlich, D. and & Horning. *Chem. Rev*, 92 :1509, 1992.
- [56] B. Godard and J. Cernicharo. *Astronomy and Astrophysics*, 550 :A8, Feb. 2013.
- [57] B. Godard, E. Falgarone, and G. Pineau Des Forêts. *Astronomy and Astrophysics*, 495 :847–867, Mar. 2009.

- [58] P. F. Goldsmith, W. D. Langer, J. L. Pineda, and T. Velusamy. *ApJS.*, 203 :13, Nov. 2012.
- [59] M. M. Graff, J. T. Moseley, and E. Roueff. *ApJ*, 269 :796–802, June 1983.
- [60] R. Gredel. *Astron. Astrophys.*, 320 :929, 1997.
- [61] R. Gredel, E. F. van Dishoeck, and J. H. Black. *Astronomy and Astrophysics*, 269 :477–495, Mar. 1993.
- [62] T. Grozdanov and R. McCarroll. *Chem. Phys. Lett.*, 575(0) :23 – 26, 2013.
- [63] P. Halvick, T. Stoecklin, P. Larregaray, and L. Bonnet. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 :582–590, 2007.
- [64] K. Hammami, L. C. Owono Owono, N. Jaidane, and Z. Ben Lakhdar. *Journal of Molecular Structure :THEOCHEM*, 853 :18, 2008.
- [65] N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, and G. W. Trucks. *Chemical Physics Letters*, 164 :185–192, Dec. 1989.
- [66] U. Hechtfisher, C. J. Williams, M. Lange, J. Linkemann, D. Schwalm, R. Wester, A. Wolf, and D. Zajfman. *J. Chem. Phys.*, 117(19) :8754–8777, 2002.
- [67] R. A. Hierl, P. M. and Morris and A. A. Viggiano. *J. Chem. Phys*, 106 :10145, 1997.
- [68] T.-S. Ho and H. Rabitz. *J. Chem. Phys.*, 104 :2584, 1996.
- [69] P. Honvault, M. Jorfi, T. González-Lezana, A. Faure, and L. Pagani. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :023201, 2011.
- [70] P. Honvault and J.-M. Launay. In A. Lagana and G. Lendvay, editors, *Theory of Chemical Reaction Dynamics, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry Vol. 145*, page 187. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2004.
- [71] P. Honvault, S. Y. Lin, D. Xie, and H. Guo. *J. Phys. Chem. A*, 111 :5349, 2007.
- [72] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [73] S. Huzinaga. *J. Chem. Phys*, 42 :1293, 1965.
- [74] N. Indriolo, T. Oka, T. R. Geballe, and B. J. McCall. *ApJ*, 711 :1338–1342, Mar. 2010.
- [75] P. Jankowski and K. Szalewicz. *J. Chem. Phys.*, 108(9) :3554–3565, 1998.
- [76] P. Jankowski and K. Szalewicz. *J. Chem. Phys.*, 123(10) :104301, 2005.
- [77] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry, Ed. J. Wiley & Sons Ltd*, 1999.

- [78] M. Jorfi, P. Honvault, P. Bargueno, T. González-Lezana, P. Larrégaray, L. Bonnet, and P. Halvick. *J. Chem. Phys.*, 130 :184301, 2009.
- [79] M. F. Kessler, J. A. Steinz, M. E. Anderegg, J. Clavel, G. Drechsel, P. Estaria, J. Faelker, J. R. Riedinger, A. Robson, B. G. Taylor, and S. Ximénez de Ferrán. *Astronomy and Astrophysics*, 315 :L27–L31, Nov. 1996.
- [80] J. Kłos, M. H. Alexander, R. Hernández-Lamonedá, and T. G. Wright. *J. Chem. Phys.*, 129 :244303, 2008.
- [81] A. Kramida, Y. Ralchenko, and J. Reader. In *APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics Meeting Abstracts*, June 2012.
- [82] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 72 :650, 1980.
- [83] D. L. Lambert and A. C. Danks. *ApJ*, 303 :401, 1986.
- [84] W. D. Langer, T. Velusamy, J. L. Pineda, P. F. Goldsmith, D. Li, and H. W. Yorke. *Astron. Astrophys.*, 521 :L17, Oct. 2010.
- [85] M. Larsson and A. E. Orel. *Dissociative Recombination of Molecular Ions*. Cambridge University Press, 2008.
- [86] J. M. Launay. *Excitation collisionnelle de molécules d'intérêt astrophysique*. PhD thesis, University Paris VI, 1978.
- [87] J.-M. Launay and M. L. Dourneuf. *Chem. Phys. Lett.*, 163 :178, 1989.
- [88] Y. Q. Li, P. Y. Zhang, and K. L. Han. *J. Chem. Phys.*, 142(12) :–, 2015.
- [89] F. Lique. *Excitation rotationnelle de molécules d'intérêt astrophysique*. PhD thesis, University Paris VI, June 2006.
- [90] F. Lique, M. Jorfi, P. Honvault, P. Halvick, S. Y. Lin, H. Guo, D. Q. Xie, P. J. Dagdigian, J. Kłos, and M. H. Alexander. *J. Chem. Phys.*, 131(22) :221104, Dec. 2009.
- [91] F. Lique, G. Werfelli, P. Halvick, T. Stoecklin, A. Faure, L. Wiesenfeld, and P. J. Dagdigian. *J. Chem. Phys.*, 138(20) :204314–204314, May 2013.
- [92] D. H. Liskow, C. F. Bender, and H. F. Schaefer. *J. Chem. Phys.*, 61 :2507–2513, Oct. 1974.
- [93] A. Luca, G. Borodi, and D. Gerlich. In F. D. Colavecchia, P. D. Fainstein, J. Fiol, M. A. P. Lima, J. E. Miraglia, E. C. Montenegro, and R. D. Rivarola, editors, *Progress Report in Protonic, Electronic and Atomic Collisions, Proceedings of the XXIV International Conference, Rosario, Argentina, 2005*. World Scientific, Singapore, 2006.
- [94] D. E. Manolopoulos. *J. Chem. Phys.*, 85 :6425, 1986.

- [95] D. E. Manolopoulos. P. v. R. Schleyer, Wiley, Chichester, 1998.
- [96] B. Martinez-Haya, F. J. Aoiz, L. Banares, P. Honvault, and J.-M. Launay. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 :3415, 1999.
- [97] C. W. McCurdy, H. D. Meyer, and W. H. Miller. *J. Chem. Phys.*, 70 :3177, 1979.
- [98] M. J. McEwan, G. B. I. Scott, L. M. Adams, N. G. and Babcock, and E. Terzieva, R. and Herbst. *Astronomy and Astrophysics*, 513 :287, 1999.
- [99] A. McKellar. *PASP*, 52 :187, June 1940.
- [100] P. W. Merrill. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 46 :206, 1934.
- [101] J. B. A. Mitchell. *Phys. Rep.*, 186 :215, 1990.
- [102] H. S. P. Müller. *Astron. Astrophys.*, 514 :L6, May 2010.
- [103] N. S. Munn and D. C. Clary. *Chem. Phys. Lett.*, 246 :399, 1995.
- [104] G. Ouerfelli, P. Halvick, P. Honvault, B. Kerkeni, and T. Stoecklin. *Phys. Chem*, 143 :114304, 2015.
- [105] J. Pearson. *Faraday Discuss*, 109 :257, 1998.
- [106] I. C. Percival and M. J. Seaton. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 53 :654, 1957.
- [107] J. Pety, D. Teyssier, D. Fossé, M. Gerin, E. Roueff, A. Abergel, E. Habart, and J. Cernicharo. *Astron. Astrophys.*, 435 :885–899, June 2005.
- [108] G. L. Pilbratt, J. R. Riedinger, T. Passvogel, G. Crone, D. Doyle, U. Gageur, A. M. Heras, C. Jewell, L. Metcalfe, S. Ott, and M. Schmidt. *Astronomy and Astrophysics*, 518 :L1, July 2010.
- [109] R. Plasil, T. Mehner, P. Dohnal, T. Kotrik, J. Glosik, and D. Gerlich. *Astronomy and Astrophysics*, 737 :60, Aug. 2011.
- [110] B. L. Rachford, T. P. Snow, J. D. Destree, T. L. Ross, R. Ferlet, S. D. Friedman, C. Gry, E. B. Jenkins, D. C. Morton, B. D. Savage, J. M. Shull, P. Sonnentrucker, J. Tumlinson, A. Vidal-Madjar, D. E. Welty, and D. G. York. *ApJS.*, 180 :125–137, Jan. 2009.
- [111] T. R. Rao, G. Guillon, S. Mahapatra, and P. Honvault. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 :633, 2015.
- [112] H. Roberts and T. J. Millar. *Astron. Astrophys.*, 361 :388–398, Sept. 2000.
- [113] B. Roos. *Adv. Chem. Phys.*, 69 :399, 1978.
- [114] M. Rösslein, C. M. Gabrys, M.-F. Jagod, and T. Oka. *J. Mol. Spectrosc.*, page 738, 1992.
- [115] E. Roueff and F. Lique. *Chemical Reviews*, 113 :8906–8938, Dec. 2013.

- [116] H. N. Russell. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 95 :610–636, June 1935.
- [117] S. Sakai, S. Kato, K. Morokuma, and I. Kusunoki. *J. Chem. Phys.*, 75 :5398–5409, Dec. 1981.
- [118] S. P. A. Sauer and V. Špirko. *J. Chem. Phys.*, 138(2) :024315–024315, Jan. 2013.
- [119] M. W. Schmidt and M. S. Gordon. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 94 :233, 1998.
- [120] E. Schrödinger. *Ann. Phys.*, 79 :361, 1926.
- [121] Y. Scribano, A. Faure, and L. Wiesenfeld. *J. Chem. Phys.*, 133(23) :231105, Dec. 2010.
- [122] D. Skouteris, J. F. Castillo, and D. E. Manolopoulos. *Comput. Phys. Comm.*, 133 :128, 2000.
- [123] F. T. Smith. *J. Chem. Phys.*, 31 :1352, 1959.
- [124] F. T. Smith. *Phys. Rev.*, 120 :1058, 1960.
- [125] L. N. Smith, D. J. Malik, and D. Secret. *J. Chem. Phys.*, 71 :4502, 1979.
- [126] P. Soldán, M. T. Cvitas, J. M. Hutson, P. Honvault, and J.-M. Launay. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :153201, 2002.
- [127] T. P. Stecher and D. A. Williams. *ApJ*, 177 :141, 1972.
- [128] T. Stoecklin and P. Halvick. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 :2446–2452, 2005.
- [129] T. Stoecklin and A. Voronin. *European Physical Journal D*, 46 :259–265, Feb. 2008.
- [130] F. M. Tao and Y. K. Pan. *J. Chem. Phys.*, 97 :4989, 1992.
- [131] J. Tennyson. *Molecules in space*, 3 :56–369, 2003.
- [132] A. G. G. M. Tielens. *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge University Press, 2005.
- [133] A. G. G. M. Tielens and D. Hollenbach. *Astrophys. J.*, 291 :747, Apr. 1985.
- [134] N. Toshima. *Journal of the Physical Society of Japan*, 38 :1464, May 1975.
- [135] F. Turpin, P. Halvick, and T. Stoecklin. *J. Chem. Phys.*, 132 :214305, 2010.
- [136] F. F. S. van der Tak, J. H. Black, F. L. Schöier, D. J. Jansen, and E. F. van Dishoeck. *Astron. Astrophys.*, 468 :627–635, June 2007.
- [137] R. Warmbier and R. Schneider. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :10285, 2005.
- [138] R. Warmbier and R. Schneider. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :10285–10294, 2011.
- [139] T. Warmbier and R. McCarroll. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 575 :23, 2013.

- [140] G. Werfelli, P. Halvick, P. Honvault, B. Kerkeni, and T. Stoecklin. *J. Chem. Phys.*, 143(11) :114304, Sept. 2015.
- [141] H.-J. Werner, B. Follmeg, M. H. Alexander, and D. Lemoine. *J. Chem. Phys.*, 91 :5425, 1989.
- [142] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O’Neill, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, and A. Wolf. Molpro, version 2010.1, a package of ab initio programs, 2010. see.
- [143] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O’Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang. Molpro, version 2012.1, a package of ab initio programs, 2012. see.
- [144] M. Wernli, P. Valiron, A. Faure, L. Wiesenfeld, P. Jankowski, and K. Szalewicz. *Astron. Astrophys.*, 446 :367–372, Jan. 2006.
- [145] T. Weselak, G. A. Galazutdinov, F. A. Musaev, and J. Krelowski. *Astronomy and Astrophysics*, 484 :381–388, June 2008.
- [146] T. Wiklind. *Origin and Evolution of the Elements*, page 354, 2004.
- [147] D. A. Williams. *Planet. Space Sci.*, 40 :1683, 1992.
- [148] S. Willitsch and F. Merkt. *J. Chem. Phys.*, 118(5) :2235, 2003.
- [149] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, 98 :1358, 1993.
- [150] A. Zanchet, B. Godard, N. Bulut, O. Roncero, P. Halvick, and J. Cernicharo. *Astrophys. J.*, 766 :80, Apr. 2013.
- [151] D. H. Zhang and J. Z. H. Zhang. *J. Chem. Phys.*, 110(16) :7622–7626, 1999.
- [152] J. Z. H. Zhang and W. H. Miller. *J. Chem. Phys.*, 91 :1528, 1989.