HAL
open science

Etude théorique des collisions moléculaires réactives de type atome + molécule polyatomique

Ridha Ben Bouchrit

To cite this version:

Ridha Ben Bouchrit. Etude théorique des collisions moléculaires réactives de type atome + molécule polyatomique. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université de Franche-Comté, 2015. Français. NNT : 2015BESA2037 . tel-01662465

HAL Id: tel-01662465

https://theses.hal.science/tel-01662465

Submitted on 13 Dec 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.

Université de Tunis El Manar

Faculté des sciences de Tunis

Université de Franche - Comté

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique

Titre :

Etude théorique de collisions réactives du type atome + molécule polyatomique

Présentée par

Ridha BEN BOUCHRIT

Soutenue publiquement le Vendredi, 09 Octobre 2015 devant le jury composé de :

Mr.Mohamed Tahar JRAD	Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis	Président
Mr. Manaf ABDERRABBA	Professeur à l'université de Carthage-IPEST	Rapporteur
Mr. Thierry STOECKLIN	Directeur de recherche au CNRS, Bordeaux-France	Rapporteur
Mr. Majdi HOCHLAF	Professeur à l'université Paris-Est Marne la Vallée	Examinateur
Mr. Pascal HONVAULT	Professeur des universités à l'université de Franche-Comté (Besançon), France	Directeur de Thèse
Mr. Nejmeddine JAIDANE	Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis	Directeur de Thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé en co-tutelle entre le Laboratoire de Spectroscopie Atomique Moléculaire et Applications LSAMA du département physique de la faculté des sciences de Tunis El Manar et l'institut UTINAM de l'université de Franche Comté (Besançon, France) sous la direction de Nejmeddine Jaidane, Professeur à la faculté des sciences de Tunis El Manar et Pascal Honvault, Professeur des universités à l'université de Franche-Comté (Besançon, France).

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Pascal Honvault, Professeur des universités à l'université de Franche Comté (Besançon, France), qui m'a encouragé durant toute la période de la réalisation de cette thèse et son accueil bienveillant à l'institut UTINAM à Besançon durant toute l'année universitaire 2009/2010. Je le remercie pour les conseils scientifiques qu'il m'a donnés et pour m'avoir expliqué le code de dynamique hypersphérique. J'ai apprécié grandement sa disponibilité à distance pour répondre à mes questions, et enfin je le remercie pour l'aide apportée durant la période de correction du manuscrit.

J'adresse aussi ma profonde reconnaissance à mon autre directeur de thèse, Nejmeddine Jaidane, qui m'a accepté dans son laboratoire de recherche. Je le remercie pour sa politesse, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour ses conseils scientifiques et pour son aide lors des missions scientifiques.

Je n'oublie pas mon frère, mon enseignant durant le cycle secondaire et mon troisième encadrant de thèse, Driss Ben Abdallah, pour le temps qu'il a passé avec moi durant ces dernières années et pour ses conseils scientifiques très fructueux. Je lui adresse ma profonde reconnaissance et tout mon respect.

Je remercie aussi Mohamed Tahar Jrad, professeur à la faculté de sciences de Tunis, d'avoir pris les rênes de la présidence de jury.

Un grand merci à Béatrice Honvault, directrice de recherche au CNRS à Besançon puis à Dijon (France), pour le temps passé ensemble pendant toute l'année universitaire 2009/2010 à Besançon et pour les nombreuses discussions scientifiques. Elle m'a fait profiter de ses connaissances dans le domaine de la chimie quantique.

Je tiens à remercier vivement Thierry Stoecklin, directeur de recherche au CNRS à Bordeaux (France), d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. C'est un grand honneur pour moi.

J'exprime également ma plus vive reconnaissance et mes respects à Manef Abderrabba, Professeur à l'université de Carthage – IPEST, d'avoir accepté aussi d'être l'un des rapporteurs de mon travail. C'est un grand honneur pour moi.

J'adresse aussi ma plus vive reconnaissance à Majdi Hochlaf, Professeur à l'université Paris-Est Marne la Vallée, d'avoir accepté d'être examinateur pour mon travail. Je le remercie pour son soutien moral et pour le service fourni afin de faciliter mon inscription à l'université de Franche Comté pendant l'année 2014/2015.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Spectroscopie Atomique Moléculaire et Applications (LSAMA) du département de physique de la faculté des sciences de Tunis El Manar, en particulier Kamel, Faouzi, Ounaies et Adel pour avoir eu avec eux de riches discussions scientifiques et pour leurs encouragements durant cette longue période.

Mes remerciements à mon père, ma mère, ma sœur et ma femme pour tout ce qu'ils m'ont donné durant cette période, et plus particulièrement en 2009/2010 quand j'étais en France à Besançon.

Mes remerciements à tous mes ami(e)s.

Table des matières

Introduction générale 7

Références 13

Chapitre I. Méthodes de calcul des surfaces d'énergies potentielles 17

1. Introduction 18

2. Equation de Schrödinger 18

3. Approximation de BORN-OPPENHEIMER 19

4. les bases d'orbitales atomiques 21

4.1 Méthode LCAO-MO 21

4.2 Nature des fonctions de base 21

4.3 Etendue de la base 22

4.4 Bases contractées 22

4.5 Orbitales de polarisations ou diffuses 23

5. Résolution de l'équation de Schrödinger 23

5.1 Méthode de Hartree – Fock 23

5.1.1 Equations de Hartree-Fock 24

5.1.2 Méthodes R(O)HF et UHF « Restricted and Unrestricted Hartree-Fock » 26

5 .1.3 De la méthode HF au traitement de la corrélation électronique 28

5.1.4 Méthode du principe variationnelle 28

5.2 les interactions de configurations 29

5.2.1 La méthode Multi-Configuration Self Consistent Field (MCSCF) 30

5.2.2 La méthode Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI) 31

6. Conclusion 33

Références 35

Chapitre II. Méthodes de dynamique réactionnelle 37
1. Introduction 38
2. Méthode quantique indépendante du temps TIQM 42
2.1 Coordonnées de Jacobi 42
2.2 Théorie quantique des collisions inélastiques 45
2.2.1 Equation de Schrödinger 45
2.2.2 Comportement asymptotique de l'onde stationnaire de diffusion 46
2.2.3 Développement en ondes partielles de l'onde stationnaire de diffusion 48
2.2.4 Equations couplées 49
2.2.5 Conditions aux limites ; matrice S 52
2.2.6 Conditions aux limites réelles ; matrice K 54
3. Intérêt d'utiliser un repère tournant 57
3.1 Hamiltonien 58
3.2 Fonctions de base 59
3.3 Equations couplées 60
4. Théorie quantique des collisions réactives 62
4.1 Coordonnées de Jacobi pondérées 62
4.1.1 Hamiltonien 65
4.1.2 Fonctions de base 66
4.1.3 Equations couplées 66
4.2 Coordonnées hypersphériques 67
4.3 Symétries du système triatomique 69
4.4 Représentation diabatique 70
4.5 Equations hyperradiales 73
4.6 Propagation à l'intérieur d'un secteur 74
4.7 Propagation d'un secteur à l'autre 75
4.8 Analyse asymptotique, matrice de diffusion S 76

5. Méthode J-shifting 79

6. Théories de capture 83

6.1 Les interactions à longue portée 83

6.2 Théorie de Langevin 85

6.3 Théorie de la capture adiabatique 88

Références 91

Chapitre III. Dynamique quantique de la réaction $O(^1D)+CH_4$ 96

1. Introduction 97

2. Description de la méthode quantique indépendante du temps (TIQM) 101

3. Résultats 102

3.1 Probabilité totale de réaction 102

3.2 Probabilité de réaction résolue en vibration 104

3.3 Probabilité de réaction résolue en rotation 105

3.4 Probabilité de réaction en fonction du nombre quantique v' de OH pour différentes énergies de collision. 107

3.5 Population des états de vibration de OH par rapport à la population de la réaction de v' = 1 pour une énergie de collision E_c = 0.212 eV. 108

3.6 Probabilité de réaction en fonction du nombre quantique j' pour le produit OH (v'=0) à différentes énergies de collision 108

3.7 Taux de réaction 109

4. Conclusion : 111

References 113

Chapitre IV. Approche théorique de la structure du système H_2O_2 116

1. Introduction 117

2. Géométries des points stationnaires du système H_2O_2 120

3. Fréquences des vibrations harmoniques des points stationnaires 122

4. Propriétés des réactants, des produits et du complexe intermédiaire H_2O_2 123

5. Diagramme énergétique et interprétation: 124

6. Conclusion 125

Références 126

Conclusion général et perspectives 128

Annexe 130

1.1 Mécanisme d'insertion (réaction indirect) : 130

1.2 Mécanisme d'arrachement (réaction directe) : 131

Références : 132

Liste des figures et des tableaux 133

Introduction générale

Ce travail de thèse concerne l'étude théorique de réactions entre systèmes neutres et radicalaires. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de deux réactions d'intérêt atmosphérique et astrophysique de type atome-molécule poly-atomique:

$O(^1D) + CH_4(X^1A_1) \rightarrow OH(X^2\Pi) + CH_3(XA_2'')$ et $O(^1D) + H_2O\ (X^1A_1) \rightarrow 2OH(X^2\Pi)$.

Les collisions réactives et non réactives entre atomes et molécules jouent un rôle clé dans le milieu interstellaire, dans les atmosphères planétaires, mais aussi dans la physico-chimie de l'atmosphère terrestre, en combustion, etc.... Pour les collisions réactives, plus difficiles à étudier en général, des avancées majeures ont vu le jour ces vingt dernières années suite à de nombreux travaux innovants sur ces systèmes [1, 2, 3, 38, 39, 40, 41]. Le domaine d'étude des collisions réactives est très vivant depuis des décennies et continue à l'être aujourd'hui. En 1986, le Prix Nobel de chimie a été attribué à trois leaders de la dynamique réactionnelle pour leur contribution importante à la dynamique des processus chimiques élémentaires : Dudley R. Herschbach pour ses concepts des réactions directes et indirectes [41], Yuan T. Lee pour ses mesures des sections efficaces différentielles des réactions $F+H_2$; F+HD ; $F+D_2$ [42], et John C. Polanyi pour ses fameuses « règles » [43,44], qui montrent le lien entre les caractéristiques des surfaces d'énergie potentielle (SEP) et des distributions spatiales, de l'énergie translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle des produits. Citons aussi Ahmed H. Zewail qui a reçu le Prix Nobel de chimie en 1999. Il a montré qu'il était possible d'observer le mouvement des atomes d'une molécule au cours d'une réaction chimique grâce à des techniques laser ultra-rapides [45]. Enfin en 2013, M. Karplus, M. Levitt et A. Warshel ont obtenu le Prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur la modélisation des réactions chimiques.

Par opposition à la cinétique chimique qui cherche à déterminer une information moyennée d'une réaction chimique comme la constante de vitesse sur un grand nombre de réactions élémentaires, l'étude de la dynamique d'un processus réactif se fixe pour objectif la détermination des différentes observables donnant des informations détaillées sur les mécanismes fondamentaux qui régissent une réaction : approche des réactants, ruptures des liaisons chimiques, formation de nouvelles liaisons et donc des produits, influence des états

rovibrationnels initiaux, rôle de l'énergie de collision, répartition de l'énergie sur les divers modes de mouvements nucléaires des fragments formés, distribution angulaire, …

Revenons aux deux réactions qui constituent le sujet de cette thèse pour parler tout d'abord de l'intérêt des espèces mises en jeu. La réactivité de l'atome d'oxygène dans son premier état électronique excité $O(^1D)$ est importante dans plusieurs champs de la physico-chimie. Il joue un rôle essentiel dans les mécanismes de transformations chimiques. Dans la stratosphère et dans la troposphère supérieure, l'oxygène métastable $O(^1D)$ qui est en quantité très minoritaire provient essentiellement de la photodissociation de l'ozone O_3. La stratosphère abrite la couche d'ozone dont le maximum de concentration est observé à une altitude de 16 km par rapport à la surface terrestre (Voir figure. 1 ci-dessous).

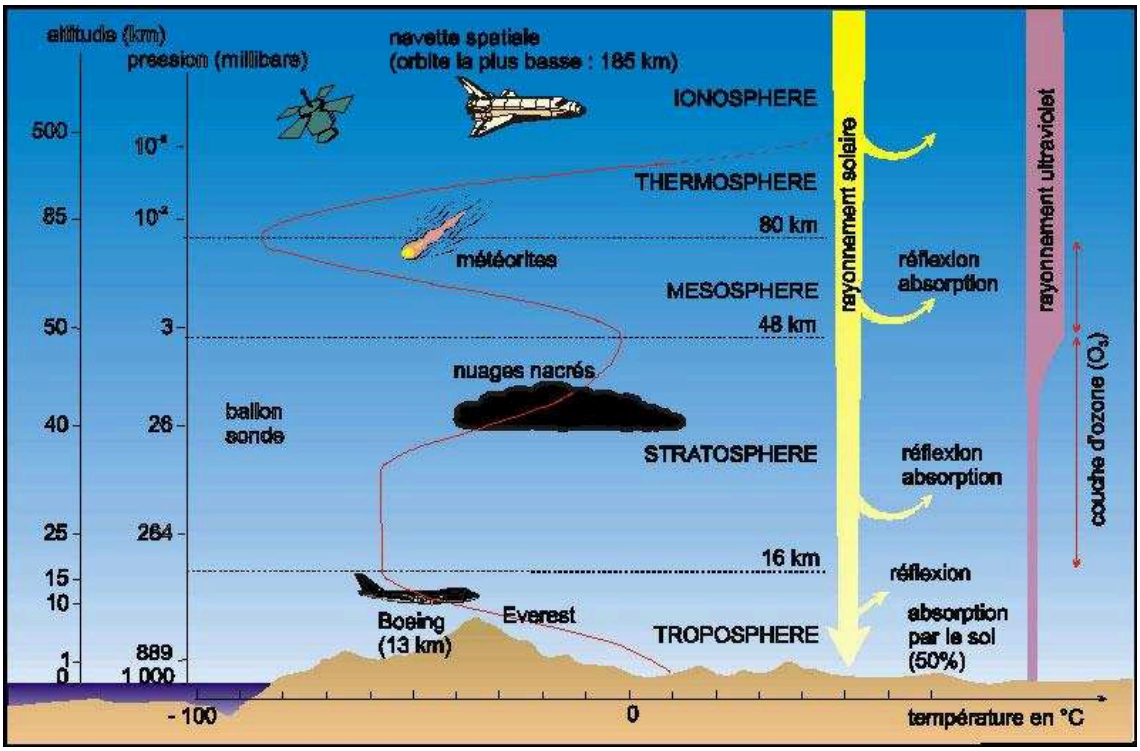


Figure. 1: Nomenclature des couches atmosphériques dans la basse et moyenne atmosphère sur base du profil vertical de la température.

L'ozone absorbe les longueurs d'onde solaires comprises entre 200 et 290 nm pour redonner de l'oxygène moléculaire et de l'oxygène atomique dans un état excité selon la réaction de photodissociation suivante: $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$. Au laboratoire, $O(^1D)$ peut être obtenu par photodissociation de N_2O à 193 nm [23-25]. Sa réaction avec le méthane (CH_4) deuxième gaz responsable du réchauffement de la planète (après le dioxyde de carbone

CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O) est relevée dans la chimie de la stratosphère et la troposphère, elle est considérée comme une source essentielle de formation de l'hydroxyle OH. Le radical OH est d'une importance capitale pour la chimie de l'atmosphère et pour l'environnement. Il est extrêmement réactif, avec un temps de vie très court dans l'atmosphère. Il se trouve dans des concentrations très faibles qui sont environ 5 ordres de grandeur plus petites que pour l'ozone. Comme beaucoup d'autres radicaux tels que HO_2, NO et NO_2 et Cl et ClO, OH participe à des cycles catalytiques actifs détruisant l'ozone stratosphérique. On peut écrire de façon condensée :

$X + O_3 \rightarrow XO + O_2$

$O + XO \rightarrow O_2 + X$

Bilan net $O_3 + O \rightarrow 2\ O_2$

Où X= OH, NO ou Cl.

Dans la troposphère, le radical OH hautement réactif est impliqué dans beaucoup de réactions en chaîne qui oxydent de nombreux composés atmosphériques. OH est un destructeur important des différentes espèces dans l'atmosphère. Il joue le rôle d'un nettoyeur des oxydes d'azote NO_x dans la troposphère (exemple: $OH + NO \rightarrow HN + O_2$). Sa réactivité contrôle la durée de vie de la plupart des composés organiques. Il peut tout aussi bien convertir des espèces actives (notamment pour le cycle de destruction de l'ozone) en espèces inactives, ou au contraire parfois convertir des espèces inactives en espèces actives. ($OH+HCl \rightarrow H_2O+Cl$)/ ($OH+CH_4 \rightarrow H_2O+CH_3$).

La réaction $O(^1D) + CH_4\ (X^1A_1)$ a été étudiée en utilisant plusieurs techniques expérimentales [10-33] et approches théoriques [4-6,24, 34-37]. Les rapports de branchement à température ambiante sont disponibles pour les produits $OH + CH_3$, CH_3O ou $CH_2OH + H$, $HCHO + H_2$ et $O\ (^3P) + CH_4$ [10, 26-33]. A la température ambiante, 90 (+10, -20)% des processus réactifs de $O\ (^1D) + CH_4\ (X^1A_1)$ conduisent à la formation de radicaux OH suivant la voie de sortie $CH_3\ (X^2A_2'') + OH\ (X^2\Pi)$ [10]. Ce pourcentage varie toutefois avec l'énergie de collision. Il y'a d'autres voies de sortie possibles qui correspondent à la formation de l'atome H avec CH_2OH ou de CH_3O ($H + CH_2OH$, $H + CH_3O$) avec un pourcentage de formation plus petit que 18% [13].

Les taux de la réaction $O(^1D) + CH_4\ (X^1A_1)$ ont été mesurés dans un intervalle de

température de 200 K à 350 K ne couvrant qu'une partie du domaine de température des diverses régions de l'atmosphère (180-290 K). Ces grandeurs mesurées sont ensuite extrapolées par la loi d'Arrhenius et ses dérivées, ce qui peut donner des taux de réaction complètement faux aux basses températures. Heureusement, des méthodes théoriques peuvent donner des informations complémentaires à l'expérience et aussi sont parfois les seules qui permettent de donner des informations fiables sur les processus chimiques difficilement mesurables ou non mesurables et de comprendre les mécanismes réactionnels élémentaires (arrachement, insertion, rôle des états excités, …). Etudier théoriquement les systèmes à plus de 3 atomes et notamment à plus de 4 atomes est un véritable défi: à la fois au niveau des calculs de structure électronique menant à la surface d'énergie potentielle et au niveau de la dynamique (méthodes quasi-classiques et méthodes quantiques approchées). Le modèle de la dimensionnalité réduite peut constituer une solution pour réduire la complexité de ses problèmes. Ce modèle qui essaie de rester cohérent avec les observations expérimentales consiste à négliger certains degrés de libertés d'un système moléculaire [10, 13], c'est-à-dire les garder inactifs au cours du processus réactionnel.

Partant du fait que la voie $O(^1D) + CH_4(X^1A_1) \rightarrow OH(X^2\Pi) + CH_3(XA_2'')$ représente le canal principal [10, 13] de la réaction $O(^1D) + CH_4(X^1A_1)$, Miguel González et ses collègues [4] ont considéré un modèle pseudo-triatomique qui consiste à prendre le fragment CH_3 comme un pseudo-atome de masse réduite 15 amu placé en son centre de masse. Ils ont déterminé par les méthodes de la chimie quantique la surface d'énergie potentielle tri - dimensionnelles (3D-SEP) de l'état de plus basse énergie de $O(^1D) + CH_4$ reliant les réactifs avec les produits $CH_3 + OH$ et $CH_3O + H$ en passant par le minimum absolu (méthanol CH_3OH) ainsi que par le point stationnaire $OHCH_3$. Par la suite ils ont utilisé la méthode de trajectoire quasi-classique (quasi-classical trajectory, QCT) [36] pour étudier la dynamique de la voie réactionnelle $O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$. Un très bon accord a été obtenu entre les prédictions QCT et les résultats expérimentaux pour la distribution vibrationnelle du produit OH(v') en fonction de l'énergie de collision et même pour les distributions rotationnelles pour $v' > 1$, tandis que les distributions rotationnelles pour ($v' = 0$ et 1) sont un peu plus chaudes qu'expérimentalement. Pour certaines énergies de collision, les sections efficaces différentielles et la distribution en énergie de translation des produits $P(E_{T'})$ sont correctement reproduites pour certains états ro-vibrationnels de $OH(v', j')$, alors que l'accord est un peu moins bon pour d'autres états, l'énergie transférée au fragment CH_3 ne pouvant pas

être totalement négligée. Ces calculs QCT ont montré que la réaction a lieu presque exclusivement suivant le mécanisme d'insertion de l'atome d'oxygène $O(^1D)$ dans une liaison CH du méthane CH_4 pour donner le complexe intermédiaire de collision CH_3OH, qui se dissocie en produits (CH_3 + OH et CH_3O + H) suite à un processus d'élimination.

Les différences constatées entre prédictions QCT et mesures expérimentales peuvent résulter de l'insuffisance du modèle pseudo-triatomique ou de l'emploi de la méthode QCT. La méthode QCT offre un moyen rapide de calcul des observables de réaction pour le système étudié $O(^1D) + CH_4$. Néanmoins, par nature, on n'a pas d'effets quantiques (énergie de point zéro, effet tunnel, certains types de résonances, etc…). Afin de comprendre au mieux l'origine des différences constatées entre prédictions QCT et mesures, nous avons donc entrepris l'étude de la réaction $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ en utilisant une méthode quantique indépendante du temps (ou Time Independent Quantum Mechanical, TIQM) qui sera forcément plus précise et en employant la surface d'énergie potentielle modifiée, dite SEP2, déterminée par M . Gonzalez et ses collègues [36] pour calculer les observables de la réaction citée (par exemple sections efficaces différentielles et intégrales, et taux de réaction).

Jusqu'à présent, aucune étude quantique n'a été publiée pour la réaction $O(^1D) + CH_4$. Dans un premier temps, nous avons effectué des calculs TIQM des probabilités de réaction d'état à état pour J = 0 (J étant le nombre quantique du moment angulaire total du système réactionnel) et pour des énergies de collision variant de 1 meV à 0,5 eV. Les distributions vibrationnelles et rotationnelles du produit OH ont également été calculées. Le taux de réaction a été calculé au moyen de l'approche J-shifting dans l'intervalle de température 10 K à 500 K. Ces résultats ont été comparés avec les données expérimentales et QCT.

La deuxième réaction $O(^1D)+ H_2O(X^1A_1) \rightarrow 2OH(X^2\Pi)$ représente la principale source des radicaux hydroxyles OH dans l'atmosphère et notamment dans la troposphère. Cette réaction intervient aussi en chimie stratosphérique dans le cadre des processus de destruction de l'ozone, à travers le cycle catalytique OH/HO_2. Peu d'informations sont connues sur cette réaction par comparaison avec son analogue avec l'atome d'oxygène dans son état électronique fondamental $O(^3P)$ [46,47].

La réaction avec $O(^1D)$ a été étudiée expérimentalement [48-51] en utilisant la technique de la spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF). Ses études ont principalement impliqué la réaction $^{16}O(^1D)+ H_2{}^{18}O \rightarrow {}^{16}OH + {}^{18}OH$ pour différentier entre les deux groupement OH formés. L'un est appelé nouveau (de l'anglais new) et qui désigne

le groupement ^{16}OH obtenu par mécanisme directe (mécanisme d'arrachement d'un atome d'hydrogène de la molécule d'eau attaquée par l'atome d'oxygène $^{16}O(^1D)$) ou indirecte (passage par le mécanisme d'insertion via la migration d'un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'ouverture d'une liaison O-H et formation d'un complexe stable, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 avant la formation des produits), processus s'accompagnant de la formation de la nouvelle liaison ^{16}O-H en même temps que la conservation de la liaison existante ^{18}O-H nommée ancienne (de l'anglais old) et qui correspond au groupement hydroxyle ^{18}OH.

Les observations concernant la distribution vibrationnelle des produits de la réaction du système $^{16}O(^1D) + H_2{}^{18}O$ ont montré que les groupements ^{18}OH se forment d'une façon majoritaire dans un état froid ($v' = 0$). En d'autre terme ce groupement conserve pratiquement sa longueur de liaison (1.83 bohr) comme il l'avait dans le réactant $H_2{}^{18}O$. La mesure expérimentale faite dans la gamme de température 200-350 K a montré que la constante de vitesse de la réaction principale $O(^1D) + H_2O(X^1A_1) \rightarrow 2OH(X^2\Pi)$ est pratiquement indépendante de la température et vaut, $k_1 = 2.2\ 10^{-10}$ $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$, alors que la réaction $O(^1D) + H_2O(X^1A_1) \rightarrow H_2(X^1\Sigma^+_g) + O_2(a^1\Delta_g)$ est 100 fois moins rapide. Aucune information n'a été détectée concernant la troisième voie $O(^1D) + H_2O(X^1A_1) \rightarrow H(^2S)+HO_2(X^2A'')$.

R. Sayos et ses collaborateurs [52] ont été les premiers à caractériser théoriquement par calculs ab initio au niveau Moller-Plesset (PUMP4//UMP2) dans un premier travail, puis dans un deuxième [53] avec la méthode CASPT2//CASSCF, la surface d'énergie potentielle globale de l'état électronique singulet du système $O(^1D)+ H_2O(X^1A_1)$ mettant en jeu toutes les voies réactionnelles possibles : $\rightarrow 2OH(X^2\Pi)$; $\rightarrow H_2(X^1\Sigma^+_g) + O_2(a^1\Delta_g)$; $\rightarrow H(^2S)+HO_2(X^2A'')$. Ses deux surfaces montrent que la réaction principale $O(^1D) + H_2O(X^1A_1) \rightarrow 2OH(X^2\Pi)$ n'admet pas de barrière de potentiel le long de son chemin réactionnel ce qui est en accord avec l'absence expérimentale de l'énergie d'activation confirmant ainsi que cette voie est exothermique contrairement à la réaction analogue avec $O(^3P)$. Néanmoins ses deux surfaces montrent une importante différence concernant les énergies des points stationnaires, due à la dominance du caractère ouvert des couches externes de cet état électronique singulet. La surface ab initio (PUMP4//UMP2) du système $O(^1D) + H_2O(X^1A_1)$ a été utilisée par les mêmes auteurs [52] pour déduire un potentiel analytique pseudo-triatomique (O + H-OH) en traitant l'un des groupements OH de l'eau comme un pseudo atome de masse 17.0 amu. Dans ce même travail Sayos et ses collègues ont examiné la dynamique de la réaction principale de formation de l'hydroxyle OH: $O(^1D) + H_2O(X^1A_1) \rightarrow 2OH(X^2\Pi)$ via la méthode QCT, puis dans un second travail [53] l'étude de cette dernière

réaction avec la formation de H_2 et O_2: $O(^1D) + H_2O(X^1A_1) \rightarrow H_2(X^1\Sigma^+_g) + O_2(a^1\Delta_g)$. Pour les énergies de translation relative explorées (E_T=0.234, 0.303, and 0.443 eV), ces calculs ont montré un accord raisonnable avec l'expérience quant à la population des niveaux vibrationnels des groupements OH (new OH) alors qu'une large différence avec celle des niveaux rotationnels est notée.

Dans le travail de thèse concernant cette réaction, je me suis limité à la localisation et la caractérisation des points critiques du système réactionnel, $O(^1D) + H_2O(X^1A_1)$. Dans un futur travail, nous envisageons de reprendre le calcul de la surface de potentiel globale (6D-SEP) de ce système avec la méthode d'interaction de configurations multi référence (MRCI) accompagnée d'une base étendue d'orbitales atomiques pour aborder par la suite sa modélisation analytique. L'étude de la dynamique réactionnelle de ce système sera réalisée via les deux méthodes classique (QCT) et quantique (TIQM). Jusqu'à présent, aucune étude quantique n'a été publiée pour la réaction $O(^1D) + H_2O(X^1A_1)$.

Ce manuscrit de thèse est réparti en quatre chapitres. Dans un premier chapitre, on présente les bases théoriques pour l'étude des interactions électroniques. Dans un deuxième chapitre, nous présentons la méthode quantique indépendante du temps (TIQM) utilisée pour l'étude de la dynamique des collisions réactives à trois atomes. Le troisième chapitre qui représente le noyau dur des résultats de cette thèse présente la méthode TIQM appliquée à la réaction $O(^1D) + CH_4$ et tous les résultats obtenus sur ce système. Le quatrième chapitre porte sur la caractérisation de la structure du système H_2O_2 issu de la réaction $O(^1D) + H_2O$ comme étant une perspective de travail de recherche future pour la détermination de la surface d'énergie potentielle globale à 6 dimensions ((3n-6) degrés de liberté) suivie de l'étude de la dynamique proprement dite à l'aide de l'approche TIQM.

Références:

[1] D. Dai, C. C. Wang, S. A. Harich, X. Wang, X. Yang, S. Der Chao, R. T. Skodje, Interference of quantized transition-state pathways in the H+ D2 D+ HD chemical reaction, Science 300 1730 (2003).

[2] S. L. Mielke, K. A. Peterson, D. W. Schwenke, B. C. Garrett, D. G. Truhlar, J. V. Michael, M. C. SU, J. W. Sutherland, H+H2 thermal reaction: a convergence of theory and

experiment, Phys. Rev. Lett. 91 063201 (2003).

[3] R. T. Skodje, D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, S-H. Lee, F. Dong and K. Liu, Resonnance-mediated chemical reaction: F + HD HF + D, Phys. Rev. Lett. 85, 1206 (2000).

[4] M.Gonzalez, J. Hermando, J. Millan, I. Barios, and R. Sayos, J. Chem. Phys. 111, 8913 (1999).

[5] J. Hermando, J. Millan, R. Sayos and M.Gonzalez, J. Chem. Phys. 119, 9504 (2003).

[6] H. G. Yu and J. T. Muckerman, J. Phys. Chem. A 108, 8615 (2004).

[7] M.Gonzalez, J. Hermando, J. Millan, and R. Sayos, J. Chem. Phys. 110, 7326 (1999).

[8] R. Sayos, J. Hermando, M. P. Puyuelo, P. A. Enriquez, and M. Gonzalez, Chem. Phys. Lett. 341, 608 (2001).

[9] M. W. Chase, Jr., C. AGonzalez. M, Puyuelo. M. P, Hermando. J, Sayos. R, Enriquez. P. A, Guallar. J and . Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Fruip, R. A. Mc- Donald, and A. N. Syverud, J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (suppl. 1) (1985).

[10] W. Hack and H. Thiesemann, J.Phys. Chem . 99, 17364 (1995).

[11] J. J. Lin, Y. T. Lee, and X. Yang, J. Chem. Phys. 109, 2975 (1998).

[12] J. J. Lin, S. Harich, Y. T. Lee, and X. Yang, J. Chem. Phys. 110, 10821 (1999)

[13] J. J. Lin, J. Shu, Y. T. Lee, and X. Yang, J. Chem. Phys. 113, 5287 (2000).

[14] M. Brouard, H. M. Lambert, C. L. Russell, J. Short, and J. P. Simons, Faraday Discuss. 102, 179 (1995).

[15] J. P. Simons, J. Chem. Soc., Fraraday Trans. 93, 4095 (1997).

[16] H. Kohgurchi, Y. Ogi, and T. Suzuki, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 7222 (2008).

[17] H. Kohgurchi, Y. Ogi, and T. Suzuki, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 8371 (2011).

[18] Q. Shuai, H. Pan, J. Yang, D. Zhang, B. Jiang, D. Dai, and X. Yang, J. Phys. Chem. Lett. 3, 1310 (2012).

[19] A. C. Luntz, J. Chem. Phys. 73, 1143 (1980).

[20] P. M. Aker, J. J. A. O'Brien, and J. J. Sloan, J. Chem. Phys. 84, 745 (1986).

[21] S. G Cheskis, A. A. Iogansen, P. V. Kulakov, I. Yu. Razuvaev, O. M. sarkisov, and A. A. Titov, Chem. Phys. Lett. 155, 37 (1989).

[22] C.R. Park and J. R. Wiessenfeld, J. Chem. Phys. 95, 8166 (1991).

[23] S. Wada and K. Obi, J. Phys. Chem. A 102, 3481 (1998).

[24] M. Gonzalez, M. P. Puyuelo, J. Hernando, R. Sayos, P. A. Enriquez, J. Gullar, and I. Banos, J. Phys. Chem. A 104, 521 (2000).

[25] G.Hancock, M. Morrison, and M. Saunders, J. Photochem. Photobiol., A 176, 191 (2005).

[26] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Tore, J. Phys. Chem. Ref. Data 28, 191 (1999).

[27] M. Ammann, R. A. Cox, J. N. Crowley, A. Mellouki, M. J. Rossi, J. Tore, and T. J . Wallington, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation – Data Sheet Ox_VOC2, 23 August 2002, see http://www.iupac-kinetic. Ch. Cam. Ac. Uk/.

[28] T. J. Dillon, A. Horowitz, and J. N. Crowley, Chem. Phys. Lett. 443, 12 (2007).

[29] S. Vranckx, J. Peeters, and S. carl, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 5714 (2008).

[30] R. D. van Zee and J. C. Stephenson, J. Chem. Phys. 102, 6946 (1995).

[31] C. C. Miller, R. D. van Zee, and J. C. Stephenson, J. Chem. Phys. 114, 1214 (2001).

[32] Y. Rudich, Y. Hurwitz, G. J. Forest, V. Vaida, R. Naaman, J. Chem. Phys. 99, 4500 (1993).

[33] S. Satyapal, J. Park, R. Bersohn, and B. Katz, J. Chem. Phys. 91, 6873 (1989).

[34] S. P. Walch, J. Chem. Phys. 98, 3163 (1993).

[35] H. Arai, S. Kato, and S. J. Koda, J. Phys. Chem. 98, 12 (1994).

[36] M. Gonzalez, J. Hernando, M. P. Puyuelo and R. Sayos, J. Chem. Phys. 113, 6748 (2000).

[37] R. Sayos, J. Hernando, M. P. Puyuelo, P. A. Enriquez, and M. Gonzalez, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 288 (2002).

[38] M. H. Alexander, G. Capecchi, and H. –J. Werner, Theoretical study of the validity of the Born-oppenheimer approximation in the Cl + H2 HCl + H reaction, Science, 296, 715-718 (2002).

[39] N.Balucani, D. Skouteris, L. Cartechini, G. Capozza, E. segoloni, P. Casavecchia, M. H. Alexander, G. Capecchi, H. –J. Werner, Differential cross sections from quantum calculations on coupled ab initio potential energy surfaces and scattering experiments for Cl (2P)+H2 reactions, Phys. Rev. Lett. 91 013201 (2003).

[40] C. Althrope, F. Fernandez-Alonso, B. D. Bean, J. D. Ayers, A. E. Pomerantz, R. N. Zare, E. Werde, Observation and interpretation of time-delayed mechanism in the hydrogen exchange reaction, Nature 416 67 (2002).

[41] D. R. Herschbach, Reactive scattering in molecular beams, adv. Chem. Phys. 10 319 (1966).

[42] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. Hayden, Y. T. Lee, Molecular beam studies of the F+H2 reaction, J. Chem. Phys. 82 3045 (1985); D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. Hayden, R. Shobatake, R. K. Sparks, T. P. Shafer, Y. T. Lee, Molecular beam studies of the F+D2 and F+HD reactions, J. Chem. Phys. 82 3067 (1985).

[43] J. C. Polanyi, Some concepts in reaction dynamics, Acc. Chem. Res. 5 161 (1972).

[44] J. C. Polanyi, Some concepts in reaction dynamics, Science 236 680 (1987).

[45] E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pederson, Q. Liu, and A. H. Zewail, Femtosecond laser control of a chemical reaction, Nature 355 66 (1992); A. H. Zewail, Femtochemistry: Chemical reaction dynamics and their control, Adv. Chem. Phys. 101 3 (1997).

[46] J. Li and H. Guo, J. Chem. Phys. 133, 164312 (2010).

[47] P. F. Conforti, M. Braunstein, B. J. Braams, and J. M. Bowman, J. Chem. Phys. 138, 194304 (2013).

[48] N. Tanaka, M. Takayanagi, and I. Hanazaki, Chem. Phys. Lett. 254, 40 (1996).

[49] N. Tanaka, U. Nagashima, M. Takayanagi, H. L. Kim, and I. Hanazaki, J. Phys. Chem. A 101, 507 (1997).

[50] H. Tsurumaki, Y. Fujimura, and O. Kajimoto, J. Chem. Phys. 110, 7707 (1999).

[51] K. Imura, M. Veneziani, T. Kasai, and R. Naaman, J. Chem. Phys. 111, 4025 (1999).

[52] R. Sayos, C. Oliva, and M. Gonzalez, J. Chem. Phys. 113, 6736 (2000).

[53] R. Sayos, C. Oliva, and M. Gonzalez, J. Chem. Phys. 115, 8828 (2001).

[54] R. Sayos, C. Oliva, and M. Gonzalez, in Reaction and Molecular Dynamics, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 75, edited by A. Lagana and A. Riganelli (Springer, Berlin, 2000), p. 279.

Chapitre I

Méthodes de calcul des surfaces d'énergie potentielle

1. Introduction

En physique quantique, à partir des années 50, les programmes et les méthodes de calcul (ou codes) n'ont cessé d'évoluer grâce aux possibilités de plus en plus importantes offertes par les développements des ordinateurs. Cela a donné naissance à plusieurs programmes performants de chimie quantique pouvant couvrir pour certains d'entre eux un grand nombre de méthodes les plus couramment utilisées.

Dans ce premier chapitre nous présenterons les fondements théoriques, les principes fondamentaux, les approximations et les outils nécessaires dans la résolution du problème électronique du système moléculaire que nous avons étudié. Nous avons utilisé le code MOLPRO [1] pour l'ensemble des calculs électroniques.

2. Equation de Schrödinger

Considérons un système moléculaire constitué de N électrons et M noyaux. Si on néglige les effets relativistes, l'hamiltonien total de notre système est donné par la somme des termes d'énergie cinétique de chaque particule et de l'interaction coulombienne entre les porteurs de charges selon cette expression :

$$\widehat{\mathbf{H}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \widehat{\mathbf{T}}_{\mathbf{e}}(\mathbf{r}) + \widehat{\mathbf{T}}_{\mathbf{N}}(\mathbf{R}) + \widehat{\mathbf{V}}_{\mathbf{ee}}(\mathbf{r}) + \widehat{\mathbf{V}}_{\mathbf{eN}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) + \widehat{\mathbf{V}}_{\mathbf{NN}}(\mathbf{R}). \qquad (1.1)$$

Où r représente la position des électrons et R la position des noyaux. Les termes de l'hamiltonien sont, en unités atomiques ($m_e = 1, \hbar = 1, e = 1, 4\pi\varepsilon_0 = 1$).

$\hat{T}_e(r)$: est l'opérateur énergie cinétique des électrons.

$$\widehat{\mathbf{T}}_{\mathbf{e}}(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{n}} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{i}}^{\mathbf{2}} \qquad (1.2)$$

$\hat{T}_N(R)$: est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.

$$\widehat{\boldsymbol{T}}_{\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{R}) = -\sum_{\boldsymbol{k=1}}^{\boldsymbol{M}} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}\boldsymbol{M}_{\boldsymbol{k}}} \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}}^{\mathbf{2}} \qquad (1.3)$$

$\hat{V}_{ee}(r)$: est l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons

$$\widehat{\mathbf{V}}_{\mathbf{ee}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{i>j}}^{\mathbf{n}} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{r}_{\mathbf{ij}}} \qquad (1.4)$$

Avec r_{ij} : la distance entre l'électron i et l'électron j

$\hat{V}_{eN}(r,R)$: L'énergie d'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux.

$$\widehat{\mathbf{V}}_{\mathbf{eN}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = -\sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{N}} \sum_{\mathbf{k=1}}^{\mathbf{M}} \frac{\mathbf{Z}_{\mathbf{k}}}{\mathbf{d}_{\mathbf{iK}}} \qquad (1.5)$$

avec d_{iK} : la distance entre l'électron i et le noyau k

$\hat{V}_{NN}(r,R)$: L'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux.

$$\hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{NN}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = -\sum_{\mathbf{k=1}}^{\mathbf{M}} \sum_{\mathbf{l>k}} \frac{\mathbf{z_k z_l}}{\mathbf{R_{kl}}} \tag{1.6}$$

Z_k et Z_l représentent la charge des noyaux k et l et R_{kl} : la distance entre le noyau k et l.

L'équation de Schrödinger [2] est donnée suivant cette forme :

$$\hat{H}\Psi = \mathrm{E}\Psi \tag{1.7}$$

Avec $\hat{H}$: représente l'hamiltonien décrit auparavant

Ψ : la fonction d'onde décrivant le système.

E : l'énergie de l'état stationnaire.

La résolution de l'équation (1.7) est impossible analytiquement vu la nature multicorps de l'hamiltonien plusieurs. En effet pour surmonter ce problème, il faut faire appel à des approximations bien adoptées pour avoir une solution numérique.

3. Approximation de BORN-OPPENHEIMER

L'approximation de Max Born et Robert Oppenheimer (1927) [3], [4] est l'approximation la plus fondamentale en chimie quantique. Elle repose sur le fait que la masse d'un électron est beaucoup plus petite que la masse d'un noyau ($\frac{m_p}{m_e} = 1836$). Cette différence de masses se reflète au niveau dynamique par une différence de vitesse (les noyaux sont beaucoup plus lents que les électrons). Ainsi, on peut en première approximation considérer que les électrons s'adaptent instantanément (adiabatiquement) au déplacement des noyaux. Alors, on peut écrire l'hamiltonien total sous la forme d'une somme d'un hamiltonien électronique $\hat{H}_e$ et d'un hamiltonien nucléaire $\hat{H}_N$:

$$\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{e}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{ee}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{eN}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{NN}} \tag{1.8}$$

$$\hat{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{N}} = \hat{\boldsymbol{T}}_{\boldsymbol{N}} \tag{1.9}$$

Dans $\hat{H}_e$ le terme de répulsion entre noyaux $\hat{V}_{NN}$ ne dépend pas de la position des électrons et joue le rôle de constante dans cet opérateur. Du fait de la dépendance de $\hat{V}_{eN}$ en R_k, l'hamiltonien électronique $\hat{H}_e$ dépend paramétiquement des coordonnées nucléaires. Les

fonctions d'ondes propres $\Psi_{ej}(R_k, r_j)$ dépendent donc également paramétriquement des coordonnées nucléaires et sont solutions de l'équation de Schrödinger électronique.

$$\mathbf{\widehat{H}_e \Psi_{ej}(R_k, r_j) = E_{ej}(R_k) \Psi_{ej}(R_k, r_j)} \qquad (1.10)$$

Supposons que l'on ait résolu le problème électronique. Ayant scindé le problème en deux, on résout le problème nucléaire en considérant que les noyaux se meuvent dans un potentiel électronique (qui dépend paramétriquement de la position des noyaux),

$$\mathbf{(\widehat{T}_N + E_{ej}(R_k)) \Psi_{Nj}(R_k) = E \Psi_{Nj}(R_k)} \qquad (1.11)$$

Les noyaux se meuvent dans le potentiel $E_{ej}(R_k)$ créé par les électrons et les noyaux. La fonction d'onde $\Psi_{Nj}(R_k)$ représente la fonction d'onde nucléaire qui décrit les vibrations et les rotations de la molécule dans un état électronique donné. En effet, pour chaque état propre $\Psi_{ej}(R_k, r_j)$ de l'hamiltonien électronique$\widehat{H}_e$, le potentiel gouvernant ces mouvements dépend de la valeur propre associée $E_{ej}(R_k)$, et les mouvements nucléaires, donc les états vibrationnels et rotationnels diffèrent d'un état électronique à l'autre.

Dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer, l'étude d'un système moléculaire va se décomposer en deux étapes :

- la première partie consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique pour chaque configuration de noyaux, afin de trouver l'énergie $E_{ej}(R_k)$. L'ensemble des valeurs prises par $E_{ej}(R_k)$ pour différents configurations nucléaires constitue ce qu'on appelle une surface d'énergie potentielle (SEP).
- la deuxième partie du problème est de résoudre la dynamique nucléaire sur cette surface. Cela nous permet par exemple de caractériser les mouvements de vibration et de rotation d'une molécule (si le système est lié), ou encore de simuler le mouvement des noyaux lors d'une collision (si le système est non lié). L'approximation de Born Oppenheimer est valable dans le cas d'un système à un seul état et pour lequel les variations de la fonction d'onde électronique en fonction des coordonnées nucléaire sont très lentes. Cette approximation est très satisfaisante pour la plupart des régions des surfaces de potentiel (notamment au voisinage de la géométrie d'équilibre de l'état fondamental), mais elle cesse d'être valable lorsque deux ou plusieurs états électroniques sont très proches, comme au voisinage d'un croisement évité ou d'une intersection conique.

4. les bases d'orbitales atomiques

4.1 Méthode LCAO-MO[1]

Dans un atome isolé, l'état d'un électron est décrit par une orbitale atomique (OA) normée, centrée sur l'atome. Etant donnée qu'une molécule est un assemblage d'atomes, ce qui fait appel à une approximation, dite approximation LCAO [5] où les fonctions de base χ_j sur lesquelles sont développés les orbitales moléculaires (OM) ϕ_i sont des orbitales atomiques selon cette expression :

$$\boldsymbol{\phi_i = \sum_j^N C_{ij}\, \chi_j} \qquad (1.12)$$

N, représente la taille de la base (le nombre de fonctions de base) et χ_j les fonctions de base appelées orbitales atomiques.

4.2 Nature des fonctions de base

Les fonctions de base couramment utilisées en calcul de structure moléculaire sont de deux types : -les orbitales dites de Slater [6] dont la forme est :

$$\boldsymbol{\chi_{nlm}^{s} = N_s r^{n-1} \exp(-\zeta r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)} \qquad (1.13)$$

Où n est le nombre quantique principale.

Les orbitales gaussiennes [7] qui s'écrivent en coordonnées cartésiennes :

$$\boldsymbol{\chi_{ijk}^{G} = N_G x^i y^j z^k \exp[-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)]} \qquad (1.14)$$

Où i, j et k sont des valeurs entiers, N_s , N_G sont des facteurs de normalisation. Les valeurs des expressions ζ et α sont souvent données dans des tables [8] pour les orbitales de slater et pour les gaussiennes [9].

Les orbitales de Slater ont un bon comportement à l'origine et sont utilisées de préférence pour les calculs de structure électronique des molécules linéaires pour lesquelles on se limite au domaine des distances internucléaires petites sans s'intéresser aux calculs des énergies de liaison et des limites de dissociations. Par contre, dans le cas des molécules polyatomiques non linéaires, les orbitales gaussiennes présentent le net avantage de rendre plus aisés les calculs des intégrales biélectroniques [10]. Mais les gaussiennes ont le désavantage d'avoir une dérivée nulle à l'origine, et il faut une combinaison linéaire de plusieurs fonctions α pour

[1] LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals; OM: Orbital Molecular

représenter bien les orbitales atomiques notamment au voisinage du noyau et à l'infini.

4.3 Etendue de la base

Une base est dite minimale, si elle utilise le plus petit nombre de fonctions de base pour laquelle elle contient une seule fonction exponentielle par sous couche.

A fin de décrire la déformation des orbitales de valence lors de la formation de liaisons chimiques, il est nécessaire que la base soit flexible. Par exemple pour représenter l'atome d'hydrogène dans la base single téta par exemple, on prendra une seule fonction 1s. Dans le cas de l'atome de l'oxygène (configuration fondamental : $1s^2 2s^2 2p^6$) on prendra 5 fonctions pour décrire les orbitales 1s,2s et les trois orbitales 2p.

Dans la pratique, on utilise des bases étendues faisant intervenir un nombre de fonctions plusieurs fois plus grand qu'en base minimale. Si pour un atome donné on veut représenter les orbitales s, p, d,…, par n_1, n_2, n_3,… exposants de gaussiennes différents (on notera cette base (n_1s,n_2p,n_3d,…)). Avec des bases étendues il est possible de se rapprocher relativement facilement de la limite HF dans des calculs faits sur des atomes ou des molécules à peu d'électron, mais lorsqu'il s'agit de molécules de taille plus importante, on se heurte à plusieurs problèmes dont :

Augmentation du temps de calcul qui est proportionnel au nombre m^4 , qui présente le nombre d'intégrales électroniques à calculer ; m étant le nombre de fonctions introduites par les différents atomes.

Augmentation du nombre d'intégrales et de coefficients, ce qui demande une grande capacité de stockage sur les ordinateurs.

4.4 Bases contractées

Pour représenter une orbitale atomique donnée, on utilise des gaussiennes contactées χ_j^c c'est-à-dire des combinaisons linéaires de n_g gaussiennes χ^G de type (1.14) d'une base étendue :

$$\boldsymbol{\chi_j^c = \sum_u^{n_g} t_{ju}\, \chi_j^c} \qquad (1.15)$$

Les coefficients t_{ju} (coefficients de contraction), sont supposés connus lors du calcul variationnel moléculaire (ils peuvent être par exemple optimisés sur des atomes séparés).

Pour un atome donné, n_g est plus important pour les couches internes que pour les couches externes à cause de leur plus grande contribution à l'énergie et de la variation rapide de la

partie radiale des orbitales atomiques prés du noyau.

Si pour un atome donné chaque atome OA est représentée par n fonctions gaussiennes contractées, la base est appelée n Zêta : double êta (DZ) pour n=2, triple Zêta (TZ) pour n=3, quadruple Zêta (QZ) pour n=4….

Dans la pratique, étant donné que les orbitales de cœur, sont peu modifiées lors de la formation d'une liaison chimique, elles sont souvent représentées par une seule gaussienne contractée et seules les orbitales de valence sont représentées par n gaussiennes. La base est alors appelée n-Zeta de valence.

4.5 Orbitales de polarisations ou diffuses

Une orbitale est une fonction d'onde monoélectronique qui décrit une partie de l'espace où peut se trouver l'électron.

Les orbitales d'un atome isolé sont différentes par rapport aux orbitales des atomes au sein d'une molécule, en effet les orbitales d'un atome dans une molécule sont déformées ou polarisées. Afin de rendre compte de cet effet, des fonctions de base de nombre quantique (l) supérieur au maximum possible pour l'atome isolé correspondant peuvent être introduites. On les appelle orbitales de polarisation. De la même manière, pour décrire des électrons relativement éloignés des noyaux (molécules avec des doublets libres, ou anions, par exemple), on peut améliorer la base en ajoutant des fonctions dites diffuses, caractérisées par un exposant de valeur comprise entre 0.01 et 0.1 donnant un degré d'extension spatiale supplémentaire de la fonction.

5. Résolution de l'équation de Schrödinger

5.1 Méthode de Hartree – Fock

La recherche de l'énergie électronique est un problème multicorps et ne peut être effectuée que si l'on fait introduire des approximations sur H_e et ψ_e. Du fait de la présence du terme en $\frac{1}{r_{ij}}$ dans (1.4), du coup ce terme représente un défit, qui a rendu impossible de traiter séparément les différents électrons. Toutefois on peut séparer les variables en supposant que chaque électron se meut dans le champ moyen crée par les autres électrons, c'est l'approche de Hartree – Fock (HF) [11] ou encore approximation du champ auto-cohérent (SCF).

La méthode HF permet d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger électronique $\widehat{H}_e\psi_e = E_e\psi_e$ sous la forme d'une fonction d'onde monoconfigurationnelle décrite par un unique déterminant de Slater composé de spin-orbitales monoélectroniques.

La fonction d'onde ψ_e est décrite sous la forme d'un produit de toutes les fonctions monoélectroniques dites spin-orbitales ϕ_i, qui s'écrivent sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace φ_i relative à l'électron i et d'une fonction de spin $\alpha(s)$ ou $\beta(s)$ suivant le nombre se spin de l'électron $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ selon la forme suivante :

$$\boldsymbol{\phi_i(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha(s)} \text{ ou } \boldsymbol{\phi_i(\mu) = \varphi_i(\mu)\beta(s)} \qquad (1.16)$$

En première approximation la fonction d'onde électronique est écrite sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\psi_e = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \dots \dots \dots \dots \phi_n(n)} \qquad (1.17)$$

Cette fonction d'onde ψ_e de Hartree n'est pas antisymétrique vis – à vis d'une permutation des coordonnées spatiales et de spin des électrons et ne satisfait pas le principe de Pauli [12]. Pour avoir résoudre ce problème, Fock [13] a proposé d'écrire la fonction d'onde électronique d'ordre zéro comme un déterminant de Slater.

Ceci permet alors d'assurer l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Pour un système à n électrons, le déterminant de Slater est donné selon la forme suivante :

$$\boldsymbol{\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(1) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}} \qquad (1.18)$$

$$\boldsymbol{\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}}$$

C'est l'approximation de Hartree-Fock. Le déterminant de Slater s'annule dans le cas où les deux électrons possèdent les mêmes nombres quantiques (n, l, m_l et m_s).

Ce déterminant ne décrit que le cas où seules les n spin-orbitales $\boldsymbol{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots \phi_n}$ sont occupées.

Dans le cadre d'un calcul HF, la fonction ψ_e qui est un déterminant de Slater, représente une configuration électronique donnée. Ce calcul se limite à celui de l'énergie électronique E_0 du niveau le plus bas pour la configuration électronique représentée par ψ_0 pour une symétrie donnée. Pour avoir effectué un calcul au delà du niveau fondamental d'autres méthodes sont possibles.

5.1.1 Equations de Hartree-Fock

L'opérateur $\hat{H}_e$ peut être écrit comme une somme d'opérateurs monoélectroniques et biélectroniques :

$$\boldsymbol{\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{n} h_i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + V_{NN}} \qquad (1.19)$$

avec $$\boldsymbol{h_i} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{N}\frac{Z_k}{d_{ik}} \quad (1.20)$$

Les opérateurs h_i ne font pas appel qu'à un seul électron à la fois. Ces opérateurs sont donc appelés hamiltoniens monoélectroniques.

$\mathbf{V_{NN}}$, représente l'énergie de répulsion coulombienne des noyaux. Elle est introduite dans $\widehat{H}_e$ comme paramètre.

Le terme biélectronique $\frac{1}{r_{ij}}$, provoque le couplage de tous les mouvements des électrons (problème multicorps), ce qui impose un défi des méthodes de chimie quantique. Du coup la résolution analytique de ce terme est non réalisable, alors nous devons suivre d'autres méthodes de chimie quantique pour surmonter les obstacles rencontrés.

La méthode Hartree-Fock ou méthode du champ auto-cohérent permet d'approcher la solution en se basant sur l'opérateur monoélectronique $\mathbf{F_i}$ de Fock , qui décrit la contribution biélectronique comme une somme d'opérateurs monoélectroniques. Chacun des n opérateurs monoélectroniques représente l'influence moyenne du champ électrostatique des n-1 autres électrons. On définit alors l'opérateur monoélectronique de Fock $\mathbf{F_i}$ selon cette expression :

$$\mathbf{F_i} = \mathbf{h_i} + \langle \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \rangle \quad (1.21)$$

L'opérateur de Fock ainsi défini peut être écris sous cette forme :

$$\mathbf{F_i} = \mathbf{h_i} + \sum_{j=1}^{n}\left(\mathbf{J_{ij}} - \mathbf{K_{ij}}\right) \quad (1.22)$$

La quantité $\mathbf{J_{ij}}$ est l'intégrale de coulomb, et correspond à la répulsion entre les distributions de charge de l'électron n°1 et celle de l'électron n°2 qu'on peut interpréter comme étant une répulsion électrostatique classique et qui peut être défini suivant cette forme :

$$\mathbf{J_{ij}} = \left\langle \boldsymbol{\phi}_i(1)\boldsymbol{\phi}_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \boldsymbol{\phi}_i(1)\boldsymbol{\phi}_j(2) \right\rangle \quad (1.23)$$

En second lieu la quantité $\mathbf{K_{ij}}$ ne possède aucune équivalence classique. Ce n'est qu'une conséquence du principe de l'antisymétrie et représente une intégrale d'échange.

$$\mathbf{K_{ij}} = \left\langle \boldsymbol{\phi}_i(1)\boldsymbol{\phi}_j(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \boldsymbol{\phi}_i(2)\boldsymbol{\phi}_j(1) \right\rangle \quad (1.24)$$

Alors on peut écrire l'énergie Hartree Fock totale du système :

$$\mathbf{E_e} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n}\left(\mathbf{J_{ij}} - \mathbf{K_{ij}}\right) + \mathbf{V_{NN}} \quad (1.25)$$

Avec $\boldsymbol{\varepsilon_i}$ représente l'énergie de la spin –orbitale $\boldsymbol{\phi}_i$.

Le signe (-) provient de l'anti-symétrisation de la fonction d'onde Ψ_e par échange de deux électrons (pour satisfaire au principe de Pauli).

Sa minimisation avec la contrainte d'orthonormalisation de l'ensemble de spin-orbitales $\langle \boldsymbol{\phi}_i | \boldsymbol{\phi}_j \rangle = \boldsymbol{\delta}_{ij}$ conduit au système d'équations dit de Hartree-Fock [14] :

$$\mathbf{F_i}|\boldsymbol{\phi}_i\rangle = \boldsymbol{\varepsilon}_i|\boldsymbol{\phi}_i\rangle \qquad (1.26)$$

i=1,2,…,n

Les équations de Hartree-Fock (HF) peuvent s'exprimer dans un jeu des orbitales d'espace doublement occupées (couches complètes) φ_i pour un système moléculaire contenant N électrons seules les $\frac{n}{2}$ orbitales d'espace φ_i sont occupées par :

$$\mathbf{F_i}\ \boldsymbol{\varphi}_i = \boldsymbol{\varepsilon}_i\boldsymbol{\varphi}_i \qquad (1.27)$$

Les orbitales φ_i sont les fonctions propres de l'opérateur monoélectronique F_i.

L'énergie électronique est donnée par l'expression suivante :

$$\mathbf{E_e} = \frac{\langle \boldsymbol{\psi}_e | \mathbf{H_e} | \boldsymbol{\psi}_e \rangle}{\langle \boldsymbol{\psi}_e | \boldsymbol{\psi}_e \rangle} \qquad (1.28)$$

La méthode de Hartree –Fock consiste à minimiser l'énergie E_e avec un procédé itératif jusqu'à la convergence. On dit qu'on a obtenu l'auto-cohérence ou la self- consistance.

La valeur de cette énergie électronique s'approche de la valeur exacte par valeurs supérieurs Jusqu'à une valeur limite fixée par la taille de la base utilisée pour décrire les atomes.

5.1.2 Méthodes R(O)HF et UHF « Restricted and Unrestricted Hartree-Fock »

A partir des nombres d'électrons et de leurs configurations électroniques nous pouvons distinguer deux types de systèmes moléculaires. Les systèmes qui ont leurs électrons appariés, sont dits systèmes à couches fermés, et sont décrits avec des orbitales moléculaires doublement occupées. Dans le déterminant de Slater de ces systèmes, les deux spin-orbitales correspondants aux électrons appariés ne diffèrent que par la fonction de spin :

$$\boldsymbol{\Phi}_i^{(\alpha)}(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\alpha}(\boldsymbol{\sigma})\boldsymbol{\varphi}_i(\mathbf{r})$$

$$(1.29)$$

$$\boldsymbol{\Phi}_i^{(\beta)}(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\beta}(\boldsymbol{\sigma})\boldsymbol{\varphi}_i(\mathbf{r})$$

Dans le cas d'un calcul SCF, si on considère un système ayant n électrons, on doit optimiser

un nombre d'orbitales égal à la moitié du nombre d'électrons (K =n/2). Dans ce cas nous parlons d'un calcul Restricted Hartree-Fock (RHF). Ce formalisme est valable uniquement dans le cas d'un système comportant un nombre d'électrons pair et tous appariés.

Les systèmes à couches ouvertes représentent tous les autres cas, qui constituent les systèmes à nombres d'électrons impairs.

Un point remarquable qu'on doit énoncer pour les systèmes ayant un nombre d'électron pair, nous devons prendre des spins-orbitales indépendantes les uns des autres, avec pour chaque spin-orbitale, une orbitale qui lui est propre.

On parle alors du formalisme Unrestricted Hartree-Fock (UHF). Les calculs UHF permettent une meilleure description de la fonction d'onde, pour les cas à couches ouvertes.

Ils permettent également de mieux traiter les cas de dissociations homolytiques des couches fermées. L'inconvénient majeur des calculs UHF vient de la contamination de spin.

$\Phi_i^{(\alpha)}$ et $\Phi_i^{(\beta)}$ sont optimisés indépendamment, ils peuvent être légèrement différents. Le déterminant n'est plus fonction propre de l'opérateur de spin $\hat{S}^2$. Si la valeur moyenne $\langle\hat{S}^2\rangle$ est trop différente de la valeur attendue, le calcul n'a plus aucun sens. La figure 1 montre une représentation des énergies d'orbitales en RHF et en UHF. On utilise parfois des déterminants Restricted Open shell Hartree-Fock ou (ROHF), qui consiste, à utiliser le formalisme RHF pour décrire les électrons appariés et UHF pour les autres. Ce type de calcul sert à obtenir une fonction d'onde facile à interpréter. On règle le problème de contamination de spin, mais l'énergie obtenue n'est pas l'énergie minimale. Dans la méthode Hartree-Fock, l'hamiltonien s'écrit comme une somme d'opérateurs de Fock qui sont monoélectroniques.

Cela étant dit, les électrons subissent quand même l'influence des autres sous la forme d'un potentiel effectif. Ceci est vérifié par les différentes méthodes de chimie quantique.

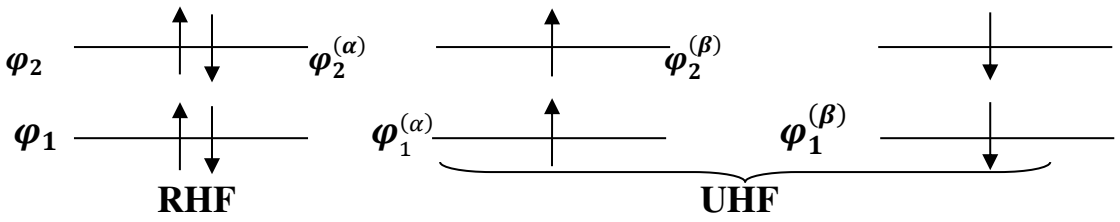


Figure 1 : Représentation Schématique d'un même déterminant en RHF et UHF

5 .1.3 De la méthode HF au traitement de la corrélation électronique

Le modèle Hartree –Fock permet d'obtenir une fonction d'onde construite à partir d'une seule configuration électronique, en ne tenant compte des interactions électroniques que par l'intermédiaire d'un champ moyen. Cependant, ce modèle sous-estime les interactions électroniques puisqu'il néglige toutes les interactions instantanées entre les électrons, et ainsi toute corrélation entre les mouvements des électrons.

Bien que l'énergie Hartree –Fock représente une partie importante de l'énergie totale exacte, la différence qui subsiste peut être capitale pour une bonne description des propriétés chimiques d'un système et est appelée énergie de corrélation.

La méthode Hartree –Fock a une autre limite puisque c'est une méthode variationnelle qui minimise l'énergie et donc ne permet de calculer que l'état le plus bas pour chaque symétrie.

Pour aller au-delà de cette approximation, il faut donc tenir compte des effets d'interaction individuelle des électrons les uns vis-à-vis des autres, c'est-à-dire des effets de corrélation électronique.

La corrélation électronique peut être prise en compte dans une bonne mesure par plusieurs types de méthodes.

Soulignons enfin que la méthode HF appartient à la famille des méthodes variationnelles et nous rappelons les grandes lignes du principe variationnelle ci-dessous.

5.1.4 Méthode du principe variationnelle

L'obtention d'une solution exacte de la résolution de l'équation stationnaire de Schrödinger $\mathbf{H\Psi = E\Psi}$ ne peut être obtenue que pour les plus simples systèmes (atome d'hydrogène, molécule ionisée d'hydrogène, oscillateur harmonique, etc …) la plupart des problèmes de la chimie et de la mécanique quantiques sont résolus à l'aide des méthodes approchées. La plus importante technique fournissant des solutions approximatives est la méthode variationnelle [15] qui se base sur le théorème suivant, si la plus faible valeur propre de l'hamiltonien **H** d'un système est égale à E_1 et si Ψ_1 est la fonction d'onde exacte de l'état correspondant, alors pour toute fonction normalisée Ψ quelconque se vérifie la relation suivante :

$$\bar{\mathbf{E}} = \int \mathbf{\Psi}^* \, \mathbf{H\Psi} \, \mathbf{d\tau} \geq \int \mathbf{\Psi}_1^* \mathbf{H\Psi}_1 \, \mathbf{d\,\tau} = \mathbf{E}_1 \qquad (1.30)$$

En effet, une fonction Ψ quelconque peut être représentée sous la forme d'une série de fonctions propres orthonormées d'un opérateur hermitien quelconque, y compris **H** :

$$\mathbf{\Psi} = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \mathbf{\Psi}_i \qquad (1.31)$$

Si Ψ est normalisée, nous aurons

$$\int \Psi^* \Psi \, d\tau = \sum_i c_i^* c_i \int \Psi_i^* \Psi_i \, d\tau = 1 \text{ avec}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 = 1 \qquad (1.32)$$

En remplaçant dans (1.30) l'expression de Ψ on obtient

$$\bar{E} = \sum_{i,j=1}^{\infty} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i E_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 E_i \qquad (1.33)$$

Après avoir multiplié les deux membres de l'équation (1.31) par E_1 et soustraire cette expression obtenue de (1.33), on obtient :

$$\bar{E} - E_1 = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 (E_i - E_1) \qquad (1.34)$$

$c_i^2 \geq 0$ et E_1 étant conformément à la condition imposée le plus petit nombre, d'où $c_i^2(E_i - E_1) > 0$ ($E_i \geq E_1$, $\bar{E} \geq E_1$) donc,

$$\bar{E} = \int \Psi^* H \Psi \, d\tau \geq E_1 \qquad (1.35)$$

La fonction d'onde approchée substituée dans (1.31) est dite fonction d'essai. Plus cette fonction d'essai est proche de la fonction d'onde exacte, plus l'énergie obtenue à l'aide de la fonction d'essai est proche de sa valeur réelle. Pour que la fonction d'essai soit plus souple, on y introduit des inconnues variables c_1 , c_2, c_3, ... c_n sont trouvées à partir des conditions :

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_i} = 0, i = 1, 2, \dots, n. \qquad (1.36)$$

5.2 les interactions de configurations

Pour avoir la plus grande partie de l'énergie de corrélation et aller au-delà de l'approximation de Hartree–Fock, il nous faut une bonne description des électrons du système, et ceci grâce à une fonction d'onde Φ_{HF} avec en plus les configurations excitées. Cette représentation multiconfigurationnelle de la fonction d'onde totale s'écrit comme étant une combinaison linéaire de déterminants de Slater :

$$\Psi_{CI} = C_0 \Phi_{HF} + \sum_s C_s \Phi_s + \sum_D C_D \Phi_D + \sum_T C_T \Phi_T + \cdots = \sum_{I=0} C_I \Phi_I \qquad (1.37)$$

Avec Φ_{HF} est le déterminant SCF de référence. Φ_s, Φ_D, et Φ_T représente les déterminants de Slater obtenus respectivement par excitation simple, double et triple à partir du déterminant de Hartree –Fock. Les méthodes de traitement de la corrélation électronique diffèrent par la façon avec laquelle on détermine les coefficients C_I du développement précédent, qui représentent les composantes de la fonction d'onde dans une base de déterminants de Slater et par le degré d'excitation par rapport à la référence SCF. L'interaction de configuration est basée sur le principe variationnel : les coefficients C_I sont déterminés de manière variationnelle et l'énergie associée à la fonction d'onde Ψ_{CI} doit être minimale.

L'énergie est minimisée et la fonction d'onde est optimisée en introduisant les multiplicateurs

de Lagrange, avec la contrainte de normalisation de la fonction Ψ_{CI}. Le système d'équations à résoudre s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathbf{C_i\lambda + \sum_j C_j\langle \Phi_i | H_e | \Phi_j \rangle = 0} \qquad (1.38)$$

Où λ est un multiplicateur de Lagrange. Il s'agit donc de résoudre un système d'équations séculaires que nous pouvons exprimer sous la forme matricielle :

$$\mathbf{(H - \lambda I_d)C = 0} \qquad (1.39)$$

Pour un spin donné, la diagonalisation de ce système matriciel donne des énergies propres dont la plus basse correspond à l'énergie de l'état fondamental ; la valeur suivante est l'énergie du premier état excité et ainsi de suite.

On peut noter comme la plupart des déterminants excités ne sont pas fonctions propres de$\hat{S}^2$, il est préférable de construire des combinaisons linéaires de ces déterminants, qui sont fonctions propres à la fois de $\hat{S}_z$ et de $\hat{S}^2$ appelées Configurationnal State Fonction (CSFs). Ceci nous permet de minimiser l'ordre de la matrice, du coup devient facile a diagonaliser.

La suite de ce paragraphe est consacrée a une description des méthodes d'Interaction de Configurations que nous avons utilisées au cours de cette thèse : La méthode MCSCF [16], la méthode CASSCF [17] et la méthode MRCI[18].

5.2.1 La méthode Multi-Configuration Self Consistent Field (MCSCF)

La méthode MCSCF [16] peut être considérée comme une généralisation des méthodes SCF pour un système dont la fonction d'onde est dominée par plus d'une configuration électronique. C'est un modèle qui nous permet de décrire la structure électronique des systèmes moléculaires, plus particulièrement celle des états excités. Elle offre aussi une bonne description pour les processus de dissociation moléculaire.

Dans la procédure MCSCF, la fonction d'onde d'un système à N électrons Ψ_e s'écrit sous forme de combinaisons linéaires de toutes les CSFs Φ_I possibles pour la symétrie qui nous intéresse, construites à partir des OMs de l'espace actif :

$$\mathbf{\Psi_{MCSCF} = \sum_I C_I \Phi_I} \qquad (1.40)$$

Ceci nous permet de rendre la fonction d'onde plus flexible vu qu'elle peut inclure des OMs partiellement occupées. L'énergie sera alors déterminé de manière variationnelle avec optimisation à la fois des coefficients C_I et des OMs servant à la construction des déterminants de Slater Φ_I. Cette optimisation simultanée des orbitales et des configurations de référence est nécessaire pour le traitement de la corrélation.

Le caractère fondamental de cette méthode MCSCF est la sélection des configurations nécessaires pour la description des états désirés. Mais, si le nombre des déterminants est trop

important, l'application de cette méthode n'est pas possible. Le choix des déterminants à prendre en compte doit être réfléchi et repose sur la connaissance suffisante de la structure électronique du système étudié. Nous devons faire appel à une méthode dite Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) [17] dans laquelle les orbitales moléculaires issues d'un traitement HF sont partitionnées en espaces inactif, actif et externe.

Un premier sous espace inactif correspond aux orbitales qui sont occupées par deux électrons dans toutes les configurations. Ce sont les orbitales de cœur dont une partie peut être gelée et l'autre optimisée.

Le sous espace actif est constitué par des orbitales moléculaires de valence dont le nombre d'occupation électronique peut prendre les valeurs 0,1 ou 2.

La fonction d'onde Ψ_{CASSCF} s'exprime sur les déterminants ou CSF obtenus par toutes les excitations possibles des électrons actifs dans l'ensemble des orbitales actives. Ainsi la corrélation électronique dans l'espace de valence est bien traitée par cette méthode. Elle est appelée corrélation non dynamique.

Le sous espace externe correspond aux orbitales virtuelles externes à la couche de valence, qui ne sont jamais occupées et donc ne figurent dans aucune configuration.

La méthode CASSCF permet de calculer plusieurs états électroniques de même symétrie ou de symétries différentes. Elle assure aussi une bonne description des liaisons chimiques. Malgré sa prise en compte de l'ordre de 40% de l'énergie de corrélation, la méthode CASSCF reste utilisée dans le but de fournir une forme correcte de la fonction d'onde et des orbitales moléculaires.

Pour obtenir une meilleure précision sur la considération de corrélation dynamique électronique et pour surmonter les problèmes qui nous empêches, nous devons faire appel a une autre méthode dite Muti-Reference Configuration Interaction MRCI [18] qui tient comme référence les résultats de la méthode CASSCF.

5.2.2 La méthode Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI)

Pour tenir compte de la corrélation électronique dynamique, nous pouvons choisir la fonction d'onde déduite d'un calcul MCSCF comme une référence, pour suivre le calcul d'Interaction de Configurations qui implique des excitations de 1 ou 2 électrons par rapport à tous les déterminants : il s'agit de la méthode MRCI [19-22]. Elle est très couteuse en temps de calcul mais peut générer des fonctions d'onde plus précise que les méthodes d'IC tronquées qui n'utilise qu'un seul déterminant de Slater comme référence et le même type d'excitation (CISD). La méthode MRCI nous permet de décrire correctement la dissociation

des systèmes moléculaires.

De la même manière que la méthode MCSCF, la fonction d'onde obtenue après un calcul déduit de la méthode MRCI est une combinaison linéaire de CSFs Φ_I. Les CSFs (Configurationnal State Functions) ont la symétrie spatiale et la multiplicité adaptées au problème et sont combinaisons linéaires de déterminants, construits au départ sur les orbitales moléculaires ou atomiques issues d'un calcul Hartree-Fock. La fonction d'onde s'écrit de la façon suivante :

$$\mathbf{\Psi_{MRCI}} = \sum_{\mathbf{I}} \mathrm{C}_{\mathbf{I}} \mathbf{\Phi_I} + \sum_{\mathbf{S}} \sum_{\mathbf{a}} \mathrm{C}_{\mathbf{S}}^{\mathbf{a}} \mathbf{\Phi}_{\mathbf{s}}^{\mathbf{a}} + \sum_{\mathbf{D}} \sum_{\mathbf{ab}} \sum_{\mathbf{P}} \mathrm{C}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{ab}} \mathbf{\Phi}_{\mathbf{P}}^{\mathbf{ab}} \quad (1.41)$$

Nous choisissons comme référence la fonction MCSCF :

$$\Psi_0 = \sum_{\mathbf{R}} \mathrm{C}_{\mathbf{R}} \mathbf{\Phi_R} \quad (1.42)$$

Les CSFs Φ_{R} sont les configurations de référence. L'espace des configurations de référence est un sous-ensemble de l'espace interne total.

a et b représentent les orbitales de l'espace externe (non-occupées dans toutes les configurations de référence). S et P représentent respectivement les excitations simples et doubles des configurations de référence. Φ_l, $\Phi_{\mathrm{s}}^{\mathrm{a}}$ et $\Phi_{\mathrm{p}}^{\mathrm{ab}}$P représentent respectivement des configurations internes, des configurations mono-excitées et des configurations di-excitées par rapport à Φ_R. Les excitations simples et doubles des déterminants générateurs forment l'espace d'interaction de la fonction de référence puisque l'hamiltonien électronique n'implique que des termes à 1 et 2 électrons.

La partition CASSCF de l'espace interne est reprise au niveau MRCI : les orbitales de « cœur » sont toujours doublement occupées et donc non –corrélées. Les orbitales « closed shell » sont corrélées au sein de l'espace interne et les orbitales « actives » forment la référence MCSCF. Le traitement concernant l'excitation des électrons à partir d'orbitales « closed shell » est aussi sujet à des simplifications.

Contrairement à la méthode MCSCF, les orbitales moléculaires ne sont pas optimisées au cour du processus variationnel. On utilise les orbitales moléculaires naturelles issues du calcul MCSCF. Seuls les coefficients C_I sont des paramètres variationnels.

Si les configurations correspondant aux excitations simples vers l'espace externe étaient prises en compte dans l'algorithme de Werner et Knowles, le nombre de paramètres vibrationnels serait indépendant de la taille de l'espace de référence et serait principalement fixé par le nombre des excitations externes possibles (donc par la taille de la base des orbitales moléculaires).

On pourrait utiliser une fonction de référence CASSCF incluant le nombre de configurations que l'on souhaite. Cependant, la nature des éléments de couplage pour les configurations contractées et la complexité grandit si on contracte les excitations simples. Le nombre de paramètres variationnels croit avec la taille de l'espace de référence. Il est donc indiqué dans beaucoup de cas (surtout pour le calcul de molécules avec des atomes lourds) d'utiliser un sous-espace de l'espace CASSCF comme espace de référence et le résultat énergétique dépend fortement du choix de sous-espace.

Nous obtenons après une contraction, la fonction MRCI suivante :

$$\mathbf{\Psi_{MRCI}} = \sum_{\mathbf{I}} \mathbf{C_I \Phi_I} + \sum_{\mathbf{S}} \sum_{\mathbf{a}} \mathbf{C_S^a \Phi_s^a} + \sum_{\mathbf{D}} \sum_{\mathbf{ab}} \sum_{\mathbf{P}} \mathbf{C_{DP}^{ab} \Phi_{DP}^{ab}} \quad (1.43)$$

Les coefficients C_I sont obtenus a partir d'un calcul d'IC direct itératif qui permet comme nous l'avons déjà précisé ci-dessus d'éviter la construction explicite et la diagonalisation de la matrice hamiltonienne.

La méthode MRCI est une méthode IC tronquée car cette méthode n'est pas extensive en taille. L'énergie de corrélation est mal décrite quand le nombre de particules augmente. Pour corriger ce mauvais comportement, Davidson [23] a proposé d'introduire un terme correctif selon la forme suivante :

$$\mathbf{\Delta E_Q} = \left(\mathbf{1} - \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{C_R^2}\right) \mathbf{\Delta E_{SD}} \quad (1.44)$$

Avec ΔE_{SD} représente la contribution à l'énergie de corrélation des excitations simples et doubles prise en compte dans la fonction de référence.

C_R : Les coefficients associés à cette même fonction.

A l'aide de la corrélation de Davidson, l'énergie de corrélation est typiquement prise en compte dans le résultat des calculs à environ 99% [24].

6. Conclusion

Dans ce premier chapitre, je viens de présenter tous les méthodes avec les approximations de calculs numériques utilisés dans ce travail. Le code de calcul numérique MOLPRO [1] été utilisé comme code fondamentale, il n'est pas une boite noire, il doit être utilisé de façon raisonné qui donne toujours un résultat quel que soit la méthode utilisée et le système traité. Mais, l'une des difficultés des calculs électroniques se repose sur le choix de la méthode à utiliser en fonction du problème étudié. A ce problème n'est pas une solution standard ou systématique. Il dépendra de la nature du système étudié (monoconfigurationnel ou multiconfigurationnel), aussi bien l'état du système (excité ou fondamental par exemple) et

n'oublions pas la capacité des machines de calculs utilisés avec leurs temps de résolution.

Le but de ce travail préliminaire est d'avoir les outils et d'acquérir les procédures pour déterminer dans une première partie la surface d'énergie potentielle (SEP) qui représente l'énergie potentielle du système décrivant toutes les interactions possibles pour différentes géométries nucléaires selon un bon choix des coordonnées et dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Références

[1] MOLPRO est une série de programmes écrits par H-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W.Loyd, W. Meyer, M .E.Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R.Pitze, P. Pulay, G.Rauhut, M. Schetz, H. Stoll, A,J. Stone, and T.Thorsteinson, MOLPRO, version 2010.1,a package of ab initio programs (2010). Plus de détails// www.molpro.net.

[2] Schrodinger, E. Ann. Phys. 1926, 79, 361.

[3] Born, M. ; Oppenheimer, R. Ann. Phys. 1927, 84, 457.

[4] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattice, Clarendon Press, oxford, (1951).

[5] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69, (1951).

[6] Slater (1930).

[7] Boys (1950).

[8] Clementy and Roetti (1974).

[9] Huzinaga and Skai (1969), Watchters (1930).

[10] Schaefffer (1972).

[11] D. R. Hartree, Z; Physik, 61, 126, (1928).

[12] W. Pauli, Rev. Mod. Phys. 13, 203, (1951).

[13] V. Fock, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, (1930).

[14] R. D. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 328, (1928).

[15] Théorie de la Structure Moléculaire V.MNKINE, B. SIMKINE , R. MINIAEV EDITION MIR . MOSCOU 1979

[16] P. J. KNOWLES et H. J. WERNER, J. Chem. Phys. 73, 2342 (1980).

[17] P. J. KNOWLES et H. J. WERNER, Chem. Phys. Lett. 115, 259 (1985).

[18] P. J. KNOWLES et H. J. WERNER, Chem. Phys. Lett. 145, 514 (1988).

[19] H-J. Werner, dans Ab-initio Methods in Quantum Chemistry-II, Ed. K. P. Lawely, John Wiley nd Sons Ltd. (1987). P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys., 25, 197, (1977).

[20] P. E. M. Siegbahn, dans proc. 5th semin. On Computational Methods in Quantum Chemistry, Eds T. H. van et Duinen et W. C. Newport, MPI Garching, Munchen, allemagne (1981).

[21] W. Meyer, dans methods of Electronics structure Theory, Ed. H. F. Schaefer III, Plenum, New-york (1977).

[22] H-J. E. –A. Reinsch, J. Chem. Phys., 76, 3144 (1982).

[23] E. R. Davidson et D36. W. Silver, Chem. Phys. Lett. 52, 403,(1977).

[24] T. Helgaker, P. jorgensen, J. Olsen, dans molecular Electronic Structure Theory, Ed. Wiley, Chicheser (2000).

Chapitre II

Méthodes de dynamique réactionnelle

1. Introduction

Au niveau expérimental, un grand nombre d'expériences en dynamique réactionnelle consiste à l'aide de diverses méthodes (jets croisés, etc…) à faire rentrer en collision un faisceau de particules (atomes ou molécules) avec d'autres particules (atomes et molécules). On détecte les différents produits de la réaction qui composent l'état final du système, c'est à dire obtenu après la collision, et on mesure leurs caractéristiques (direction angulaire d'émission, énergie,…etc). Le but d'une telle étude est aussi de déterminer les interactions qui existent entre les diverses particules intervenant dans la collision.

Au niveau théorique, l'étude de la dynamique d'une réaction chimique consiste à étudier le mouvement des noyaux dans le potentiel d'interaction et ceci une fois que la surface d'énergie potentielle (SEP) électronique d'un système moléculaire donné est déterminée.

La meilleure description d'une telle réaction chimique repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger. On développe la fonction d'onde du système en termes de fonctions de vibration et de rotation du système entrant en collision. Pour une énergie de collision donnée, les réactifs et les produits sont dans des états quantiques bien définis. On obtient la matrice de diffusion $\underline{S}$ dont les éléments sont les amplitudes de transition d'état à état comme fonction de l'énergie totale et du moment cinétique total. Toutes les caractéristiques de la réaction peuvent ainsi être exprimées en fonction de la matrice $\underline{S}$. A partir de cette matrice, on peut calculer les sections efficaces différentielles pour une description fine de la réaction, ou bien les sections efficaces intégrales et les constantes de vitesse pour une description moyennée sur les états des réactifs et des produits. Les méthodes quantiques exactes dépendantes ou indépendantes du temps donnent des résultats en excellent accord avec les mesures expérimentales de très haute résolution, les seules erreurs peuvent provenir des surfaces d'énergie potentielle. Par conséquent, la comparaison entre l'expérience et les résultats issus des méthodes quantiques offre un test de qualité des surfaces de potentiel. Cependant bien que ces méthodes quantiques décrivent de façon exacte l'acte collisionnel, elles sont limitées principalement au cas des collisions réactives impliquant des systèmes à trois ou quatre atomes.

A l'opposé d'une collision inélastique, dans une collision réactive il peut y avoir des réarrangements d'atomes, c'est-à-dire cassure et formation de liaisons chimiques. Pour un système triatomique, on définit trois arrangements (dont 2 réarrangements) de la façon suivante :

$$A + BC(v_i, j_i) \rightarrow \begin{cases} A + BC(v_f, j_f) & \text{arrangement } \alpha \\ B + CA(v_f, j_f) & \text{arrangement } \beta \\ C + AB(v_f, j_f) & \text{arrangement } \gamma \end{cases}$$

Où v désigne le nombre quantique de vibration de la molécule diatomique (BC, CA ou AB), tandis que j désigne le nombre quantique de rotation. L'indice i signale qu'il s'agit d'un état initial de la molécule BC avant la collision et l'indice f signale qu'il s'agit d'un état final de la molécule après la collision. La lettre λ représente les différents arrangements du système triatomique. On a $\lambda_i = \alpha$ et λ_f peut prendre les valeurs α, β ou γ. Si $\lambda_f = \alpha$, on parle de collision élastique si $v_i = v_f$ et $j_i = j_f$ et de collision inélastique sinon. Si $\lambda_f = \beta$ ou γ, on parle de collision réactive car on a alors réarrangement d'atomes.

Dans les paragraphes 2.2 et 2.3 on développera les différentes méthodes utilisées pour l'étude des collisions réactives A + BC. La première méthode est une méthode quantique indépendante du temps développée par Jean-Michel Launay (IPR, Rennes) qui est basée sur le formalisme des coordonnées hypersphériques et une propagation diabatique par secteur [27, 28]. Elle a été utilisée avec succès pour étudier un grand nombre de collisions réactives, donnant la plupart du temps les premiers résultats quantiques précis pour les systèmes étudiés. Citons par exemple les collisions $K+K_2$ [29], $Li+Li_2$ [30], $Na+Na_2$ [31, 32], $S(^1D)+H_2$ [33], $C(^1D)+H_2$ [34, 35], $O(^1D)+H_2$ [36], $N(^2D)+H_2$ [37, 38], $F+D_2$ [22-24], $Ne+H_2^+$ [39,40], $He+H_2^+$ [27], H+HCl [26], H_2+Cl [25], $F+H_2$ [41] et $H+H_2$ [21].

Pour étudier la collision réactive entre un atome et une diatomique ou autres (atome-triatomique : $O + H_2O$, atome- penta-atomique : $O + CH_4$, diatomique-diatomique : $H_2 + OH$, …), on a besoin d'une surface d'énergie potentielle globale à 3n-6 coordonnées (n étant le nombre des atomes dans la molécule) qui caractérise les interactions électroniques entre tous les atomes du système. Généralement obtenir ces surfaces est très coûteux en temps de calcul et elles sont relativement difficiles à calculer rigoureusement même pour un système à trois atomes. Dans un premier temps, l'énergie potentielle est calculée pour un nombre donné de géométries (c'est-à-dire pour différentes configurations des atomes). Une surface d'énergie potentielle qui tient compte de tous les chemins réactionnels issus de la voie d'entrée d'une telle réaction, doit passer par tous les points stationnaires : points maximum et minimum. Dans un deuxième temps, il faut trouver une fonction de trois variables qui interpole et qui extrapole tous ces points correctement, pour obtenir la surface globale recherchée.

De manière générale, l'énergie potentielle totale d'un système triatomique (figure.2.1) est

développée de la manière suivante :

$V_{tot}(r_1, r_2, r_3) = V_1 + V_2(r_1, r_2, r_3) + V_3(r_1, r_2, r_3)$.

Le terme V_1 est le terme à un corps et correspond à la somme des énergies des trois atomes lorsqu'ils sont séparés (c'est-à-dire à l'énergie de dissociation des trois atomes). L'énergie d'un atome isolé est souvent prise égale à zéro donc le terme V_1 est également égal à zéro.

Le terme $V_2(r_1, r_2, r_3)$ est le terme à deux corps (terme additif). Il correspond à la somme de l'énergie potentielle des trois paires de diatomiques $V(r_1)$, $V(r_2)$ et $V(r_3)$. Chacun de ces termes ne dépend que de la distance interatomique entre les deux atomes considérés.

Le terme $V_3(r_1, r_2, r_3)$ est le terme à trois corps (terme non-additif). Il contient les corrélations entre les trois atomes. Dans la pratique, V_{tot} est calculé pour une configuration $\{r_1, r_2, r_3\}$ donnée puis on lui retranche $V_2(r_1, r_2, r_3)$ pour en déduire $V_3(r_1, r_2, r_3)$.

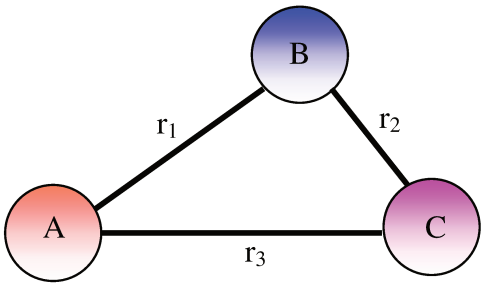


Fig. 2.1 : Système triatomique en coordonnées internes.

L'extension de l'étude quantique à des systèmes réactifs plus lourds, mettant en jeu une molécule polyatomique ($O + CH_4$) dans la collision nécessite de faire appel à des approximations dans le traitement de la dynamique. Il faudra alors employer une méthode de dynamique approchée à dimensionnalité réduite **[19,20]** (où les degrés de liberté vibrationnels ne sont pas tous pris en compte). Dans l'exemple de la réaction $O + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$, la molécule CH_4 est traitée comme un pseudo-diatome, où le groupement méthyle CH_3 est assimilé à un atome unique de masse 15 uma (voir fig.2.2). La surface d'énergie potentielle (SEP) associée à cette réaction est à 3 dimensions au lieu de 12. Ce modèle est justifié par le fait qu'une modeste quantité d'énergie est transférée au fragment CH_3 au cours de la réaction. Le problème se ramène donc à l'étude d'une réaction triatomique de type A + BC.

$$O + \text{H-CH}_3 \rightarrow OH + CH_3$$

Pseudo-atome

Figure 2.2 : Modèle de la dimensionnalité réduite pour l'étude de la réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène du méthane: O + H-CH_3

Généralement l'adoption de cette approche de dimensionnalité réduite se justifie par des arguments expérimentaux qui prouvent qu'à basse température (basse énergie cinétique), un fragment de la molécule appelé pseudo-atome peut se séparer (comme produit) à la fin de la réaction dans un état froid (peu d'énergie est transférée à ce fragment). On site dans ce contexte quelques autres réactions types étudiées expérimentalement : le groupement OH de H_2O dans la réaction, $O + H_2O \rightarrow 2OH$, se forme en majorité dans l'état vibrationnel fondamental. De même le groupement C_2H_3 dans la réaction $C_2H_4 + Cl \rightarrow C_2H_3 + HCl$, $H+CH_4 \rightarrow H_2+CH_3$

L'expression générale du potentiel d'interaction du système tétratomique étudié (H_2O_2) ayant un nombre de (3n-6) degré de liberté (n étant le nombre des atomes) est donnée selon la manière suivante :

V_{tot} (ABCD) = V_1 + V_2(AB) + V_2(AC) +V_2(AD) +V_2(BC) +V_2(BD) +V_2(CD) + V_3(ABC)+ V_3(ABD)+ V_3(BCD)+ V_4(ABCD)

ABCD étant le système tetratomique.

V_1: représente l'énergie potentielle des atomes isolés.

V_2: représente l'énergie potentielle du système à deux corps.

V_3: représente l'énergie potentielle qui régisse du système triatomique (terme calculé par molpro soustrait du terme monatomique+terme diatomique).

V_4: représente l'énergie potentielle qui gouverne tous les interactions dans le système tetratomique.(obtenu par soustraction du terme V_{tot} des autres termes mis en jeu).

2. Méthode quantique indépendante du temps TIQM

Dans cette partie nous nous présentons la méthode quantique que nous avons utilisée par la suite. Celle-ci est une méthode indépendante du temps basée sur les coordonnées hypersphériques. Nous rappellerons tout d'abord le formalisme des collisions inélastiques avant de passer à celui des collisions réactives.

2.1 Coordonnées de Jacobi

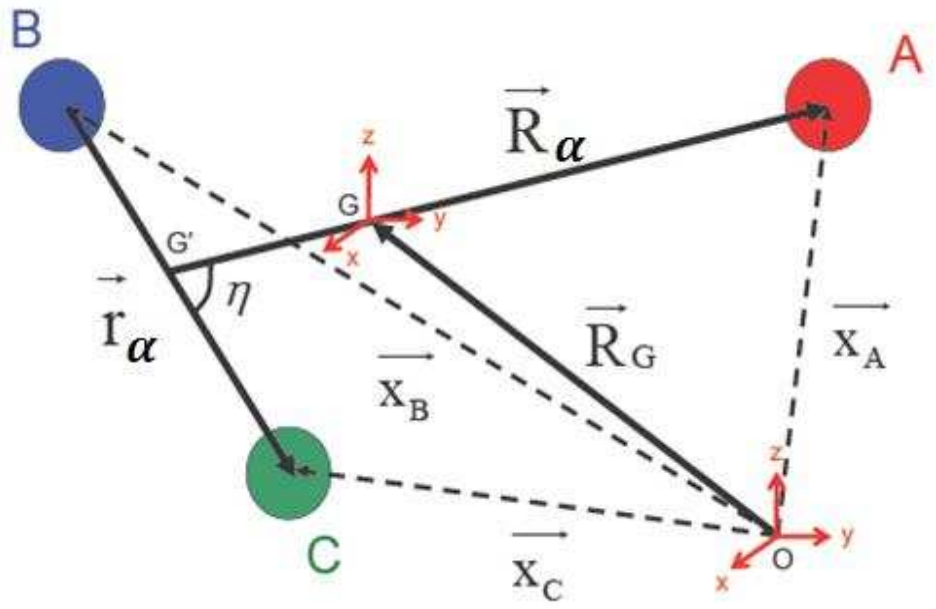


Fig. 2.3 coordonnées de Jacobi

La phase initiale de la réaction peut être décrite par les coordonnées de Jacobi $\overrightarrow{R_\alpha}$,$\overrightarrow{r_\alpha}$ de l'arrangement $\boldsymbol{\alpha}$ =A+BC. Ce système de coordonnées est construit sur les vecteurs positions des trois atomes A, B, C, ($\overrightarrow{x_A}$, $\overrightarrow{x_B}$, $\overrightarrow{x_C}$), auxquels on a associé respectivement les

masses m_A, m_B et m_C (voir figure 2.1). Dans un premier temps, on définit le centre de masse des atomes B, C et leur position relative:

$$\overrightarrow{r_\alpha} = -\overrightarrow{x_B} + \overrightarrow{x_C}$$

$$\overrightarrow{R_{G'}} = \frac{m_B\overrightarrow{x_C} + m_C\overrightarrow{x_C}}{m_B + m_C}$$

$\overrightarrow{r_\alpha}$ caractérise la vibration et la rotation de la molécule BC ; on lui associe la masse réduite $\mu_{BC} = \frac{m_B.m_c}{m_B+m_C}$; $\overrightarrow{R_{G'}}$ repère la position du centre de masse de la molécule diatomique ; on lui associe la masse $m_B + m_C$. Dans un seconde temps on remplace $\overrightarrow{R_{G'}}$ et $\overrightarrow{x_A}$ par :

$$\overrightarrow{R_\alpha} = \vec{x}_A - \overrightarrow{R_{G'}} = \overrightarrow{x_A} - \frac{m_B}{m_B+m_C}\overrightarrow{x_B} - \frac{m_C}{m_B+m_C}\overrightarrow{x_C} = \overrightarrow{x_A} - \frac{m_B\overrightarrow{x_B}+m_C\overrightarrow{x_C}}{m_B+m_C}$$

$$\overrightarrow{R_G} = \frac{(m_B+m_C)\overrightarrow{R_{G'}}+m_A\overrightarrow{x_A}}{m_A+m_B+m_C} = \frac{m_A\overrightarrow{x_A}+m_B\overrightarrow{x_B}+m_C\overrightarrow{x_C}}{m_A+m_B+m_C}$$

$\overrightarrow{R_\alpha}$ repère la position de l'atome A au centre de masse de la molécule diatomique BC ; on lui associe la masse réduite $\mu_{A-BC} = \frac{m_A(m_B+m_C)}{(m_A+m_B+m_C)}$. $\overrightarrow{R_G}$ repère la position du centre de masse du système triatomique ; on lui associe la masse $M = m_A + m_B + m_C$.

Pour l'arrangement β=B+CA ; on obtient par permutation cyclique :

$\overrightarrow{r_\beta} = -\overrightarrow{x_C} + \overrightarrow{x_A}$ Avec $\mu_{CA} = \frac{m_C.m_A}{m_C+m_A}$

$\overrightarrow{R_\beta} = \overrightarrow{x_B} - \frac{m_C\overrightarrow{x_C}+m_A\overrightarrow{x_A}}{m_C+m_A}$ Avec $\mu_{B-CA} = \frac{m_B(m_C+m_A)}{(m_A+m_B+m_C)}$

Le passage du système $(\overrightarrow{R_\alpha}, \overrightarrow{r_\alpha})$ au système $(\overrightarrow{R_\beta}, \overrightarrow{r_\beta})$ est donné par la transformation linéaire suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{R}_\beta \\ \vec{r}_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{m_A}{m_A+m_C} & -\frac{m_C(m_A+m_B+m_C)}{(m_A+m_B)(m_B+m_C)} \\ 1 & -\frac{m_B}{m_B+m_C} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R}_\alpha \\ \vec{r}_\alpha \end{pmatrix}$$

Les trois vecteurs de Jacobi décrivant le mouvement relatif des particules fictives de masses (M, $\mu_{A-BC,}$ μ_{BC}) dans le cas d'un arrangement α par exemple sont $\{\overrightarrow{R_G}, \overrightarrow{R_\alpha}, \overrightarrow{r_\alpha}\}$. On associe à ces particules les impulsions de Jacobi définies comme suit :

$\vec{P}_G = M.\dot{\vec{R}}_G$ $\qquad$ $\vec{P} = \mu_{A-BC}.\dot{\vec{R}}$ $\qquad$ $\vec{p} = \mu_{BC}.\dot{\vec{r}}$

Et les moments cinétiques de Jacobi sont donnés par :

$\overrightarrow{L_G} = \vec{R}_G \times \vec{P}_G$ $\qquad$ $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$ $\qquad$ $\vec{j} = \vec{r} \times \vec{p}$

Le vecteur $\vec{L}$ représente le moment cinétique orbital tandis que le vecteur $\vec{j}$ est le moment cinétique rotationnel. Les énergies cinétiques des trois particules fictives sont :

$T_G = \frac{\vec{P}_G^2}{2M}$ $\qquad$ $T_{A-BC} = \frac{\vec{P}^2}{2\mu_{A-BC}}$ $\qquad$ $T_{BC} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu_{BC}}$

Afin d'étudier le mouvement relatif de l'atome A par rapport à la molécule BC, on se placera dans le repère du centre de masse du système triatomique Gxyz, où $\overrightarrow{R}_G = \vec{0}, \vec{P}_G = \vec{0}, \vec{L}_G = \vec{0}$ et $T_G = 0$. Le moment cinétique total est :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{j}$$

Le Hamiltonien du système s'écrit alors dans les coordonnées de l'arrangement α :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{P}^2}{2.\mu_{A-BC}} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu_{BC}} + \hat{V}$$

Dans cette équation, $\hat{V}$ désigne l'énergie potentielle d'interaction. Celle-ci peut se calculer par des méthodes ab-initio[1] de chimie quantique. L'expression des opérateurs $\left\{\hat{\vec{R}}, \hat{\vec{r}}, \hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}}, \hat{\vec{L}}, \hat{\vec{j}}\right\}$ dépend de la représentation dans laquelle on se place. Dans le reste de l'étude, on choisira de se placer dans la représentions $\{|\vec{R}\rangle \times |\vec{r}\rangle\}$ dans laquelle les opérateurs quantiques auront une expression bien définie.

Dans cette représentation, l'expression des opérateurs quantiques est donnée par :

$\hat{\vec{R}} = \vec{R}$ $\qquad$ $\hat{\vec{P}} = -i\hbar\, \nabla_{\vec{R}}$ $\qquad$ $\hat{\vec{L}} = -i\hbar \overrightarrow{R} \times \vec{\nabla}_R$

$\hat{\vec{r}} = \vec{r}$ $\qquad$ $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\, \nabla_{\vec{r}}$ $\qquad$ $\hat{\vec{j}} = -i\hbar \overrightarrow{r} \times \vec{\nabla}_r$

L'hamiltonien du système devient :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2.\mu_{A-BC}} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2.\mu_{BC}} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + V(\vec{R}, \vec{r})$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2.\mu_{A-BC}} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2.\mu_{BC}} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{R}, \vec{r})$$

Selon le type de coordonnées choisies pour décrire$\{\vec{R}, \vec{r}\}$, l'hamiltonien s'écrira de différentes

manières, car les expressions des Laplaciens $\Delta_{\vec{R}}$ et $\Delta_{\vec{r}}$ dépendront de ce choix.

On pourra être amené à utiliser les coordonnées sphériques pour écrire l'Hamiltonien du système et on emploiera la notation suivante :

$\vec{R} = \left(R, \hat{R} = (\theta_R, \phi_R)\right)$ $\qquad$ $\vec{r} = (r, \hat{r} = (\theta_r, \phi_r))$

Dans le système de coordonnées sphériques, les coordonnés cartésiennes sont données par :

$$\vec{R} = \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R\sin\theta_R\cos\phi_R \\ R\sin\theta_R\sin\phi_R \\ R\cos\theta_R \end{pmatrix} \qquad \vec{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r\sin\theta_r\cos\phi_r \\ r\sin\theta_r\sin\phi_r \\ r\cos\theta_r \end{pmatrix}$$

Afin d'écrire correctement notre hamiltonien dans le système de coordonnées sphériques, on aura besoin d'exprimer le carré du moment cinétique orbital et rotationnel et le carré de leur projection sur l'axe GZ dans ce système de coordonnées :

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta_R}\frac{\partial}{\partial\theta_R}\sin\theta_R\frac{\partial}{\partial\theta_R} + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2(\theta_R)} \qquad \hat{L}_z^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial{\phi_R}^2}$$

$$\hat{j}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta_r}\frac{\partial}{\partial\theta_r}\sin\theta_r\frac{\partial}{\partial\theta_r} + \frac{\hat{j}_z^2}{\sin^2(\theta_r)} \qquad \hat{j}_z^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial{\phi_r}^2}$$

Les Laplaciens $\Delta_{\vec{R}}$ et $\Delta_{\vec{r}}$ s'expriment par :

$$\Delta_{\vec{R}} = \frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R + \frac{1}{R^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta_R}\frac{\partial}{\partial\theta_R}\sin\theta_R\frac{\partial}{\partial\theta_R} + \frac{1}{\sin^2(\theta_R)}\frac{\partial^2}{\partial\phi_R^2}\right\}$$

$$= \frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2R^2}$$

$$\Delta_{\vec{r}} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta_r}\frac{\partial}{\partial\theta_r}\sin\theta_r\frac{\partial}{\partial\theta_r} + \frac{1}{\sin^2(\theta_r)}\frac{\partial^2}{\partial{\phi_r}^2}\right\}$$

$$= \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{\hat{j}^2}{\hbar^2r^2}$$

Dans le système de coordonnées $\{R, \theta_R, \phi_R, r, \theta_r, \phi_r\}$, l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2.\mu_{A-BC}}\left(\frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R\right) - \frac{\hbar^2}{2.\mu_{BC}}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right) + \frac{\hat{L}^2}{2.\mu_{A-BC}R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2.\mu_{BC}r^2} + V(\vec{R}, \vec{r})$$

2.2 Théorie quantique des collisions inélastiques

2.2.1 Equation de Schrödinger

Avant de s'intéresser au formalisme réactif, il est judicieux de voir la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas des collisions inélastiques pour un système triatomique. L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$H\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \qquad (1)$$

Nous allons déterminer la solution de cette équation à grande distance atome-diatome, quand R→∞. Dans ce cas on a H → H_0.

$$H_0 = \frac{\vec{P}_R^2}{2\mu_{A-BC}} + \frac{\vec{p}_r^2}{2\mu_{B-C}} + V_0(r) = \frac{\vec{P}_R^2}{2\mu_{A-BC}} + h_0(\vec{r}) \qquad (2)$$

Avec : $V_0(r) = \lim_{R\to\infty} V(\vec{R},\vec{r})$

V_0 désigne le potentiel d'interaction entre les 2 atomes B et C. $h_0(\vec{r})$ est donc l'hamiltonien de la diatomique BC. H_0 est la somme de deux termes, un qui dépend de $\vec{R}$ et un autre qui dépend de $\vec{r}$, sans terme de couplage entre les deux. Aussi, les solutions de $(H_0 - E)\psi = 0$ peuvent s'écrire sous forme de produit :

$e^{i\vec{k}_{vj}\cdot\vec{R}}\phi_{vjm}(\vec{r})$ onde plane × état vjm

$\frac{1}{R}e^{\pm ik_{vj}R}\phi_{vjm}(\vec{r})$ onde entrante ou sortante × état vjm

Avec :

$$h_0\phi_{vjm}(\vec{r}) = \varepsilon_{vj}\phi_{vjm}(\vec{r}) \qquad (3)$$

et $\phi_{vjm}(\vec{r}) = \frac{1}{r}\chi_{vj}(r)Y_{jm}(\hat{r})$ fonctions propres de vibration-rotation de la diatomique BC. En injectant (1) et (2) dans l'équation de Schrödinger, on obtient la relation de conservation de l'énergie (en unité atomique) :

$$E = \varepsilon_{vj} + \frac{k_{vj}^2}{2\mu_{A-BC}}$$

ε_{vj} : Energie interne de la molécule BC.

$\frac{k_{vj}^2}{2\mu_{A-BC}}$: Energie de translation du mouvement relatif A-BC.

2.2.2 Comportement asymptotique de l'onde stationnaire de diffusion

Pour présenter un processus de diffusion, on cherche une solution de $(H - E)\psi = 0$, ayant la forme d'une onde stationnaire de diffusion, qui sera combinaison linéaire de solutions de $(H_0 - E)\psi = 0$. Le comportement de cette onde est quand $R \to \infty$:

$$\psi_{\vec{k}vjm}^{+} \approx \underbrace{e^{i\vec{k}_{vj}\vec{R}}\phi_{vjm}(\vec{r})}_{\substack{Onde\ plane \\ \times\ état\ vjm}} + \underbrace{\sum_{v'j'm'} \frac{e^{ik_{v'j'}R}}{R} f_{vjm\to v'j'm'}^{+}(\vec{k}_{vj};\ \hat{R})\phi_{v'j'm'}(\vec{r})}_{\substack{Ondes\ sphériques\ diffusées \\ \times état\ v'j'm'}} \qquad (4)$$

On peut montrer facilement que ce comportement asymptotique est une solution de H_0 de manière exacte pour le premier terme, et de manière approchée à cause de la dépendance en $\hat{R}$ de l'amplitude de diffusion f^+ pour le deuxième terme.

On remarque que $\psi^+ \to 0$ quand $r \to \infty$ car les fonctions vibrationnelles $\chi_{vj}(r) \to 0$. Ceci est

valable tant que $E < \epsilon_d$ où ϵ_d désigne l'énergie de dissociation de la diatomique. Pour $E > \epsilon_d$, il faut rajouter dans le développement de (1) des termes représentant le continuum de dissociation. On ne traitera pas ce cas dans la suite.

Nous allons maintenant calculer les sections efficaces de diffusion inélastique. La section efficace σ est par définition :

$$\sigma \equiv \frac{nombre\ d'événements/unité\ de\ temps}{flux\ de\ particules}$$

La fonction d'onde (1) représente un flux de particules incident dans l'état vjm, égale à $\frac{k_{vj}}{\mu}$ (vitesse) dans la direction $\vec{k}_{vj}$. Le nombre de particules traversant une surface ds (diffusées) et situées à la distance R est donné par :

$\frac{k_{v'j'}}{\mu}|f^+|^2 \frac{1}{R^2} ds$. Ces particules sont dans l'état v'j'm'. En remarquant que $\frac{ds}{R^2} = d\boldsymbol{\Omega}$ (angle solide sous lequel on voit la surface ds à partir de l'endroit où la diffusion a lieu), on obtient :

$$\left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right|_{vjm\to v'j'm'} = \frac{k_{v'j'}}{k_{vj}} \left|f^+_{vjm\to v'j'm'}(\vec{k}_{vj};\hat{R})\right|^2 \qquad (5)$$

On remarque que $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ dépend de cinq variables $(\vec{k}_{vj},\hat{R})$. On peut aussi prendre comme variables l'énergie totale $E = \frac{k_{vj}^2}{2\mu} + \epsilon_{vj}$, la direction du faisceau incident $\hat{k}_{vj}$ et la direction du faisceau diffusé $\hat{R}$. La section efficace intégrale est donnée par :

$$\sigma_{vjm\to v'j'm'} = \frac{k_{v'j'}}{k_{vj}} \int \left|f^+_{vjm\to v'j'm'}(\vec{k}_{vj};\hat{R})\right|^2 d\hat{R} \qquad (6)$$

Très souvent, l'expérience ne permet pas de préparer les molécules dans un niveau m donné, ni de faire une analyse au niveau du nombre quantique magnétique final *m'*. On est alors conduit à définir des sections efficaces sommées sur les états magnétiques m' finaux :

$$\sigma_{vjm\to v'j'} = \sum_{m'} \sigma_{vjm\to v'j'm'} \qquad (7)$$

et moyennées sur les états magnétiques initiaux

$$\sigma_{vj\to v'j'} = \frac{1}{2j+1}\sum_{m} \sigma_{vjm\to v'j'} = \frac{1}{2j+1}\sum_{mm'} \sigma_{vjm\to v'j'm'} \qquad (8)$$

La section efficace (6) ne dépend plus que de $\vec{k}_{vj}$, car on a intégré sur la direction de diffusion $\hat{R}$. Il en est de même pour (8). On verra cependant que la sommation sur m et m'implique que $\sigma_{vj\to v'j'}$ ne dépend pas de $\hat{k}$, c'est-à-dire de la direction du faisceau incident.

2.2.3 Développement en ondes partielles de l'onde stationnaire de diffusion

La résolution de l'équation de Schrödinger (1) avec les conditions aux limites (4) nécessite de résoudre des équations aux dérivées partielles. Pour résoudre numériquement ces équations, il faut discrétiser les intervalles de variation des variables $\vec{R}$ et $\vec{r}$. ψ dépend de six variables et environ 10² points de discrétisation sont nécessaires pour chaque variable. 10^{12} points environ sont donc nécessaire pour représenter ψ. Or, les ordinateurs les plus puissants ne permettent de stocker que 10^{10} nombres à l'heure actuelle. Ceci montre bien que la résolution directe de (1) n'est pas possible actuellement.

Pour contourner ce problème, on utilise au maximum les propriétés de symétrie de l'équation de Schrödinger. Dans le cas de la diffusion par un potentiel central V, le moment cinétique orbital $\vec{l} = \vec{R} \times \vec{P}_R$ est une constante du mouvement car le potentiel est à symétrie sphérique. Ici $V(\vec{R}, \vec{r})$ est invariant pour des rotations d'angles arbitraires et commute avec tout opérateur de rotation d'ensemble du système. Une rotation d'un angle φ autour de $\hat{n}$ s'exprime comme $R(\hat{n}, \varphi) \equiv e^{-i\varphi \vec{J}.\hat{n}}$ où $\vec{J} = \vec{j} + \vec{l}$ est le moment cinétique total, somme du moment cinétique rotationnel $\vec{j} = \vec{r} \times \vec{p}_r$ et du moment cinétique orbital $\vec{l} = \vec{R} \times \vec{P}_R$. On a donc :

$$RVR^+ = V \Longrightarrow RV = VR \; car \; R^+ = e^{i\varphi \vec{J}.\hat{n}} = R^{-1}$$

En prenant φ infiniment petit, on voit que $[\vec{J}.\vec{n}, V] = 0$. Cette relation étant valable quel que soit $\hat{n}$, on voit que V commute avec J_x, J_y, J_z et donc $\vec{J}^2, J_z$. D'autre part $\vec{P}_R^2 = -\frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R + \frac{\vec{l}}{R^2}$ commute avec l_x, l_y, l_z, j_x, j_y, j_z et donc avec J_x, J_y, J_z et $\vec{J}^2, J_z$. Il en va de même pour $\vec{P}_r^2$. On voit donc que H commute avec $\vec{J}^2, J_z$. Cette propriété permet de chercher des solutions de J et M bien définies. On les notera $\psi^{JM}(\vec{R}, \vec{r})$. L'onde stationnaire de diffusion (4) peut se décomposer sur les ψ^{JM} :

$$\psi^+ = \sum_{JM} C_{JM} \psi^{JM}(\vec{R}, \vec{r}) \qquad (9)$$

De la même façon, l'onde plane se décompose sur des ondes sphériques :

$$e^{i\vec{k}.\vec{R}} = \sum_{lm} 4\pi i^l j_l(kR) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{R}) \qquad (10)$$

On verra par la suite comment calculer les coefficients C_{JM}. Les fonctions ψ^{JM} sont appelées ondes partielles.

On va chercher les ondes partielles $\psi^{JM}(\vec{R},\vec{r})$ sous forme d'une décomposition en fonctions propres de $h_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_0(r),\ \vec{J}^2, \vec{l}^2, \vec{J}^2, et\ \vec{J}_z$. Ces fonctions propres sont notées $\phi_{vjl}^{JM}(\hat{R},\vec{r})$. Elles dépendent des deux variables d'orientation $\hat{R}$ et des trois variables $\vec{r}$. On les obtient en couplant les fonctions de vibration-rotation $\phi_{vjm_j}(\vec{r}) = \frac{1}{r}\chi_{vj}(r)Y_{jm_j}(\hat{r})$ avec les harmoniques sphériques $Y_{lm_l}(\vec{R})$:

$$\phi_{vjl}^{JM}(\hat{R},\vec{r}) = \frac{1}{r}\chi_{vj}(r)\sum_{m_j m_l}\langle jlm_j m_l|JM\rangle \times Y_{jm_j}(\hat{r})\,Y_{lm_l}(\hat{R}) \qquad (11)$$

Où $\langle jlm_j m_l|JM\rangle$ désigne un coefficient de Clebsch-Gordan.

L'onde partielle ψ^{JM} s'écrit donc :

$$\psi^{JM}(\vec{R},\vec{r}) = \frac{1}{R}\sum_{vjl}\phi_{vjl}^{JM}(\hat{R},\vec{r})f_{vjl}^{JM}(R) \qquad (12)$$

Le facteur $\frac{1}{R}$ permet de simplifier les équations vérifiées par les $f_{vjl}^{JM}(R)$.

Les fonctions $\phi_{vjl}^{JM}(\hat{R},\vec{r})$ sont aussi fonctions propres de l'opérateur inversion I qui change $\vec{R},\vec{r}$ en $-\vec{R},-\vec{r}$. Cet opérateur est aussi appelé parité. Ceci découle des relations $Y_{jm_j}(-\hat{r}) = (-)^j Y_{jm_j}(\hat{r})$ et $Y_{lm_l}(-\hat{R}) = (-)^l Y_{lm_l}(\hat{R})$. On a donc :

$$I\phi_{vjl}^{JM} = (-)^{j+l}\phi_{vjl}^{JM} \qquad (13)$$

Elles sont aussi fonctions propres de l'opérateur de permutation de B et C, qui change $\vec{R},\vec{r}$ en $\vec{R},-\vec{r}$.

$$P\phi_{vjl}^{JM} = (-)^j\phi_{vjl}^{JM} \qquad (14)$$

2.2.4 Equations couplées

Nous allons déterminer les équations vérifiées par la fonction radiale. Le principe consiste à appliquer $(H-E)$ à ψ^{JM} sous la forme (12). Ensuite, on multiplie à gauche par ${\phi_{v'j'l'}^{JM}}^{\times}(\hat{R},\vec{r})$ et on intègre sur les variables $\hat{R}$, $\vec{r}$. Avant de passer au calcul, on remarque qu'on peut poser :

$$V(\vec{R},\vec{r}) = V_0(r) + U(\vec{R},\vec{r}) \qquad (15)$$

$U(\vec{R},\vec{r}) \to 0$ quand $\vec{R} \to \infty$ (en effet $V_0(r)$ est, par définition, la limite de $V(\vec{R},\vec{r})$ quand $\vec{R} \to \infty$). H peut donc s'écrire, en utilisant :

$$\vec{P}^2 = -\frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R + \frac{\vec{l}^2}{R^2} \qquad (16)$$

$$H = -\frac{1}{2\mu R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R + \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} + \vec{h}_0(\vec{r}) + U(\vec{R},\vec{r}) \qquad (17)$$

L'action des deux termes du milieu dans H, sur les fonctions ϕ_{vjl}^{JM} est facile à calculer :

$$\left[\frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} + \vec{h}_0(\vec{r})\right]\phi_{vjl}^{JM} = \left[\frac{l(l+1)}{2\mu R^2} + \varepsilon_{vj}\right]\phi_{vjl}^{JM} \qquad (18)$$

On définit les éléments de matrice de U :

$$U_{v'j'l'vjl}^{JM}(R) \equiv \int d\hat{R}d\vec{r}\,\phi_{v'j'l'}^{JM\,\times}(\hat{R},\vec{r})U(\vec{R},\vec{r})\phi_{vjl}^{JM}(\hat{R},\vec{r}) \qquad (19)$$

On montrera par la suite que ces éléments de matrice sont indépendants de M (voir remarques ci-dessous) et qu'ils sont réels. Les équations couplées s'écrivent :

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} + \varepsilon_{vj} - E\right]f_{vjl}^{J}(R) + \sum_{v'j'l'} U_{v'j'l'vjl}^{J}(R)f_{v'j'l'}^{J}(R) = 0$$

(20)

Remarques :

La méthode des équations couplées est souvent appelée (en anglais) aussi méthode « close-coupling ».

Les valeurs de vjl possibles dans le développement (12) sont a priori arbitraires. En pratique, l'approximation de la fonction d'onde par une somme d'un nombre fini de termes sera d'autant meilleur que le nombre de vjl (ou de canaux) est grand.

Pour une énergie E inférieure à celle du premier niveau vibrationnel excité $\varepsilon_{v=1,j=0}$, on peut ne prendre que des termes de $v = 0$ dans (12). On a alors des collisions vibrationnellement élastiques mais rotationnellement inélastiques. De manière générale, plus l'énergie E est élevée, plus le nombre de termes à considérer dans (12) est important.

Pour J=0, la seule valeur de l est l=J, pour $J\neq 0$, l varie entre $|j-J|$ et $|j+J|$

$U_{v'j'l'vjl}^{JM}(R)$ ne dépend pas de M :

Posons $\alpha \equiv vjl$ pour simplifier les notations $\Longrightarrow U_{\alpha\alpha'}^{JM}$, V commute avec J_X, J_Y, J_Z . U aussi. U commute également avec $J_\pm = J_X \pm iJ_Y$. Considérons l'action de J_+ J_- sur $|\alpha' JM\rangle$:

$$J_+J_-\left|\alpha' JM\right\rangle = [J(J+1) - M(M-1)]^{\frac{1}{2}}J_+|\alpha' JM-1\rangle$$

$$= [J(J+1) - M(M-1)]|\alpha' JM\rangle$$

On a donc : $U_{\alpha\alpha'}^{JM} = \frac{1}{J(J+1)-M(M-1)}\langle\alpha JM|UJ_+J_-|\alpha' JM\rangle$

Mais $UJ_+J_- = J_+UJ_-$

$$J_-|\alpha' JM\rangle = [J(J+1) - M(M-1)]^{1/2}|\alpha' JM-1\rangle$$

$$\langle \alpha JM|J_+ = [J_-|\alpha JM\rangle]^\dagger = [J(J+1) - M(M-1)]^{1/2}\langle \alpha JM - 1|$$

On voit donc que : $U^{JM}_{\alpha\alpha'}(R) = U^{JM-1}_{\alpha\alpha'}(R) \equiv U^{J}_{\alpha\alpha'}(R)$

$U^{JM}_{vjl\,v'j'l'}(R)$ est réel :

Posons $Y^{JM}_{jl}(\hat{R}\hat{r}) = \sum_{m_j m_l} Y_{lm_l}(\hat{R}) Y_{jm_j}(\hat{r}) \langle jlm_j m_l | JM\rangle$

Les Y^{JM}_{jl} s'appellent les harmoniques couplées.

$\phi^{JM}_{vjl}(\hat{R},\vec{r}) = \frac{1}{r}\chi_{vj}(r) Y^{JM}_{jl}(\hat{R}\hat{r})$

Les fonctions radiales $\chi_{vj}(r)$ peuvent être prises réelles (car solutions d'une équation différentielle du second ordre à coefficients réels).

Considérons maintenant $Y^{JM\,\times}_{jl}(\hat{R}\hat{r})$. On sait que :

$Y^{\times}_{jm_j} = (-)^{m_j} Y_{j-m_j}$

$Y^{\times}_{lm_l} = (-)^{m_l} Y_{l-m_l}$

$\langle jlm_j m_l | JM\rangle = (-)^{j+l-J}\langle jl{-m_j} - m_l | J - M\rangle$

$$Y^{JM\,\times}_{jl} = \sum_{m_j m_l} (-)^{j+l-J+m_j+m_l} \langle jl{-m_j} - m_l | J - M\rangle Y_{j-m_j} Y_{l-m_l}$$

En utilisant le fait que $m_j + m_l = M$, on obtient :

$Y^{JM\,\times}_{jl} = (-)^{j+l-J+M} Y^{J-M}_{jl}$ d'où

$\phi^{JM\,\times}_{vjl} = (-)^{j+l-J+M} \phi^{J-M}_{vjl}$

$U^{JM\,\times}_{vjl\,v'j'l'}(R) = \int d\hat{R}d\vec{r}\, \phi^{JM}_{vjl}\, U \phi^{JM\,\times}_{vjl}$ $(U\ réel)$

$$= (-)^{j+l-J+M}\ (-)^{j'+l'-J+M} \times \int d\hat{R}d\vec{r}\ \phi^{J-M\times}_{vjl}\, U \phi^{J-M}_{v'j'l'}$$

Le facteur de phase vaut 1 car $(-)^{j+l} = (-)^{j'+l'}$ (conservation de parité) et 2(M-J) est pair. On obtient donc $U^{JM\,\times}_{vjl\,v'j'l'} = U^{J-M}_{vjl\,v'j'l'}$. Or comme ces éléments de matrices ne dépendent pas de M, on en déduit :

$$U^{J\,\times}_{vjl\,v'j'l'} = U^{J}_{vjl\,v'j'l'}$$

U étant hermitique, on a aussi :

$$U^{J\,\times}_{vjl\,v'j'l'} = U^{J}_{v'j'l'vjl}$$

Ce qui montre que U est symétrique. U est donc une matrice réelle symétrique.

H commute avec l'opérateur parité I (dans une transformation $\vec{R},\vec{r} \to -\vec{R},-\vec{r}$, qui est en fait une rotation de π autour du centre de masse, la forme du triangle ABC ne change pas, les

distances r_{AB}, r_{BC}, r_{CA} sont identiques et V est inchangé)

Dans le cas où les deux atomes B et C sont identiques, V est également inchangé lors d'une permutation de B et C. H commute aussi avec P.

Dans le cas général, on a deux systèmes d'équations couplées pour chaque valeur de J, suivant la parité $\varepsilon_I = \pm 1$. Dans le cas d'une molécule homonucléaire, on a quatre systèmes d'équations couplées suivant la parité $\varepsilon_I = \pm 1$ et la symétrie $\varepsilon_p = \pm 1$. On verra dans la suite qu'il est important de tenir compte de ces deux opérations de symétrie pour diminuer la taille des systèmes d'équations couplées.

2.2.5 Conditions aux limites ; matrice S

Les équations couplées (20) ne peuvent en général être résolues que par une méthode numérique. Les fonctions radiales $f_{vjl}^{J}(R)$ doivent satisfaire à certaines conditions aux limites pour représenter l'onde stationnaire de diffusion (4) quand → ∞ .

- **<u>Rappel</u>**

Dans le cas de la diffusion par un potentiel central, on utilise le développement en ondes partielles de l'onde plane, et le comportement asymptotique des fonctions de Bessel :

$$e^{i\vec{k}\vec{R}} = 4\pi \sum_{lm_l} i^l\, j_l(kR) Y_{lm_l}^{\times}(\hat{k}) Y_{lm_l}(\hat{R}) \qquad (21)$$

$$j_l(kR) \simeq_{R\to\infty} \frac{1}{kR} \sin\left(kR - l\frac{\pi}{2}\right) \qquad (22)$$

D'où l'on tire :

$$e^{i\vec{k}\vec{R}} \simeq_{R\to\infty} \frac{2\pi i}{kR} \sum_{lm_l} i^l\, Y_{lm_l}^{\times}(\hat{k}) \left[e^{-i\left(kR - l\frac{\pi}{2}\right)} - e^{i\left(kR - l\frac{\pi}{2}\right)}\right] Y_{lm_l}(\hat{R}) \quad (23)$$

La théorie de la diffusion élastique repose sur le fait qu'en présence du potentiel $V(R)$, l'onde sortante est déphasée de $2\delta_l$. Le comportement de la fonction radiale est :

$$f_l(R) \simeq e^{-i\left(kR - l\frac{\pi}{2}\right)} - e^{2i\delta_l} e^{i\left(kR - l\frac{\pi}{2}\right)} \qquad (24)$$

L'onde incidente dans (4) s'écrit $e^{i\vec{k}\vec{R}}\phi_{vjm_j}(\vec{r})$. Il faut la décomposer sur les $\phi_{vjl}^{JM}(\hat{R}, \vec{r})$ en utilisant (21), on voit qu'on fait intervenir des produits du type $Y_{lm_l}(\hat{R}) Y_{jm_j}(\hat{r})$. On va inverser la relation :

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) = \sum_{m_j m_l} \langle j l m_j m_l | JM \rangle\, Y_{jm_j}(\hat{r}) Y_{lm_l}(\hat{R}) \qquad (25)$$

en utilisant la relation d'orthogonalité des Clebsch-Gordan.

$$\sum_{JM} \langle j l m_j m_l | JM \rangle \langle j l m_j' m_l' | JM \rangle = \delta_{m_j m_j'} \delta_{m_l m_l'} \qquad (26)$$

$$Y_{jm_j}(\hat{r})Y_{lm_l}(\hat{R}) = \sum_{JM}\langle jlm_jm_l|JM\rangle Y_{jl}^{JM}(\hat{r},\hat{R}) \qquad (27)$$

$$\Longrightarrow \phi_{vjm_j}(\vec{r})Y_{lm_l}(\hat{R}) = \sum_{JM}\langle jlm_jm_l|JM\rangle \phi_{vjl}^{JM}(\hat{R},\vec{r}) \qquad (28)$$

A l'aide de (23) et (28), on obtient donc :

$$e^{i\vec{k}_{vj}\vec{R}}\phi_{vjm_j}(\vec{r}) \simeq_{R\to\infty} \frac{2\pi i}{k_{vj}R}\sum_{lm_lJM} i^l\, Y_{lm_l}^{\times}(\hat{k}_{vj})\langle jlm_jm_l|JM\rangle \times$$

$$\left[e^{-i\left(k_{vj}R-l\frac{\pi}{2}\right)} - e^{i\left(k_{vj}R-l\frac{\pi}{2}\right)}\right]\phi_{vjl}^{JM}(\hat{R},\vec{r}) \qquad (29)$$

La seconde ligne de (29) a la forme de (12), soit d'une onde partielle $\psi^{JM}(\vec{R},\vec{r})$ ne comportant qu'un seul terme de vjl donnés, et dont la fonction radiale est une superposition d'onde entrante et d'onde sortante de même amplitude. En présence du potentiel U, l'onde stationnaire de diffusion produira des ondes sortantes inélastiques $e^{i\left(k_{v'j'}R-l'\frac{\pi}{2}\right)}\phi_{v'j'l'}^{JM}(\hat{R},\vec{r})$. Le coefficient de l'onde sortante est un élément de la matrice S. Pour des raisons de commodité, on introduit un facteur de normalisation de flux $\frac{1}{k_{v'j'}^{1/2}}$ qui permet de raisonner sur des ondes sphériques de flux unité et donc de définir une matrice S unitaire, la conservation du nombre de particules lors du processus de diffusion impliquant la conservation du flux.

Finalement, le terme généralisant la seconde ligne de (29) est une solution des équations couplées de la forme :

$$\psi_{vjl}^{JM}(\vec{R},\vec{r}) = \frac{1}{R}\sum_{v'j'l'vjl} f_{v'j'l'vjl}^{J}(R)\phi_{v'j'l'}^{JM}(\hat{R},\vec{r}) \qquad (30)$$

Dans laquelle les fonctions radiales se comportent comme :

$$f_{v'j'l'vjl}^{J} \simeq_{R\to\infty} \delta_{v'v}\delta_{j'j}\delta_{l'l}\frac{1}{k_{vj}^{1/2}}e^{-i\left(k_{vj}R-l\frac{\pi}{2}\right)} -$$

$$S_{v'j'l'vjl}^{J}\frac{1}{k_{v'j'}^{1/2}}e^{i\left(k_{v'j'}R-l'\frac{\pi}{2}\right)} \qquad (31)$$

Les indices vjl correspondent à l'état initial et les indices *v'j'l'* à l'état final. L'onde stationnaire de diffusion s'écrira donc :

$$\psi_{\vec{k}_{vj}vjm_j}^{+} \simeq_{R\to\infty} \frac{2\pi i}{k_{vj}^{1/2}}\sum_{lm_lJM} i^l Y_{lm_l}^{\times}(\hat{k}_{vj})\langle jlm_jm_l|JM\rangle\psi_{vjl}^{JM} \qquad (32)$$

La normalisation en $k_{vj}^{-1/2}$ provient de (29) et (31).

Pour obtenir l'amplitude de diffusion $f_{vjm_j\to v'j'm_j'}^{+}(\vec{k}_{vj};\hat{R})$ dans (4), on analyse le comportement de l'onde stationnaire – l'onde incidente, $\psi_{\vec{k}_{vj}vjm_j}^{+} - e^{i\vec{k}_{vj}\vec{R}}\phi_{vjm_j}(\vec{r})$, qui

est une onde sortante pure.

On utilise les formules (30-31-32) et l'expression des états de base :

$$\phi^{JM}_{v'j'l'} = \sum_{m'_j m'_l} \langle j'l'm'_j m'_l | JM \rangle \, Y_{l'm'_l}(\hat{R}) \phi_{v'j'm'_j}(\hat{r}) \qquad (33)$$

On a aussi besoin de la matrice de transition $T = \underbrace{I}_{\substack{matrice \\ identité}} - S$ dont les éléments sont donnés par :

$$T^J_{v'j'l'\,vjl} = \delta_{jj'}\delta_{ll'}\delta_{vv'} - S^J_{v'j'l'\,vjl}$$

Finalement, on obtient sans grande difficulté :

$$f^+_{vjm_j \to v'j'm'_j}(\vec{k}_{vj}; \hat{R}) = \frac{2\pi i}{\left(k_{vj}k_{v'j'}\right)^{\frac{1}{2}}} \sum_{lm_l l'm'_l JM} Y^{\times}_{lm_l}(\hat{k}_{vj}) Y_{l'm'_l}(\hat{R})$$

$$\times \langle jlm_j m_l | JM \rangle \langle j'l'm'_j m'_l | JM \rangle i^{l-l'} T^J_{v'j'l'\,vjl} \qquad (34)$$

Dans (34), la sommation porte apparemment sur six indices $lm_l l'm'_l JM$. Il s'agit en fait d'une sommation sur quatre indices car $m_l = M - m_j$ et $m'_l = M - m'_j$, à cause des Clebsch-Gordan $\langle jlm_j m_l | JM \rangle$ et $\langle j'l'm'_j m'_l | JM \rangle$.

Les formules (6), (34) permettent de calculer $\sigma_{vj \to v'j'}$ en fonction des éléments de matrice T. Des simplifications se produisent à cause des relations d'orthogonalité des coefficients de Clebsch-Gordan et des harmoniques sphériques. On obtient :

$$\sigma_{vj \to v'j'} = \frac{\pi}{(2j+1)k^2_{vj}} \sum_{Jll'} (2j+1) \left| T^J_{v'j'l'\,vjl}(E) \right|^2 \qquad (35)$$

Il est apparent sur cette formule que $\sigma_{vj \to v'j'}$ ne dépend pas de la direction du faisceau incident $\hat{k}_{vj}$, la dépendance en énergie provient de k^2_{vj} au dénominateur et de $\left| T^J_{v'j'l'\,vjl}(E) \right|^2$.

2.2.6 Conditions aux limites réelles ; matrice <u>K</u>

Afin de simplifier l'expression des équations couplées et des conditions aux limites, on a recours à la notation matricielle. Les équations couplées peuvent s'écrire :

$$\left[I \frac{d^2}{dR^2} + U(R) \right] F(R) = 0 \qquad (36)$$

I est la matrice identité d'ordre N (N= nombre de canaux vjl inclus dans le développement close-coupling)

U(R) est la matrice de couplage :

$$U_{ii}(R) \equiv 2\mu\left[\left(E - \varepsilon_{vj} - \frac{l(l+1)}{2\mu R^2}\right)\delta_{vv'}\delta_{jj'}\delta_{ll'} - U^{J}_{vjl\,v'j'l'}(R)\right]$$

On omet l'indice J et i≡vjl

F(R) est une matrice dont l'indice de ligne indique l'état final et l'indice de colonne l'état initial. Chaque colonne désigne une solution des équations couplées. La forme asymptotique (31) se réécrit :

$$F^{(s)} \to f^{(-)}f^{(+)}S \qquad (37)$$

$f^{(\pm)} \equiv$ matrices diagonales d'éléments :

$$f^{\pm}_{ij}(R) = \delta_{ij}\frac{1}{k_i^{1/2}}e^{\pm i\left(k_iR - l_i\frac{\pi}{2}\right)}$$

L'indice supérieur dans $F^{(s)}$ indique que l'on a des solutions satisfaisant aux conditions aux limites de matrice S.

De la même façon que l'on a des solutions réelles en théorie de la diffusion par un potentiel central :

$$f_l(R) \simeq \sin\left(kR - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) = \cos\delta_l\ \sin\left(kR - \frac{l\pi}{2}\right) + \sin\delta_l\ \cos\left(kR - \frac{l\pi}{2}\right) \qquad (38)$$

On peut définir des solutions réelles des équations couplées se comportant asymptotiquement comme :

$$F^{(K)} \simeq_{R\to\infty} f - gK \qquad (39)$$

K est appelée matrice de réactance.

Avec :

$$f_{ij}(R) = \delta_{ij}\frac{1}{k_i^{1/2}}\sin\left(k_iR - l_i\frac{\pi}{2}\right)$$

$$g_{ij}(R) = -\delta_{ij}\frac{1}{k_i^{1/2}}\cos\left(k_iR - l_i\frac{\pi}{2}\right) \qquad (40)$$

En identifiant (39) et (40) dans le cas du potentiel central, on voit que $K_l \equiv -\tan\delta_l$.

Nous allons maintenant montrer que K est symétrique

$$F^t\left|\frac{d^2F}{dR^2} + UF = 0\right.$$

$$(-)\frac{d^2F^t}{dR^2} + F^tU = 0\Big| \times F \qquad (41)$$

$$F^t\frac{d^2F}{dR^2} - \frac{d^2F^t}{dR^2}F = 0 \qquad (42)$$

(dans ces expressions, t indique la transposition et la matrice U est symétrique réelle $U^t = U$, F est réelle)

(42) implique $\frac{d}{dR}\left[F^t\frac{dF}{dR}-\frac{dF^t}{dR}F\right]=0$ donc que $F^t\frac{dF}{dR}-\frac{dF^t}{dR}F$ est une matrice indépendante de R. Cette matrice est nulle, car à l'origine F(0)=0 puisque la fonction d'onde est nulle à l'origine. On a donc :

$$F^t\frac{dF}{dR}-\frac{dF^t}{dR}F=0 \qquad \forall R \qquad (43)$$

On reporte dans (43) $F=f-gk, F^t=f-K^tg$ quand R → ∞ et on obtient :

$$(f-K^tg)(f'-g'K)-(f'-K^tg')(f-gK)=0 \qquad (44)$$

$$ff'-fg'K-K^tgf'+K^tgg'K-f'f+f'gK+K^tg'f-K^tg'gK=0$$

En utilisant le fait que les matrices diagonales commutent, on obtient :

$$K^t(g'f-gf')=(fg'-f'g)K$$

On montre facilement que $fg'-f'g=I$ et donc $K^t=K$. K est une matrice réelle et symétrique.

Relation entre les matrices K et S :

$$f^{\pm}=-g\pm if \qquad g=\frac{-1}{2}(f^++f^-) \qquad f=\frac{1}{2i}(f^+-f^-) \qquad (45)$$

$$F^{(K)}=f-gK=\frac{1}{2i}(f^+-f^-)+\frac{1}{2}(f^++f^-)K$$

$$-2iF^{(K)}=f^-(1-iK)-f^+(1+iK) \qquad (46)$$

$$F^{(s)}=f^--f^+S \qquad (47)$$

En identifiant (46) et (47), on obtient :

$$F^{(s)}\equiv-2iF^{(K)}(1-iK)^{-1} \qquad (48)$$

$$S=(1+iK)(1-iK)^{-1}\equiv(1-iK)^{-1}(1+iK) \qquad (49)$$

$1+iK$ et $(1-iK)^{-1}$ commutent et on écrit aussi :

$$\boxed{S=\frac{1+iK}{1-iK}} \qquad (50)$$

Propriétés de la matrice **S** :

$$S^t=[(1+iK)(1-iK)^{-1}]^t=(1-iK^t)^{-1}(1+iK^t)$$
$$=(1-iK)^{-1}(1+iK)=S$$

S est symétrique

$$S^\dagger=[(1+iK)(1-iK)^{-1}]^\dagger=(1+iK^\dagger)^{-1}(1-iK^\dagger)$$
$$=(1+iK)^{-1}(1-iK)$$

On en déduit $SS^+=1=S^+S$, S est unitaire.

3. Intérêt d'utiliser un repère tournant

Nous avons formulé le développement asymptotique de l'onde stationnaire de diffusion dans un repère Gxyz fixe ; Il est cependant plus avantageux d'introduire les fonctions moléculaires définies dans un repère tournant (Fig.2). Il existe bien sur une infinité de référentiel de ce type, chacun pouvant être défini par trois angles d'Euler. Nous définissons les axes du référentiel mobile GXYZ par rapport au référentiel fixe comme suit: l'axe GZ du référentiel mobile est alors porté par le vecteur $\vec{R}$ et le plan GZX contient le vecteur $\vec{r}$. Par la suite on désignera le référentiel mobile par BF (BF pour Body Fixed). Notons que l'axe GY reste toujours perpendiculaire au plan triatomique.

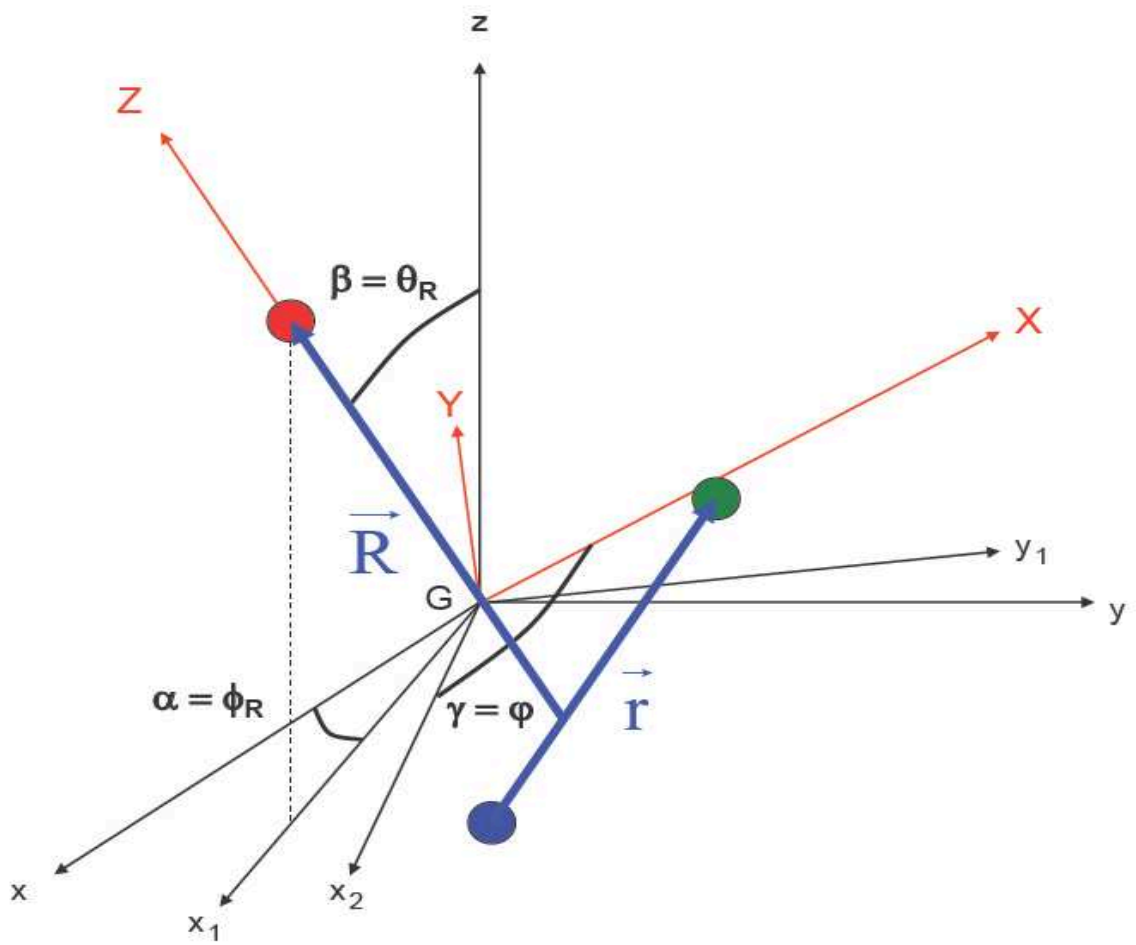


Fig 2.4. Référentiel fixe Gxyz et référentiel tournant GXYZ. Les vecteurs de Jacobi sont définis dans la figure.

Soit $\{\vec{R}^{BF}, \vec{r}^{BF}\}$ la représentation des vecteurs de Jacobi $\{\vec{R}, \vec{r}\}$ dans le référentiel mobile BF. Les coordonnées cartésiennes sont données par :

$$\vec{R}^{BF} = \begin{pmatrix} R_X^{BF} \\ R_Y^{BF} \\ R_Z^{BF} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ R \end{pmatrix} \qquad \vec{r}^{BF} = \begin{pmatrix} r_X^{BF} \\ r_Y^{BF} \\ r_Z^{BF} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r\ \sin\ \eta \\ 0 \\ r\cos\eta \end{pmatrix}$$

Avec $\eta = arcos\left(\frac{\vec{R}.\vec{r}}{R.r}\right)$

Le potentiel d'interaction ne dépend que des distances internucléaires. Ainsi son expression peut s'écrire en fonction des trois coordonnées $\{R, r, \eta\}$ et non plus de six.

Les coordonnées sphériques qui décrivent $\{\vec{R}^{BF}, \vec{r}^{BF}\}$ sont :

$\vec{R}^{BF} = \{R, \hat{R}^{BF} = (\theta_R^{BF}, \phi_R^{BF})\}$ $\qquad$ $\vec{r}^{BF} = \{r, \hat{r}^{BF} = (\theta_R^{BF}, \phi_R^{BF})\}$

Un choix particulier du référentiel mobile consiste à poser :

$$(\theta_R^{BF}, \phi_R^{BF}) = (0,0) \qquad (\theta_r^{BF}, \phi_r^{BF}) = (\eta, 0)$$

Ainsi $\vec{R}^{BF}$ est bien orienté suivant l'axe GZ et $\vec{r}^{BF}$ est dans le plan GXZ.

Pour passer d'un référentiel fixe au référentiel mobile, on utilise une rotation spatiale qui permet de transformer les coordonnées cartésienne (x,y,z) d'un vecteur défini dans le repère de centre de masse aux coordonnées (X,Y,Z) dans le référentiel mobile. Cette rotation est définie par :

$$\begin{pmatrix} \vec{R}^{BF} \\ \vec{r}^{BF} \end{pmatrix} = R_{SF\to BF}(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} \vec{R}^{SF} \\ \vec{r}^{SF} \end{pmatrix}$$

Avec

$$R_{SF\to BF} = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma & -\sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma - \sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}$$

3.1 Hamiltonien

Nous allons écrire notre hamiltonien dans le repère mobile de Jacobi BF comme dans la section 1. Notons que le vecteur position $\vec{R}$ est porté par l'axe GZ. Du coup le moment cinétique orbital $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$ est perpendiculaire à $\vec{R}$, il en résulte que $\vec{L}.\vec{u}_R = 0$ où $\vec{u}_R = \vec{R}/R$ est le vecteur unitaire de l'axe GZ. On obtient facilement que $\hat{J}_z \equiv \hat{J}_Z$.

$$\hat{J}_z \equiv \hat{\vec{J}}.\vec{u}_R = \left(\hat{\vec{J}} - \hat{\vec{L}}\right).\vec{u}_R = \hat{\vec{J}}.\vec{u}_R \equiv \hat{J}_Z.$$

On peut écrire l'Hamiltonien dans ce nouveau référentiel comme dans 1.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2.\mu_{A-BC}}\left(\frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R\right) - \frac{\hbar^2}{2.\mu_{BC}}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right) + \frac{\hat{L}^2}{2.\mu_{A-BC}R^2} + \frac{\hat{\jmath}^2}{2.\mu_{BC}r^2} + V\left(\vec{R}^{BF},\vec{r}^{BF}\right)$$

avec $\hat{L}^2$ et $\hat{\jmath}^2$ exprimés cette fois ci dans le référentiel mobile BF.

$$\hat{\jmath}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\eta}\frac{\partial}{\partial\eta}\sin\eta\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{\hat{\jmath}_Z^2}{\sin^2\eta} \qquad \hat{\jmath}_Z^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}$$

Concernant $\hat{L}^2$, on utilisera le fait que $\vec{L} = \vec{J} - \vec{\jmath}$ car il a une dépendance plus complexe. L'hamiltonien s'écrira finalement :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2.\mu_{A-BC}}\left(\frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R\right) - \frac{\hbar^2}{2.\mu_{BC}}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right) + \frac{\left(\hat{J}-\hat{\jmath}\right)^2}{2.\mu_{A-BC}R^2} + \frac{\hat{\jmath}^2}{2.\mu_{BC}r^2} + V\left(\vec{R}^{BF},\vec{r}^{BF}\right) \quad (51)$$

3.2 Fonctions de base

Dans le référentiel mobile BF les fonctions de bases $\phi_{vj\Omega}^{JME}(\vec{R}^{BF},\vec{r}^{BF})$ choisies pour le développement de la fonction d'onde nucléaire sont les fonctions propres des opérateurs :

$$\hat{h}, \hat{\jmath}^2, \hat{\jmath}_Z(\equiv \hat{J}_Z), \hat{J}^2, \hat{J}_Z$$

L'opérateur $\hat{h}$ est l'hamiltonien de la diatomique isolée défini par h_0 dans (2). Les solutions bien adaptées aux opérateurs $\{\hat{\jmath}^2, \hat{\jmath}_Z \equiv \hat{J}_Z, \hat{J}^2, \hat{J}_Z\}$ sont les harmoniques sphériques couplées :

$$Y_{j\Omega}^{JM}\left(\hat{R}^{BF},\hat{r}^{BF}\right) = \widetilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha,\beta,\gamma)\sqrt{2\pi}\,Y_j^{\Omega}(\hat{r}^{BF})$$
$$= \widetilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha,\beta,\gamma)\sqrt{2\pi}\,Y_j^{\Omega}(\eta,0) \qquad (52)$$

Les fonctions normalisées de Wigner[68, 69] :

$$\widetilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha,\beta,\gamma) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}\,D_{M\Omega}^{J*}(\alpha,\beta,\gamma)$$

Sont fonctions propres de $\{\hat{J}^2, \hat{J}_Z, \hat{J}_Z\}$ et les fonctions $Y_j^{\Omega}(\hat{r}^{BF})$ sont fonctions propres de $\hat{\jmath}^2$. Les fonctions dans (52) sont orthonormées :

$$\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta\, d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma\, D_{M_1\Omega_1}^{J_1*}(\alpha,\beta,\gamma) D_{M_2\Omega_2}^{J_2*}(\alpha,\beta,\gamma) = \frac{8\pi^2}{2J_1+1}\delta_{J_1J_2}\delta_{M_1M_2}\delta_{\Omega_1\Omega_2}$$

et :

$$\int_0^{\pi} \sin\eta \, d\eta \, Y_j^{\Omega}(\eta,0) Y_{j'}^{\Omega}(\eta,0) = \frac{1}{2\pi}\delta_{jj'}$$

On peut remarquer que :

$$\sqrt{2\pi}\, Y_j^{\Omega}(\hat{r}^{BF}) = P_j^{\Omega}(\eta) e^{i\Omega\phi_r^{BF}}$$

Où $P_j^{\Omega}(\eta)$ est un polynôme de Legendre associé renormalisé. Dans le référentiel mobile on a $\phi_r^{BF} = 0$ d'où :

$$\sqrt{2\pi}\, Y_j^{\Omega}(\hat{r}^{BF}) = P_j^{\Omega}(\eta)$$

Et donc :

$$Y_{j\Omega}^{JM}\left(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF}\right) = \widetilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha,\beta,\gamma) P_j^{\Omega}(\eta)$$

Les fonctions $Y_{j\Omega}^{JM}\left(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF}\right)$ vérifient donc :

$$\hat{J}^2 Y_{j\Omega}^{JM} = \hbar^2 J(J+1) Y_{j\Omega}^{JM} \qquad \hat{J}_z Y_{j\Omega}^{JM} = \hbar M Y_{j\Omega}^{JM}$$

$$\hat{j}^2 Y_{j\Omega}^{JM} = \hbar^2 j(j+1) Y_{j\Omega}^{JM} \qquad \hat{j}_z Y_{j\Omega}^{JM} = \hbar \Omega Y_{j\Omega}^{JM}$$

Finalement les fonctions de base s'écrivent :

$$\phi_{vj\Omega}^{JME}\left(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF}\right) = \frac{1}{r}\chi_{vj}(r) Y_{j\Omega}^{JM}\left(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF}\right)$$

Elles sont fonctions propres [42] des opérateurs $\{\hat{h}, \hat{j}^2, \hat{j}_Z(\equiv \hat{J}_Z), \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ avec les valeurs propres $\{\varepsilon_{vj}, \hbar^2 j(j+1), \hbar\Omega, \hbar^2 J(J+1), \hbar M\}$, mais elles ne sont pas des fonctions de parité bien définie comme on peut le voir dans l'annexe B.

Les ondes partielles sont développées sur les fonctions de bases :

$$\psi_{vjl}^{JME}\left(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF}\right) = \frac{1}{R}\sum_{v''j''\Omega''} \phi_{v''j''\Omega''}^{JME}\left(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF}\right) F_{v''j''\Omega'',vjl}^{JME}(R) \qquad (53)$$

3.3 Equations couplées

Une fois les équations couplées sont bien décrit dans le référentiel BF. Il est judicieux de développer dans un premier temps le terme $\left(\hat{\vec{J}} - \hat{\vec{j}}\right)^2$ dans (51):

$$\left(\hat{\vec{J}} - \hat{\vec{j}}\right)^2 = \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_Z\hat{j}_Z - 2\hat{J}_X\hat{j}_X - 2\hat{J}_Y\hat{j}_Y$$

$$= \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_Z\hat{j}_Z - \hat{J}_+\hat{j}_- - \hat{J}_-\hat{j}_+$$

Les opérateurs $\hat{J}_+$, $\hat{J}_-, \hat{j}_+$, $\hat{j}_-$ sont définis par :

$\hat{J}_+ = \hat{J}_X + i\hat{J}_Y \qquad \hat{j}_+ = \hat{j}_X + i\hat{j}_Y$

$\hat{J}_- = \hat{J}_X - i\hat{J}_Y \qquad \hat{j}_- = \hat{j}_X - i\hat{j}_Y$

L'action de ces opérateurs sur $Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF}) = \widetilde{D}_{M\Omega}^{J*}(\alpha,\beta,\gamma)P_j^{\Omega}(\eta)$ est donnée par :

$$\hat{J}_+\widetilde{D}_{M\Omega}^{J*} = \Lambda_-(J,\Omega)\widetilde{D}_{M\Omega-1}^{J*} \qquad \hat{j}_+P_j^{\Omega} = \Lambda_+(j,\Omega)P_j^{\Omega+1}$$

$$\hat{J}_-\widetilde{D}_{M\Omega}^{J*} = \Lambda_+(J,\Omega)\widetilde{D}_{M\Omega+1}^{J*} \qquad \hat{j}_-P_j^{\Omega} = \Lambda_-(j,\Omega)P_j^{\Omega-1}$$

Avec

$$\Lambda_\pm(\mathfrak{J},\Omega) = [\mathfrak{J}(\mathfrak{J}+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2}$$

Finalement on obtient :

$$\left(\hat{\vec{J}} - \hat{\vec{j}}\right)^2 Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF}) = [J(J+1) + j(j-1) - 2\Omega^2]Y_{j\Omega}^{JM}(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF})$$
$$-[\Lambda_-(J,\Omega)\Lambda_-(j,\Omega)]Y_{j\Omega-1}^{JM}(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF})$$
$$-[\Lambda_+(J,\Omega)\Lambda_+(j,\Omega)]Y_{j\Omega+1}^{JM}(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF})$$

Si on remplace (51) et (53) dans (1) et en multipliant par $\left[\phi_{v'j'\Omega'}^{JME}(\hat{R}^{BF}, \hat{r}^{BF})\right]^{\times}$ et en intégrant sur toutes les coordonnées sauf R, on obtient le système d'équations couplées différentielles suivantes [43, 44, 45] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2.\mu_{A-BC}}\frac{d^2}{dR^2} + \varepsilon_{v'j'} - E\right]F_{v'j'\Omega',vjl}^{JME}(R) \quad + \sum_{v''j''\Omega''}\frac{1}{2.\mu_{A-BC}}\frac{\hat{L}^2{}_{v'j'\Omega',v''j''\Omega''}^{JME}}{R^2}F_{v''j''\Omega'',vjl}^{JME}(R)$$
$$+ \sum_{v''j''\Omega''} u_{v'j'\Omega',v''j''\Omega''}^{JME}(R)F_{v''j''\Omega'',vjl}^{JME}(R) = 0$$

Avec :

$$\hat{L}^2{}_{v'j'\Omega',v''j''\Omega''}^{JME} = \hbar^2\mathcal{C}_{\Omega'\Omega''}^{Jj}\delta_{v'v''}\delta_{j'j''}$$

Où :

$$\mathcal{C}_{\Omega'\Omega''}^{Jj} = \begin{cases} J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2 & si\ \Omega'' = \Omega' \\ -\Lambda_\pm(J,\Omega)\Lambda_\pm(j,\Omega) & si\ \Omega'' = \Omega' \pm 1 \\ 0 & si\ \Omega'' \neq \Omega', \Omega' \pm 1 \end{cases}$$

Et :

$$u_{v'j'\Omega',v''j''\Omega''}^{JME}(R) = \left\langle \phi_{v'j'\Omega'}^{JME} \middle| U(R,r,\eta) \middle| \phi_{v''j''\Omega''}^{JME} \right\rangle_{\hat{R}^{BF},\hat{r}^{BF}}$$
$$= u_{v'j',v''j''}^{\Omega''}(R)\delta_{\Omega'\Omega''}$$

Où :

$$\mathcal{U}^{\Omega''}_{v'j',v''j''}(R) = \left\langle \frac{1}{r}\chi_{v'j'}P_{j'\Omega''}(\eta)\middle| U(R,r,\eta) \middle| \frac{1}{r}\chi_{v''j''}P_{j''\Omega''}(\eta)\right\rangle_{r,\eta}$$

Finalement on peut réécrire les équations d'une manière simplifiée:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}}\frac{\mathcal{C}^{Jj}_{\Omega'\Omega'}}{R^2} + \varepsilon_{v'j'} - E\right] F^{JME}_{v'j'\Omega',vjl}(R)$$

$$+ \sum_{\Omega''=\Omega'\pm 1} \frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}}\frac{\mathcal{C}^{Jj}_{\Omega'\Omega''}}{R^2} F^{JME}_{v'j'\Omega'',vjl}(R) + \sum_{v''j''} \mathcal{U}^{\Omega'}_{v'j',v''j''}(R)\, F^{JME}_{v''j''\Omega',vjl}(R) = 0.$$

On voit que les éléments de $\hat{L}^2$ dans le référentiel mobile sont très compliqués par rapport au référentiel fixe. De plus ces éléments ne sont pas diagonaux. Mais les éléments de $\mathcal{U}^{\Omega'}_{v'j',v''j''}(R)$ sont plus simples à calculer, diagonaux en Ω et ne dépendent pas de J. Pour calculer ces éléments, on fait des intégrales seulement sur les coordonnées (r,η) dans le référentiel mobile.

Le terme $\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}}\frac{\mathcal{C}^{Jj}_{\Omega'\Omega''}}{R^2}$ est le couplage de rotationnel ou Coriolis qui provient de la rotation de l'axe atome-diatome lors de la collision.

4. Théorie quantique des collisions réactives

4.1 Coordonnées de Jacobi pondérées

De manière à simplifier les transformations entre les systèmes de coordonnées ainsi que l'écriture du hamiltonien, on introduit les coordonnées de Jacobi pondérées [46,47] définies pour chaque arrangement $\lambda = A, B, C$ de la manière suivante :

$$\hat{\vec{R}}_\lambda = d_\lambda \vec{R}_\lambda \quad et \;\; \hat{\vec{r}}_\lambda = d_\lambda^{-1}\vec{r}_\lambda$$

Le paramètre d_λ, sans dimension, est choisi de telle sorte que l'énergie cinétique ait une forme indépendante de l'arrangement considéré. Soit μ une masse a priori arbitraire, on doit donc avoir pour l'énergie cinétique de l'arrangement A par exemple :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} d_A^2 \nabla^2_{\hat{\vec{R}}_A} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{B-C}} d_A^{-2} \nabla^2_{\hat{\vec{r}}_A} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\nabla^2_{\hat{\vec{R}}_A} + \nabla^2_{\hat{\vec{r}}_A}\right)$$

Par identification, on obtient :

$\mu = (\mu_{A-BC}\mu_{B-C})^{1/2} = \left(\frac{m_A m_B m_C}{m_A+m_B+m_C}\right)^{1/2}$: masse réduite à trois corps

$d_A = \left(\frac{\mu_{A-BC}}{\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{\mu}{\mu_{BC}}\right)^{1/2} = \left(\frac{\mu_{A-BC}}{\mu_{BC}}\right)^{1/2}$: facteur de dilatation.

En appliquant ce qui précède aux arrangements A et B, on peut écrire :

$\sqrt{\mu}\ \tilde{\vec{R}}_A = \sqrt{\mu_{A-BC}}\ \ \vec{R}_A, \qquad \sqrt{\mu}\,\tilde{\vec{r}}_A = \sqrt{\mu_{B-C}}\ \ \vec{r}_A$

$\sqrt{\mu}\ \tilde{\vec{R}}_B = \sqrt{\mu_{B-CA}}\ \ \vec{R}_B, \qquad \sqrt{\mu}\,\tilde{\vec{r}}_B = \sqrt{\mu_{C-A}}\ \ \vec{r}_B$

A l'aide de la transformation linéaire (1.1), nous déduisons la relation de passage du système $(\vec{R}_A, \vec{r}_A)$ au système $(\vec{R}_B, \vec{r}_B)$. Ceci se fait par l'intermédiaire d'une rotation cinématique [48] (figure 3.1) d'angle $\phi_{A\to B} \in \left[\pi, \frac{3\pi}{2}\right]$ tels que :

$$\tan\phi_{A\to B} = \sqrt{\frac{m_C(m_A+m_B+m_C)}{m_A m_B}} = \frac{m_C}{\mu}$$

$$\begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_B \\ \tilde{\vec{r}}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\left[\frac{m_A m_B}{(m_A+m_C)(m_B+m_C)}\right]^{1/2} & -\left[\frac{m_C(m_A+m_B+m_C)}{(m_A+m_C)(m_B+m_C)}\right]^{1/2} \\ \left[\frac{m_C(m_A+m_B+m_C)}{(m_A+m_C)(m_B+m_C)}\right]^{1/2} & -\left[\frac{m_A m_B}{(m_A+m_C)(m_B+m_C)}\right]^{1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_A \\ \tilde{\vec{r}}_A \end{pmatrix}$$

On peut écrire cette transformation de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_B \\ \tilde{\vec{r}}_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi_{A\to B} & \sin\phi_{A\to B} \\ -\sin\phi_{A\to B} & \cos\phi_{A\to B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_A \\ \tilde{\vec{r}}_A \end{pmatrix} \qquad (3.1)$$

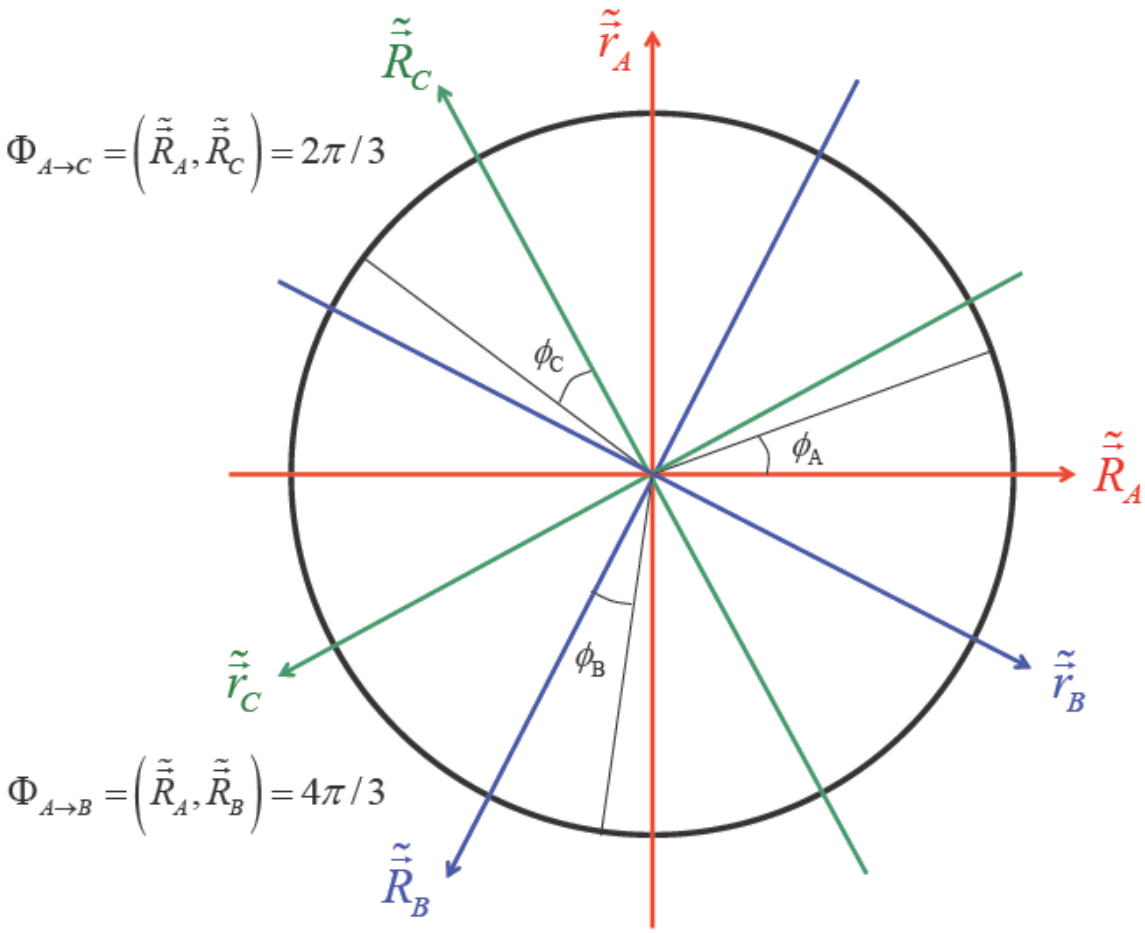


Fig 2.5. Angles de rotation cinématique pour passer d'un arrangement à un autre.

D'une manière générale, on peut passer d'un arrangement à un autre par la transformation suivante:

$$\begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda+1} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi_{\lambda\to\lambda+1} & \sin\phi_{\lambda\to\lambda+1} \\ -\sin\phi_{\lambda.\to\lambda+1} & \cos\phi_{\lambda\to\lambda+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda} \end{pmatrix} \qquad (3.2)$$

Où :

$$\tan\phi_{\lambda\to\lambda+1} = {}^{m_{\lambda+2}}/_{\mu} \qquad \phi_{\lambda\to\lambda+1} \in \left[\pi, {}^{3\pi}/_{2}\right]$$

La rotation cinématique inverse est définie par :

$$\begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi_{\lambda\to\lambda+1} & -\sin\phi_{\lambda\to\lambda+1} \\ \sin\phi_{\lambda\to\lambda+1} & \cos\phi_{\lambda\to\lambda+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\vec{R}}_{\lambda+1} \\ \tilde{\vec{r}}_{\lambda+1} \end{pmatrix} \qquad (3.3)$$

Remarque :

La somme des angles cinématiques vaut : $\phi_{\lambda\to\lambda+1} + \phi_{\lambda+1\to\lambda+2} + \phi_{\lambda+2\to\lambda} = 4\pi$

d'après la forme du (3.2), on a $\left(\tilde{\vec{R}}_{\lambda+1}\right)^2 + \left(\tilde{\vec{r}}_{\lambda+1}\right)^2 = \left(\tilde{\vec{R}}_{\lambda}\right)^2 + \left(\tilde{\vec{r}}_{\lambda}\right)^2 \quad \forall\, \lambda$

Si les trois atomes sont identiques, on a :

$$\mu = \frac{m}{\sqrt{3}} \quad et \quad d_\lambda = d = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} = 1.07457.$$

Dans ce cas les coordonnées de Jacobi pondérées diffèrent très peu des coordonnées de Jacobi et les angles cinématique sont égaux car :

$$\phi_{\lambda\to\lambda+1} = \phi_{\lambda+1\to\lambda+2} = \phi_{\lambda+2\to\lambda}$$
$$= \arctan\left(\frac{m}{\mu}\right) = \arctan(\sqrt{3}) = \frac{4\pi}{3}$$

Dans la suite, seules les coordonnées de Jacobi pondérées seront utilisées. Afin d'alléger les notations les tildes ~ ne seront plus indiqués.

4.1.1 Hamiltonien

L'intérêt des coordonnées de Jacobi pondérées vient de la forme très simple de l'énergie cinétique, indépendante de l'arrangement λ. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\nabla^2_{\vec{R}_\lambda} + \nabla^2_{\vec{r}_\lambda}\right) + V\left(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda\right) \tag{3.4}$$

Ainsi la dynamique d'un système de trois particules dans un espace à trois dimensions est équivalente à un celle d'une particule de masse μ dans un espace à six dimensions.

Nous allons maintenant écrire notre hamiltonien dans le système des coordonnées sphériques dans le référentiel fixe. On emploiera les notations suivantes :

$$\vec{R}^{SF}_\lambda = \left\{R_\lambda, \hat{R}^{SF}_\lambda = (\theta^{SF}_R, \phi^{SF}_R)\right\} \qquad \vec{r}^{SF}_\lambda = \left\{r_\lambda, \hat{r}^{SF}_\lambda = (\theta^{SF}_r, \phi^{SF}_r)\right\}$$

L'hamiltonien s'écrit donc :

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{R_\lambda}\frac{\partial^2}{\partial R^2_\lambda}R_\lambda + \frac{1}{r_\lambda}\frac{\partial^2}{\partial r^2_\lambda}r_\lambda\right) + \frac{\hat{L}^2_\lambda}{2\mu R_\lambda} + \frac{\hat{j}^2_\lambda}{2\mu r_\lambda} + V\left(\vec{R}^{SF}_\lambda, \vec{r}^{SF}_\lambda\right)$$

Avec :

$$\hat{L}^2_\lambda = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta^{SF}_{R_\lambda}}\frac{\partial}{\partial\theta^{SF}_{R_\lambda}}\sin\theta^{SF}_{R_\lambda}\frac{\partial}{\partial\theta^{SF}_{R_\lambda}} + \frac{\hat{L}^2_z}{\sin^2(\theta^{SF}_{R_\lambda})} \qquad \hat{L}^2_{z_\lambda} = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\phi^{SF^2}_{R_\lambda}}$$

$$\hat{j}_\lambda^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta_{r_\lambda}^{SF}}\frac{\partial}{\partial\theta_{r_\lambda}^{SF}}\sin\theta_{r_\lambda}^{SF}\frac{\partial}{\partial\theta_{r_\lambda}^{SF}} + \frac{\hat{j}_z^2}{\sin^2(\theta_{r_\lambda}^{SF})} \qquad \hat{j}_{z_\lambda}^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\phi_{R_\lambda}^{SF2}}$$

4.1.2 Fonctions de base

On utilisera les fonctions propres des opérateurs des $\{\hat{h}_\lambda, \hat{L}_\lambda^2, \hat{j}_\lambda^2, \hat{J}_\lambda^2, \hat{J}_{z_\lambda}\}$ avec les valeurs propres $\{\varepsilon_{\lambda vj}, \hbar^2 l(l+1), \hbar^2 j(j+1), \hbar^2 J(J+1), \hbar M\}$ pour former les fonctions de base $\phi_{vjl}^{JME}(\hat{R}_\lambda^{SF}, \vec{r}_\lambda^{SF})$, $\hat{h}_\lambda$ étant le Hamiltonien de la diatomique isolée de l'arrangement λ. On obtient donc :

$$\phi_{vjl}^{JME}(\hat{R}_\lambda^{SF}, \vec{r}_\lambda^{SF}) = \frac{1}{r_\lambda}\chi_{\lambda vj}(r_\lambda)Y_{jl}^{JM}(\hat{R}_\lambda^{SF}, \hat{r}_\lambda^{SF})$$

$Y_{jl}^{JM}(\hat{R}_\lambda^{SF}, \hat{r}_\lambda^{SF})$ sont les harmoniques sphériques couplées de l'arrangement λ. En prenant en compte tous les arrangements possibles, la fonction d'onde totale est développée de la manière suivante :

$$\psi_{\lambda vjl}^{JME}(\vec{R}_\lambda^{SF}, \vec{r}_\lambda^{SF}) = \sum_{\lambda'' v'' j'' l''}\frac{1}{R_{\lambda''}}\phi_{\lambda'' v'' j'' l''}^{JME}(\hat{R}_{\lambda''}^{SF}, \vec{r}_{\lambda''}^{SF})F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda vjl}^{JME}(R_{\lambda''}) \quad (3.5)$$

4.1.3 Equations couplées

Les équations couplées vérifiées par les fonctions radiales s'établissent de la même manière qu'auparavant [49]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR_{\lambda'}^2} + \frac{\hbar^2 l'(l'+1)}{2\mu R_{\lambda'}^2} + \varepsilon_{\lambda' v' j'} - E\right]F_{\lambda' v' j' l', \lambda vjl}^{JME}(R_{\lambda'})$$
$$+ \sum_{v'' j'' l''} u_{v' j' l', v'' j'' l''}^{JME\lambda'}(R_{\lambda'})\, F_{\lambda' v' j' l', \lambda vjl}^{JME}(R_{\lambda'})$$
$$+ \sum_{\lambda'' \neq \lambda'}\sum_{v'' j'' l''} \mathcal{W}_{\lambda' v' j' l', \lambda'' v'' j'' l''}^{JME}\, F_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda vjl}^{JME}(R_{\lambda'}) = 0 \qquad (3.6)$$

Où les éléments de matrice de couplage sont :

$$u_{v' j' l', v'' j'' l''}^{JME\lambda'}(R_{\lambda'}) = \left\langle \phi_{\lambda' v' j' l'}^{JME} \middle| U \middle| \phi_{\lambda'' v'' j'' l''}^{JME} \right\rangle_{\hat{R}_{\lambda'}^{SF}, \vec{r}_{\lambda'}^{SF}}$$
$$= \int d\hat{R}_{\lambda'}^{SF}\, d\vec{r}_{\lambda'}^{SF}\, \phi_{\lambda' v' j' l'}^{JME}(\hat{R}_{\lambda'}^{SF}, \vec{r}_{\lambda'}^{SF})\, U(\vec{R}_{\lambda'}^{SF}, \vec{r}_{\lambda'}^{SF})\phi_{\lambda' v'' j'' l''}^{JME}(\hat{R}_{\lambda'}^{SF}, \vec{r}_{\lambda'}^{SF})$$

Et :

$$\mathcal{W}^{JME}_{\lambda' v' j' l', \lambda'' v'' j'' l''} F^{JME}_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}(R_{\lambda'})$$

$$= R_{\lambda'} \left\langle \phi^{JM}_{\lambda' v' j' l'}(\hat{R}^{SF}_{\lambda'}, \vec{r}^{SF}_{\lambda'}) \middle| (H-E) \middle| \frac{1}{R_{\lambda''}} \phi^{JME}_{\lambda'' v'' j'' l''}(\hat{R}^{SF}_{\lambda''}, \vec{r}^{SF}_{\lambda''}) F^{JME}_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}(R_{\lambda''}) \right\rangle_{\hat{R}^{SF}_{\lambda'}, \vec{r}^{SF}_{\lambda'}}$$

$$= R_{\lambda'} \int d\hat{R}^{SF}_{\lambda'} d\vec{r}^{SF}_{\lambda'} \, \phi^{JME}_{\lambda' v' j' l'}(\hat{R}^{SF}_{\lambda'}, \vec{r}^{SF}_{\lambda'})$$

$$(H-E) \frac{1}{R_{\lambda''}} \phi^{JME}_{\lambda'' v'' j'' l''}(\hat{R}^{SF}_{\lambda''}, \vec{r}^{SF}_{\lambda''}) F^{JME}_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}(R_{\lambda''}) \qquad (3.7)$$

L'intégrale dans (3.7) est évaluée à $R_{\lambda'}$ fixe. Mais les fonctions $F^{JME}_{\lambda'' v'' j'' l'', \lambda v j l}(R_{\lambda''})$ dépendent réellement de $R_{\lambda''}$. A $R_{\lambda'}$fixé, $R_{\lambda''}$ varie, il en résulte que (3.7) est un terme non local, c'est-à-dire que son évaluation à $R_{\lambda'}$ donné fait intervenir des valeurs de F pour $R_{\lambda''}$ différent de $R_{\lambda'}$. Les équations (3.6) sont du type intégro-différentiel et non différentiel à cause du terme non-local de réarrangement [49,50, 51, 52, 53].

4.2 Coordonnées hypersphériques

L'origine du terme non local dans les équations (3.6) provient de l'emploi simultané des 3 systèmes de coordonnées de Jacobi. Il est possible de représenter l'onde partielle ψ^{JM} à l'aide d'un système de coordonnées uniques et de se ramener à des équations différentielles sans terme local, de manière à utiliser une méthode de propagation. La variable de propagation de ce système de coordonnées doit tendre à grande distance vers chacune des distances atome-diatome R_A, R_B, R_C dans les vallées des arrangements. Il y a évidemment une infinité de choix possibles pour un tel système de coordonnées. Le plus simple est le système de coordonnées hypersphériques qui généralise, dans l'espace à 6 dimensions, le système de coordonnées sphériques de l'espace à 3 dimensions [54, 55, 56, 57, 58, 59]. Lors d'une collision réactive, il faut qu'on considère la voie d'entrée par exemple $\lambda = A$, la voie de sortie $\lambda = B$ et C et la zone du complexe où le terme d'arrangement n'a aucun sens. La coordonnée de propagation est le rayon hypersphérique défini par $\rho = \left(\vec{R}^2_\lambda + \vec{r}^2_\lambda\right)^{1/2}$ avec $\lambda = A, B$ ou C . ρ est en effet indépendant de l'arrangement choisi car les transformations reliant les différents arrangements définis en (3.3) sont orthonormées. De plus, pour $R_\lambda \to \infty$, $\rho = R_\lambda \sqrt{1 + \frac{r^2_\lambda}{R^2_\lambda}} \to R_\lambda$ car $\frac{r_\lambda}{R_\lambda} \to 0$.

Au rayon hypersphérique ρ, il faut associer cinq autres coordonnées appelées hyperangles, afin de pouvoir décrire pleinement la dynamique du système triatomique. Pour le choix de ces angles, on a de nombreuses possibilités. Certaines sont plus judicieuses que d'autres car elles permettent la prise en compte de simples considérations physiques. Par exemple l'énergie potentielle ne dépend que de la taille du triangle formé par les atomes A, B et C et de sa forme. Une rotation de l'ensemble du système ABC ne change en rien l'énergie potentielle. Au rayon hypersphérique ρ qui est une mesure de la taille du triangle ABC, on associe deux hyperangles qui caractérisent sa forme. Ces trois coordonnées sont appelées les coordonnées internes. L'orientation du triangle ABC est alors repérée par les trois derniers hyperangles, appelées coordonnées externes. On est ainsi amené à définir cinq coordonnées, notées collectivement $\hat{\rho}$, en associant au référentiel du centre de masse, un repère construit sur les axes principaux d'inertie du système ABC notés $\overline{x}, \overline{y}, \overline{z}$. $\overline{z}$ est l'axe de moindre inertie, $\overline{x}$ le second axe dans le plan moléculaire et $\overline{y}$ l'axe d'inertie maximale, perpendiculaire à ce plan. Dans ce repère, l'orientation du triangle formé par les trois atomes A, B, C est caractérisée par les trois angles d'Euler notés collectivement $\widehat{\omega}_E = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$, la forme de ce triangle étant définie par les deux angles θ et ϕ_λ.

Soit $x_\lambda, y_\lambda, z_\lambda, X_\lambda, Y_\lambda, Z_\lambda$ les coordonnées de $\vec{\overline{r}}_\lambda$ et $\vec{\overline{R}}_\lambda$ dans le référentiel du centre de masse. Un arrangement λ est défini comme suit :

$$\begin{cases} \rho = \sqrt{\vec{\overline{R}}_\lambda^{\,2} + \vec{\overline{r}}_\lambda^{\,2}} \\ X_\lambda = -\rho \sin\frac{\theta}{2} \sin\phi_\lambda \\ Z_\lambda = \rho \cos\frac{\theta}{2} \cos\phi_\lambda \\ x_\lambda = \rho \sin\frac{\theta}{2} \cos\phi_\lambda \\ z_\lambda = \rho \cos\frac{\theta}{2} \sin\phi_\lambda \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \theta \epsilon \left[0, \frac{\pi}{2}\right] \\ \phi_\lambda \epsilon \, [0, \ 2\pi] \end{cases}$$

Les moments d'inertie du système sont donnés par : $\begin{cases} I_{\overline{x}} = \mu \, \rho^2 \cos^2\frac{\theta}{2} \\ I_{\overline{y}} = \mu\rho^2 \\ I_{\overline{z}} = \mu\rho^2 \sin^2\frac{\theta}{2} \end{cases}$

On voit ainsi que $\theta = 0$ correspond à une configuration colinéaire ($I_{\overline{z}} = 0$), $\theta = \frac{\pi}{2}$ à une configuration symétrique $\left(I_{\overline{x}} = I_{\overline{z}} = I_{\overline{y}}/2\right)$. Il est également important de noter que l'axe $\overline{z}$ tend vers chaque vecteur de Jacobi $\vec{R}_\lambda$ quand $R_\lambda \to \infty$. Le passage d'un arrangement à l'autre se fait d'une manière simple. En effet, seul l'angle ϕ_λ dépend de l'arrangement considéré. Par

exemple, les coordonnées associées à l'arrangement B sont $(\rho, \theta, \phi_B, \widehat{\omega}_E)$, avec $\phi_B = \phi_A - \phi_{AB}$, où ϕ_{AB} est l'angle de rotation cinématique. Ainsi, les coordonnées de chaque arrangement sont essentiellement les mêmes.

Les coordonnées hypersphériques présentées ci-dessus sont très proches des coordonnées hypersphériques de Smith-Whitten [56]. La première différence est l'angle θ qui est doublé afin d'étendre sont intervalle de variation de $\left[0, \frac{\pi}{4}\right]$ à $\left[0, \frac{\pi}{2}\right]$. La seconde différence concerne la définition de l'axe $\bar{z}$ qui est ici l'axe de moindre inertie au lieu d'être l'axe de plus grande inertie. Ceci permet de minimiser le couplage dû à la rotation du système ABC pour des configurations linéaires [60]. Les coordonnées de Smith-Whitten sont également appelées coordonnées « démocratiques » dans le sens où les trois arrangements λ sont traités de manière équivalente. Le Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho^5\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{\vec{\Lambda}^2}{2\mu\rho^2} + V(\rho, \theta, \phi_A)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho^5\frac{\partial}{\partial\rho} + H^{(0)} + C$$

Avec :

$$H^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5}\left(-\frac{4}{\sin 2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin 2\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\cos^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi_A^2} + 4\frac{J_{\bar{z}}^2}{\sin^2\theta}\right) + V(\rho, \theta, \phi_A)$$

$$C = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2}\left(\frac{J_{\bar{x}}^2 - J_{\bar{z}}^2}{\cos^2\frac{\theta}{2}} + \frac{J_{\bar{y}}^2}{\cos^2\theta} - \frac{2i\sin\theta J_{\bar{y}}}{\cos^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi_A}\right)$$

Où $J_{\bar{x}}$, $J_{\bar{y}}$ et $J_{\bar{z}}$ sont les composantes du moment cinétique total dans le repère des axes principaux d'inertie. $\vec{\Lambda}$ est l'opérateur différentiel du second ordre appelé grand moment angulaire. $H^{(0)}$ est un hamiltonien de référence qui contient l'énergie cinétique de déformation à ρ fixé [59], l'énergie de rotation autour de l'axe de moindre inertie et l'énergie potentielle. C contient le couplage de Coriolis, terme en $J_{\bar{y}}$ (rotation autour de l'axe perpendiculaire au plan de la molécule) et le reste de l'énergie de rotation. On remarque que pour des configurations colinéaires $(\theta = 0)$, le couplage de Coriolis s'annule et C est minimal.

4.3 Symétries du système triatomique

Pour un arrangement λ donné, le moment cinétique total $\vec{J}$ est la somme du moment cinétique rotationnel de la diatomique $\vec{J}_\lambda = -i\hbar\vec{r}_\lambda \times \vec{\nabla}_{\vec{r}_\lambda}$ et du moment cinétique orbital $\vec{l}_\lambda =$

$-i\hbar\vec{R}_\lambda \times \vec{\nabla}_{\vec{R}_\lambda}$. L'énergie potentielle du système dépend seulement de la taille et de la forme du triangle formé par les atomes A, B et C. Elle est invariante pour des rotations d'angles arbitraires et l'opérateur associé commute avec tout opérateur de la rotation d'ensemble du système. Par conséquent, le Hamiltonien commute avec $\vec{J}^2$ et J_z, de valeur propres respectives $\hbar^2 J(J+1)$ et $\hbar\Omega$.

Soit $\hat{I}$ l'opérateur parité, de valeur propre ε_I, qui transforme $\left(\overrightarrow{\bar{R}_\lambda},\ \vec{\bar{r}}_\lambda\right)$ en $\left(-\overrightarrow{\bar{R}_\lambda}, -\vec{\bar{r}}_\lambda\right)$. Cette transformation est une rotation de π autour du centre de masse qui laisse la forme du triangle et la taille du triangle ABC inchangées. L'opérateur $\hat{I}$ et le Hamiltonien commutent. Si on note ε_I la valeur propre associé à $\hat{I}$, on montre que $\varepsilon_I = (-1)^{j_\lambda + l_\lambda}$. Ainsi pour un système triatomique ABC on peut donc chercher des ondes partielles ayant des composantes J, Ω, ε_I bien définies.

Afin de prendre en compte toutes les symétries éventuelles, on doit également considérer les cas où l'on a au moins deux atomes identiques. Par exemple un système de type ABB. Soit $\hat{P}$ l'opérateur de permutation des deux noyaux B, $\hat{P}$ et V commutent entre eux. Si on note ε_P la valeur propre associée à $\hat{P}$. On montre que $\varepsilon_P = (-1)^{j_\lambda}$. Pour un système composé de trois atomes identiques, on peut considérer l'opération de permutation cyclique des trois noyaux. Cette opération qui permet de changer par exemple ϕ_A en $-\phi_A + 2\pi/3$ commmute également avec V. Si on note σ les représentations irréductibles des groupes de permutation de deux ou trois atomes, les ondes partielles seront dans ce cas notées $\psi^{JM\varepsilon_I\sigma}$.

4.4 Représentation diabatique

Une fois la fonction d'onde est représentée, on fait appel à la méthode diabatique par secteur [61] dont le principe est de fragmenter l'axe des ρ $[0, \rho_m]$ en n_s petits secteurs $\left[\rho_p^g,\ \rho_p^d\right]$ centrés en ρ_p voir figure 2.6.

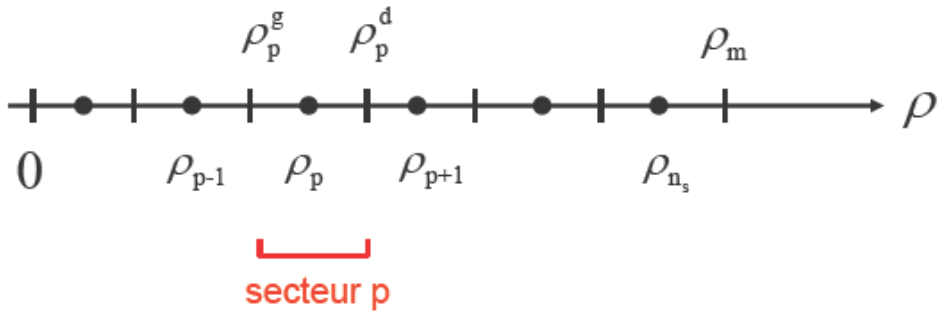


Fig 2.6 L'axe des ρ est segmenté en n_s petits secteurs.

L'onde partielle est développée sur une base diabatique définie au milieu du secteur, de la manière suivante [21] :

$$\psi_{\lambda\nu jl}^{JME}(\rho\theta\phi_A\widehat{\omega}_E) = \frac{1}{\rho^{\frac{5}{2}}}\sum_{k''\Omega''}^{n_{ch}} \phi_{k''\Omega''}^{JME\varepsilon_I\sigma}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E)\, F_{k''\Omega'',\lambda\nu jl}^{JME}(\rho_p;\rho)$$

Avec $$\phi_{k''\Omega''}^{JME\varepsilon_I\sigma}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E) = N_{\Omega''}^{JM\varepsilon_I}(\widehat{\omega}_E)\, \varphi_{k''}^{\Omega''\varepsilon_I\sigma}(\rho_p;\theta,\phi_A)$$

Donc

$$\psi_{\lambda\nu jl}^{JME}(\rho\theta\phi_A\widehat{\omega}_E) = \frac{1}{\rho^{\frac{5}{2}}}\sum_{k''\Omega''}^{n_{ch}} N_{\Omega''}^{JM\varepsilon_I}(\widehat{\omega}_E)\, \varphi_{k''}^{\Omega''\varepsilon_I\sigma}(\rho_p;\theta,\phi_A)\, F_{k''\Omega'',\lambda\nu jl}^{JME}(\rho_p;\rho)$$

Avec n_{ch} représente le nombre total de canaux hypersphériques utilisés (nombre de fonctions de base utilisées)

Les $N_{\Omega''}^{JM\varepsilon_I}$ sont les fonctions de rotation de la toupie symétrique. De parité $\varepsilon_I = \pm 1$. elles sont construites par combinaison linéaire des matrices de rotations de Wigner [62]:

$$N_{\Omega}^{JM\varepsilon_I} = \sqrt{\frac{2J+1}{16\pi^2(1+\delta_{\Omega 0})}}\left[D_{M\Omega}^{J*}(\widehat{\omega}_E) + \varepsilon_I(-1)^{J+\Omega}D_{M-\Omega}^{J*}(\widehat{\omega}_E)\right]$$

Telles que :

$\hat{I}N_{\Omega}^{JM\varepsilon_I} = \varepsilon_I N_{\Omega}^{JM\varepsilon_I}$ et $\hat{P}N_{\Omega}^{JM\varepsilon_I} = \varepsilon_I(-1)^{\Omega}N_{\Omega}^{JM\varepsilon_I}$

$\Omega \geq 0$ désigne la valeur absolue de la projection du moment cinétique total $\vec{J}$ sur l'axe $\overline{z}$, axe de moindre inertie.

Les $\varphi_k^{\varepsilon_I\rho\Omega}(\rho_p;\theta\phi_A)$ qui décrivent le mouvement angulaire interne dans le $p^{ième}$ secteur, sont les états propres du Hamiltonien à deux dimensions $H^{(0)}$:

$$H^{(0)}(\rho_p)\varphi_k^{\varepsilon_I\rho\Omega}(\rho_p;\theta\phi_A) = \varepsilon_k^{\varepsilon_I\sigma\Omega}\varphi_k^{\varepsilon_I\rho\Omega}(\rho_p;\theta\phi_A)$$

Dans un sous espace $\{\varepsilon_I,\sigma,\Omega\}$, cette équation est résolue par décomposition variationnelle sur une base orthogonale de fonctions harmoniques $\mathcal{Y}_{K\nu\theta}^{\varepsilon_I\varepsilon_p}$ à deux dimensions, généralisant les habituelles harmoniques sphériques [21] :

$$\mathcal{Y}_{K\nu\theta}^{\varepsilon_I\varepsilon_p} = g_K^{\nu\Omega}(\theta)h^{\varepsilon_p}(\phi_A)$$

Avec :

$$h^{\varepsilon_p}(\phi_A) = \begin{cases} \cos\left(\nu\phi_A - \Omega\frac{\pi}{2}\right) & si\ \varepsilon_p = 1 \\ \sin\left(\nu\phi_A - \Omega\frac{\pi}{2}\right) & si\ \varepsilon_p = -1 \end{cases}$$

Où

$$\nu = \begin{cases} 2p, & p \in N, si\ \varepsilon_I = +1 \\ 2p+1 & p \in N, si\ \varepsilon_I = -1 \end{cases}$$

Les fonctions $g_K^{\nu\Omega}(\theta)$ sont solutions de l'équation :

$$\left(-\frac{4}{\sin 2\theta}\frac{d}{d\theta}\sin 2\theta\frac{d}{d\theta} + \frac{\nu^2}{\cos^2\theta} + \frac{4\Omega^2}{\sin^2\theta}\right) g_K^{\nu\Omega}(\theta) = K(K+1) g_K^{\nu\Omega}(\theta)$$

Avec $K = \nu + 2\Omega + 4n,\ n \in N$

Les équations précédentes peuvent être résolues de manière analytique, leurs solutions étant exprimées en fonctions de polynôme de Jacobi de la variable $\sin^2\theta$. On peut également écrire les fonctions $g_K^{\nu\Omega}$ comme somme finie de fonctions trigonométriques telles que :

$$g_K^{\nu\Omega}(\theta) = a_\nu(\theta) \sum_{k=0}^{[K/4]} b_k(\theta)\, c_{kK}^{\nu\Omega}$$

Où [x] désigne la partie entière de x.

Avec :

$$a_\nu(\theta) = \begin{cases} 1 & si\ \nu\ est\ pair \\ cos^{1/2}\theta & si\ \nu\ est\ impair \end{cases}$$

Et :

$$b_k(\theta) = \begin{cases} \cos(2k\theta) & si\ \Omega\ est\ pair,\ \ [\nu/2]\ est\ pair \\ \cos[(2k+1)\theta] & si\ \Omega\ est\ pair,\ \ [\nu/2]\ est\ impair \\ \sin[(2k+1)\theta] & si\ \Omega\ est\ impair,\ \ [\nu/2]\ est\ pair \\ \sin[(2k+2)\theta] & si\ \Omega\ est\ impair,\ \ [\nu/2]\ est\ impair \end{cases}$$

Dans le cas où les trois atomes sont différents, la base de fonctions $\mathcal{Y}_{K\nu\Omega}^{\varepsilon_I\varepsilon_p}$ doit contenir l'ensemble des fonctions telles que $\varepsilon_p = \pm 1$. Si les trois atomes sont identiques, on pose $\sigma = (\varepsilon_p, \sigma_R)$ tel que σ_R précise la représentation irréductible A ou E du groupe de permutation pour trois particules. On a ainsi :

Une symétrie A pour $\begin{cases} \varepsilon_I = +1 \; si \; \nu = 0, 6, 12, \ldots \\ \varepsilon_I = -1 \; si \; \nu = 3, 9, 15, \ldots \end{cases}$

Et une symétrie E pour $\begin{cases} \varepsilon_I = +1 \; si \; \nu = 2, 4, 8, 10, \; \ldots \\ \varepsilon_I = -1 \; si \; \nu = 1, 5, 7, 11, \; \ldots \end{cases}$

K dépend de ρ et une manière de contrôler la taille de cette base est d'inclure dans le calcul des $\varepsilon_k^{\varepsilon_I\sigma\Omega}$ toutes les fonctions telles que $K < K_{max}$ où K_{max} est un paramètre que l'on peut ajuster. La valeur de K_{max} détermine la qualité de la base des $\mathcal{Y}_{K\nu\Omega}^{\varepsilon_I\varepsilon_p}$.

Pour une précision donnée, on montre que K_{max} croît linéairement avec ρ, et pour chaque valeur de Ω la taille de la base qui est proportionnelle à K_{max}^2 croît comme ρ^2 [21]. Il est également possible de contrôler la taille de la base en remarquant qu'à partir de certaines valeurs de ρ, les états $\varphi_k^{\varepsilon_I\sigma\Omega}$ sont concentrés dans les vallées de chaque arrangement.

4.5 Equations hyperradiales

Les fonctions hyperradiales $F_{k''\Omega'',\lambda\nu jl}^{JME}(\rho_p;\rho)$ sont solutions du système d'équations couplées différentielles du second ordre :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{15\hbar^2}{8\mu\rho^2} - E\right] F_{k'\Omega',\lambda\nu jl}^{JME}(\rho_p;\rho) + \sum_{k''} H_{k'k''}^{\Omega'} F_{k''\Omega',\lambda\nu jl}^{JME}(\rho_p;\rho)$$
$$+ \sum_{k''} \sum_{\Omega''\neq\Omega'} C_{k'\Omega',k''\Omega''}^{J}(\rho_p;\rho) F_{k''\Omega'',\lambda\nu jl}^{JME}(\rho_p;\rho) = 0$$

Avec les éléments de couplages suivants :

$$H_{k'k''}^{\Omega'}(\rho_p;\rho) = \left\langle \varphi_{k'}^{\Omega'\varepsilon_I\sigma}(\rho_p,\theta,\phi) \middle| H^{\Omega'}(\rho;\,\theta,\phi) \middle| \varphi_{k''}^{\Omega'\varepsilon_I\sigma}(\rho_p,\theta,\phi) \right\rangle_{\theta,\phi}$$
$$= \left\langle \varphi_{k'}^{\Omega'\varepsilon_I\sigma}(\rho_p,\theta,\phi) \middle| H^{\Omega'}(\rho;\,\theta,\phi) - H^{\Omega'}(\rho;\,\theta,\phi) \middle| \varphi_{k''}^{\Omega'\varepsilon_I\sigma}(\rho_p,\theta,\phi) \right\rangle + \varepsilon_{k''}^{\Omega'\varepsilon_I\sigma}(\rho_p)\delta_{k'k''}$$

$$C^{J}_{k'\Omega',k''\Omega''}(\rho_p;\rho) = \left\langle \phi^{JME\varepsilon_i\sigma}_{k'\Omega'}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E)\middle| C(\rho) \middle| \phi^{JME\varepsilon_i\sigma}_{k''\Omega''}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E)\right\rangle_{\theta\phi_A\widehat{\omega}_E}$$

$$= -\frac{1}{2\mu\rho^2}\left\langle \phi^{JME\varepsilon_i\sigma}_{k'\Omega'}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E)\middle| \frac{2i\,\hbar\sin\theta\hat{J}_Y}{\cos^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \middle| \phi^{JME\varepsilon_i\sigma}_{k''\Omega''}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E)\right\rangle_{\theta\phi_A\widehat{\omega}_E}$$

$$+\frac{1}{2\mu\rho^2}\left\langle \phi^{JME\varepsilon_i\sigma}_{k'\Omega'}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E)\middle| \frac{\hat{J}_X^2-\hat{J}_Z^2}{\cos^2\theta/2} \middle| \phi^{JME\varepsilon_i\sigma}_{k''\Omega''}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E)\right\rangle_{\theta\phi_A\widehat{\omega}_E}$$

$$+\frac{1}{2\mu\rho^2}\left\langle \phi^{JME\varepsilon_i\sigma}_{k'\Omega'}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E)\middle| \frac{\hat{J}_Y^2}{\cos^2\theta} \middle| \phi^{JME\varepsilon_i\sigma}_{k''\Omega''}(\rho_p;\theta\phi_A\widehat{\omega}_E)\right\rangle_{\theta\phi_A\widehat{\omega}_E}$$

$$= -\frac{1}{2\mu\rho^2}\left\langle \varphi^{\Omega'\varepsilon_i\sigma}_{k'}(\rho_p;\theta,\phi_A)\middle| \frac{2i\,\hbar\sin\theta}{\cos^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \middle| \varphi^{\Omega''\varepsilon_i\sigma}_{k''}(\rho_p;\theta\phi_A)\right\rangle_{\theta\phi_A}$$

$$\left\langle N^{JM\varepsilon_i}_{\Omega'}(\widehat{\omega}_E)\middle|\hat{J}_Y\middle|N^{JM\varepsilon_i}_{\Omega''}(\widehat{\omega}_E)\right\rangle_{\widehat{\omega}_E}$$

$$+\frac{1}{2\mu\rho^2}\left\langle \varphi^{\Omega'\varepsilon_i\sigma}_{k'}(\rho_p;\theta,\phi_A)\middle| \frac{1}{\cos^2\theta/2} \middle| \varphi^{\Omega''\varepsilon_i\sigma}_{k''}(\rho_p;\theta\phi_A)\right\rangle_{\theta\phi_A}$$

$$\left\langle N^{JM\varepsilon_i}_{\Omega'}(\widehat{\omega}_E)\middle|\hat{J}_X^2-\hat{J}_Z^2\middle|N^{JM\varepsilon_i}_{\Omega''}(\widehat{\omega}_E)\right\rangle_{\widehat{\omega}_E}$$

$$+\frac{1}{2\mu\rho^2}\left\langle \varphi^{\Omega'\varepsilon_i\sigma}_{k'}(\rho_p;\theta,\phi_A)\middle| \frac{1}{\cos^2\theta} \middle| \varphi^{\Omega''\varepsilon_i\sigma}_{k''}(\rho_p;\theta\phi_A)\right\rangle_{\theta\phi_A}$$

$$\left\langle N^{JM\varepsilon_i}_{\Omega'}(\widehat{\omega}_E)\middle|\hat{J}_Y^2\middle|N^{JM\varepsilon_i}_{\Omega''}(\widehat{\omega}_E)\right\rangle_{\widehat{\omega}_E}$$

Dans le cas d'un système triatomique ABC, pour une valeur de J donnée, on a donc un système d'équations couplées pour chaque valeur de la parité $\varepsilon_I = \pm 1$. Dans le cas d'un système triatomique ABB, on aura donc un système d'équations couplées pour chaque couple ($\varepsilon_I = \pm 1$, $\varepsilon_P = \pm 1$). Ceci permet ainsi de réduire la taille des systèmes d'équations à résoudre.

4.6 Propagation à l'intérieur d'un secteur

Les éléments de couplage $H^{\Omega'}_{k'k''}$ sont indépendants de J et concernent les états ayant même valeur de Ω. Dans chaque secteur p, ils sont calculés en ρ_p^g, ρ_p et ρ_p^d puis éventuellement évalués pour d'autres valeurs de ρ dans cet intervalle par interpolation à trois point de Lagrange.

Dans le calcul des éléments de couplage $C^{J}_{k'\Omega',k''\Omega''}$, l'intégrale sur les coordonnées (θ,ϕ_A) est indépendante de J. Les $C^{J}_{k'\Omega',k''\Omega''}$ concernent des états tels que $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ (Coriolis), ± 2

(rotation) et ont juste besoin d'être calculés au milieu de chaque secteur. En effet, la singularité en $\theta = 0$ est contenue dans $H^{\Omega'}_{k'k''}$ ce qui induit pour $C^{J}_{k'\Omega',k''\Omega''}$ un comportement faiblement variable pour des configurations linéaires. Les singularités en $\theta = \pi/2$, peuvent être à l'origine de problèmes de convergence quand la fonction d'onde est évaluée pour des configurations symétriques. En fait, ces configurations ne sont pas atteintes aux énergies de collision où l'on se place [21, 24].

La taille des secteurs est un paramètre essentiel dans la résolution des équations couplées. Si ρ est discrétisé de manière trop fine, les éléments de couplage seront très faibles puisque presque diagonaux, ils sont exactement diagonaux en $\rho = \rho_p$, mais de nombreux secteurs seront à considérer. Ainsi le calcul des fonctions de base sera trop long principalement en raison des opérations de diagonalisation. Si ρ est discrétisé de manière grossière, il faudra moins de diagonalisations, cependant plus d'états seront nécessaires pour représenter la fonction d'onde avec une précision donnée puisque les éléments de couplage seront plus importants.

De nombreux algorithmes sont disponibles pour résoudre un système d'équations différentielles couplées [63]. Les méthodes dites de propagations sont actuellement les plus utilisées. Parmi ces méthodes, on peut citer celles qui approchent la solution [64] et celles qui approchent le potentiel [65, 66]. L'algorithme de B. R. Johnson modifié par D. E. Manolopoulos [67] est actuellement très bien adapté aux cas des collisions réactives. Cet algorithme permet de propager la dérivée logarithmique Z définie par :

$$Z(\rho_p;\rho) = F'(\rho_p;\rho)\, F^{-1}(\rho_p;\rho) \qquad (*)$$

Où F et F' sont des matrices carrées d'ordre N (nombre d'équations couplées).

4.7 Propagation d'un secteur à l'autre

Entre deux secteurs $[\rho_p^g, \rho_p^d]$ centré en ρ_p et le secteur suivant $[\rho_{p+1}^g, \rho_{p+1}^d]$ centré en ρ_{p+1}. Les fonctions hyperradiales et leurs dérivées au bord gauche du secteur ρ_{p+1} sont reliées au bord droit du secteur p par :

$$\begin{cases} F(\rho_{p+1};\ \rho = \rho_{p+1}^g) = \sum_{k'\Omega'} U_{k\Omega,k'\Omega'}(\rho_{p+1};\ \rho_p) F(\rho_p;\rho = \rho_p^d) \\ F'(\rho_{p+1};\ \rho = \rho_{p+1}^g) = \sum_{k'\Omega'} U_{k\Omega,k'\Omega'}(\rho_{p+1};\ \rho_p) F'(\rho_p;\rho = \rho_p^d) \end{cases}$$

A partir de ces relations et (*) on obtient :

$$Z(\rho_{p+1};\ \rho = \rho_{p+1}^{g}) = U(\rho_{p+1};\ \rho_p)Z(\rho_p;\ \rho = \rho_p^{d})U^{-1}(\rho_{p+1};\ \rho_p)$$

La matrice U n'étant pas unitaire, cela entraine que si $Z(\rho_p;\ \rho = \rho_p^{d})$ est symétrique $Z(\rho_{p+1};\ \rho = \rho_{p+1}^{g})$ ne l'est plus. Si l'on veut préserver la symétrie de Z, tout au moins pour les états accessibles (canaux ouverts), il faudra prendre en compte suffisamment de canaux fermés dans le développement en ondes partielles. On peut ainsi remplacer dans l'expression précédente $U^{-1}(\rho_{p+1};\ \rho_p)$ par $U^{t}(\rho_{p+1};\ \rho_p)$.
Ceci est répété jusqu'au dernier secteur, centré en ρ_m où la région asymptotique est atteinte.

4.8 Analyse asymptotique, matrice de diffusion <u>S</u>

La fonction d'onde du système aura la forme d'une onde stationnaire de diffusion pour un grand rayon hypersphérique. En effet, pour chaque arrangement λ du système triatomique, le Hamiltonien s'écrit de manière séparable puisque l'évolution du fragment atomique et celle du fragment diatomique sont découplées. Ces solutions s'expriment donc comme combinaison linéaire des fonctions d'onde suivantes :

→ onde plane pour l'évolution suivant $\vec{\bar{R}}_\lambda$ associé à un état rovibrationnel de la diatomique :

$$e^{i\vec{k}_{\lambda vj}\vec{R}_\lambda}\varphi_{\lambda vjm_j}(\vec{\bar{r}}_\lambda)$$

→ onde sphérique sortante ou entrante pour l'évolution suivant $\vec{\bar{R}}_\lambda$ associé à un état rovibrationnel de la diatomique :

$$\frac{1}{\bar{R}_\lambda}e^{\pm i\vec{k}_{\lambda vj}\vec{R}_\lambda}\varphi_{\lambda vjm_j}(\vec{\bar{r}}_\lambda)$$

La conservation de l'énergie implique que :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{k}_{\lambda vj}^{2} + \varepsilon_{\lambda vj} = E$$

et chaque état rovibrationnel de la molécule diatomique de l'arrangement λ peut s'écrire :

$$\varphi_{\lambda vjm_j}(\vec{\bar{r}}_\lambda) = \frac{1}{\bar{r}_\lambda}\chi_{\lambda vj}(\vec{\bar{r}}_\lambda)Y_{jm_j}(\hat{r}_\lambda)$$

où les $Y_{jm_j}(\hat{r}_\lambda)$ sont les harmoniques sphériques associées au moment cinétique rotationnel de la diatomique, qui prennent en compte la dépendance angulaire. Les $\chi_{\lambda vj}(\vec{\bar{r}}_\lambda)$ concernent la

dépendance radiale de ces états propres.

L'onde stationnaire de diffusion a donc une forme asymptotique :

$$\psi^{(+)}_{\vec{k}_{\lambda vj}\lambda_{vjm_j}} \approx e^{i\vec{k}_{\lambda vj}\vec{R}_\lambda}\varphi_{\lambda vjm_j}(\vec{\bar{r}}_\lambda)$$
$$+\sum_{\lambda' v' j' m'_j} \frac{e^{ik_{\lambda' v' j'}\bar{R}_{\lambda'}}}{\bar{R}_{\lambda'}} f^{+}_{\lambda vjm_j\to\lambda' v' j' m'_j}(\vec{k}_{\lambda vj};\ \hat{R}_{\lambda'})\,\varphi_{\lambda' v' j' m'_j}(\vec{\bar{r}}_{\lambda'})$$

Le but est de déterminer f^+ l'amplitude de diffusion par un développement en ondes partielles de la fonction stationnaire de diffusion puisque la fonction d'onde du système a ce comportement asymptotique.

Les coordonnées internes θ et ϕ_λ utilisées dans la zone du complexe triatomique ne sont plus adaptées à la description du système puisque la notion d'arrangement y est absente.

De plus le rayon hypersphérique ρ , coordonnée de propagation, ne coïncide avec $\bar{R}_\lambda$ qu'à l'infini. Le passage des coordonnées $(\rho, \theta, \phi_\lambda, \widehat{\omega}_E)$ aux coordonnées $\left(\vec{\bar{R}}_\lambda, \vec{\bar{r}}_\lambda\right)$ se fait en deux étapes. La première consiste à remplacer les coordonnées (θ, ϕ_λ), la seconde à remplacer ρ par $\bar{R}_\lambda$.

Pour donner une description adaptée de cette région intermédiaire entre la zone du complexe et les voies d'entrée ou de sortie du système, la Hamiltonien est à présent exprimé à l'aide des coordonnées hypersphériques internes de Fock $(\omega_\lambda, \eta_\lambda)$ définies par l'angle de corrélation hyperadiale $\omega_\lambda = Arctg\left(\bar{r}_\lambda / \bar{R}_\lambda\right) \in [0, 2\pi]$ et par l'angle de pliage $\eta_\lambda = arccos\left(\vec{\bar{R}}_\lambda . \vec{\bar{r}}_\lambda\right)$

[55,56]. Le passage entre les coordonnées internes (θ, ϕ_A) et $(\omega_\lambda, \eta_\lambda)$ peut se faire par l'intermédiaire des coordonnées de Jacobi pondérées. On peut également se placer dans un repère orthonormé et considérer les grandeurs suivantes :

$$X_\alpha = \frac{\vec{\bar{R}}_\alpha^2 - \vec{\bar{r}}_\alpha^2}{\rho} \quad \text{et} \quad Y_\alpha = \frac{2\vec{\bar{R}}_\alpha \vec{\bar{r}}_\alpha}{\rho} \quad \text{et} \quad Z = \frac{2\bar{R}_\alpha \bar{r}_\alpha \sin\eta_\alpha}{\rho}$$

On remarque que Z est indépendant de l'arrangement puisque l'on peut écrire $Z = \frac{4S}{\rho}$ où S est la surface du triangle ABC et d'autre part que ${X_\alpha}^2 + {Y_\alpha}^2 + Z^2 = \rho^2$. On peut exprimer $\left(\vec{\bar{R}}_\alpha, \vec{\bar{r}}_\alpha\right)$ à l'aide des coordonnées internes de Fock $(\omega_\alpha, \eta_\alpha)$ ou avec les coordonnées

internes (θ, ϕ_A). On obtient donc pour $(\mathrm{X}_\alpha, \Upsilon_\alpha, \mathrm{Z})$:

$$\begin{cases} \Upsilon_\alpha = \rho \sin 2\omega_\alpha \cos \eta_\alpha \\ Z = \rho \sin 2\omega_\alpha \sin \eta_\alpha \\ \mathrm{X}_\alpha = \rho \cos 2\omega_\alpha \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \mathrm{X}_\alpha = \rho \cos\theta \cos 2\phi_\alpha = \rho \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \cos 2\phi_\alpha \\ \Upsilon_\alpha = \rho \cos\theta \sin 2\phi_\alpha = \rho \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \sin 2\phi_\alpha \\ Z = \rho \sin\theta = \rho \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \end{cases}$$

Ainsi un point de l'espace réel a pour coordonnées sphériques $(\rho, 2\omega_\alpha, \eta_\alpha)$ dans le repère $(\Upsilon_\alpha, \mathrm{X}_\alpha, \mathrm{Z})$ et $\left(\rho, \frac{\pi}{2} - \theta, 2\phi_\alpha\right)$ dans le repère $(\mathrm{X}_\alpha, \Upsilon_\alpha, \mathrm{Z})$. Ce point est en fait associé à une unique configuration du système triatomique ABC, c'est-à-dire un triangle d'une taille et d'une forme données. Cette propriété permet de donner une représentation des surfaces d'énergie potentielle particulièrement adaptée aux collisions réactives [68, 69, 57].

Ceci étant précisé, l'opérateur $H^{(0)}$ a pour expression dans le système de coordonnées internes de Fock $(\omega_\lambda, \eta_\lambda)$:

$$H^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2}\left[-\frac{1}{\sin^2 2\omega_\lambda}\frac{\partial}{\partial\omega_\lambda}\sin^2 2\omega_\lambda \frac{\partial}{\partial\omega_\lambda} + \frac{4}{\sin^2 2\omega_\lambda}\left(-\frac{1}{\sin\eta_\lambda}\frac{\partial}{\partial\eta_\lambda}\sin\eta_\lambda\frac{\partial}{\partial\eta_\lambda} + \frac{J_z^2}{\sin^2\eta_\lambda}\right)\right] + V(\rho, \omega_\lambda, \eta_\lambda)$$

Pour $\rho \geq \rho_m$ le terme d'énergie potentielle $V(\rho, \omega_\lambda, \eta_\lambda)$ est en fait indépendant de l'angle de pliage η_λ. Les $\varphi_k^{\varepsilon_I \sigma \Omega}$ peuvent donc être développées de manière séparable sur une base de fonctions ro-vibrationnelles vj dépendant de chaque arrangement λ tel que :

$$\varphi_k^{\varepsilon_I \sigma \Omega}(\rho_{n_s};\ \omega_\lambda, \eta_\lambda) = \chi_{\lambda v j}(\rho_{n_s};\ \omega_\lambda) P_j^\Omega(\cos\eta_\lambda) c_{\lambda j}^{\varepsilon_I \sigma}$$

Les P_j^Ω sont les polynômes de Legendre associés. Ils prennent en compte les états de rotation du fragment diatomique. Le coefficient $c_{\lambda j}^{\varepsilon_I \sigma}$ est donné dans l'annexe B. Les fonctions de vibration $\chi_{\lambda v j}$ sont solutions de l'équation :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2}\left(-\frac{1}{\sin^2 2\omega_\lambda}\frac{d}{\partial\omega_\lambda}\sin^2 2\omega_\lambda \frac{d}{\partial\omega_\lambda} + \frac{4j(j+1)}{\sin^2 2\omega_\lambda}\right) + V(\rho, \omega_\lambda)\right]\chi_{\lambda v j}(\rho_{n_s};\ \omega_\lambda) = \varepsilon_{\lambda v j}(\rho)\chi_{\lambda v j}(\rho_{n_s};\ \omega_\lambda)$$

Ceci permet de déterminer les nombres quantiques v et j pour chaque fragment. L'utilisation des coordonnées internes de Fock permet de minimiser le nombre d'états nécessaires à la

description de la fonction d'onde.

Il faut ensuite réorienter l'axe de moindre inertie $\bar{z}$ suivant l'axe défini par le vecteur $\overrightarrow{\bar{R}_\lambda}$. Cela est réaliser en projetant la forme asymptotique de l'onde partielle sur la base du dernier secteur, ce qui permet de définir les fonctions $F_{\lambda v j l}^{J\varepsilon_I\sigma}(\bar{R}_\lambda)$ et les dérivées $\left(F_{\lambda v j l}^{J\varepsilon_I\sigma}(\bar{R}_\lambda)\right)'$.

A présent l'évolution de chaque arrangement λ se fait indépendamment des deux autres. Chaque onde partielle $\psi^{JM\varepsilon_I\sigma}$ s'écrit donc :

$$\psi^{JM\varepsilon_I\sigma}(\rho,\theta,\phi_A,\hat{\omega}_E) = \sum_{\lambda v j l} \frac{1}{\bar{R}_\lambda} \phi_{\lambda v j l}^{JM}\left(\vec{\bar{r}}_\lambda\, \vec{\bar{R}}_\lambda\right) F_{\lambda v j l}^{J\varepsilon_I\sigma}(\bar{R}_\lambda)$$

Pour obtenir la matrice de diffusion S afin de calculer les sections efficaces intégrales et différentielles et les autres observables, on suit des procédures semblables à celles indiquées dans les paragraphes (2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5).

5. Méthode J-shifting

L'étude d'une telle réaction chimique par une méthode quantique passe par la prise en compte d'un grand nombre de moments angulaires totaux J (ondes partielles) pour calculer les sections efficaces intégrales, les constantes de vitesse, les sections efficaces différentielles…. Celle-ci reste aujourd'hui une tâche très difficile à mener, voire impossible pour les réactions impliquant plus de trois atomes ou celles avec trois atomes dont au moins deux lourds, à cause notamment des temps de calcul prohibitifs. Il faut appeler alors à des approximations dans le traitement de la dynamique des noyaux. L'approximation J-shifting est l'une d'elles. Cette approximation permet d'évaluer les sections efficaces et les constantes de vitesse, à partir de résultats quantiques exacts trouvés pour un moment angulaire total nul (J=0) [70, 71].

Si $P^J(E)$ est la probabilité de réaction à un moment angulaire total J, la méthode J-shifting standard consiste à écrire :

$$P^J(E) = P^{J=0}\big(E - BJ(J+1)\big)$$

$P^{J=0}$ est la probabilité de réaction à J=0 ; la constante B est la constante rotationnelle du complexe moléculaire correspondant à un état de transition donné. Dans cette méthode, tout repose sur le choix de cette constante. Une variante de la méthode standard consiste à remplacer le terme $B\,J\,(J+1)$ par le terme $\hbar\, J(J+1)/2\mu_R R^2$ avec R distance entre l'atome

A et le centre de masse de la molécule BC dans le cas d'une réaction A + BC et μ_R masse réduite correspondante. Cette variante a été utilisée par exemple sur le système O + OH et elle donne des résultats plutôt encourageants comme on peut le constater sur la figure 1. Celle-ci présente une comparaison entre les probabilités de réaction obtenues avec une méthode quantique dépendante du temps à un moment angulaire total J=30 [72] et celles issues de la méthode J-shifting.

Miguel Gonzalez et al. [73] ont proposé une autre variante pour estimer les probabilités de réaction pour J >0 :

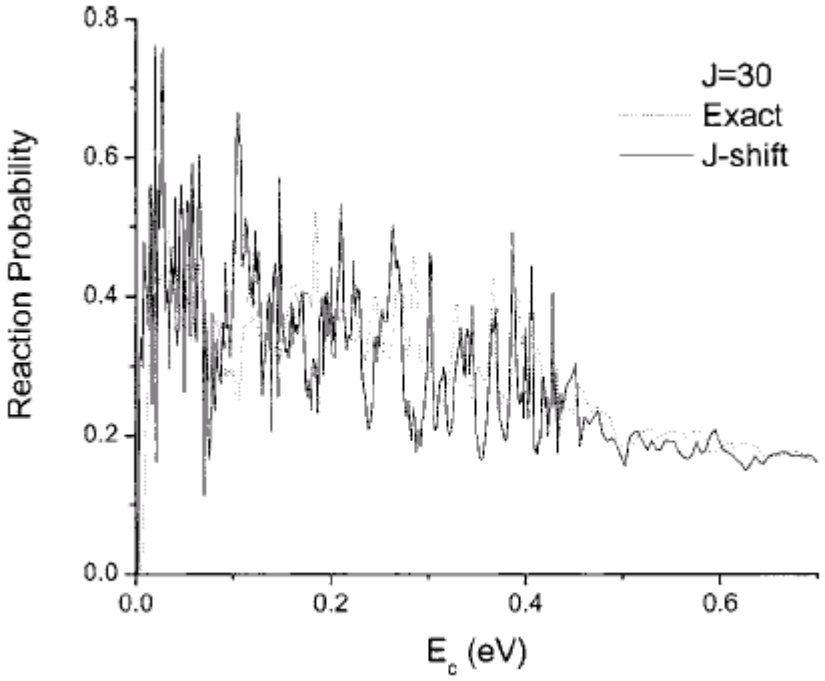


Fig 2.7 Comparaison entre les probabilités de réaction à J=30 obtenues par une méthode quantique dépendante du temps et une méthode J-shifting.

$$P_{vjK}^{J}(E_{col}) = P_{vj0}^{0}\left(E_{col} - E_{jK}^{J}\right)$$

Avec l'énergie E_{jK}^{J} (énergie « shift ») qui vaut :

$$E_{jK}^{J} = max_R V_{jK}^{J}(R) - max_R V_{j0}^{0}(R)$$

où

$$V_{jK}^{J}(R) = min_{r,\gamma}\, V(R,r,\gamma) + \frac{[J(J+1) + j(j+1) - 2K^2]}{2\mu_R R^2}$$

$V(R,r,\gamma)$ est le potentiel en fonction des coordonnées de Jacobi, K est la projection du vecteur J sur R, μ_R est la masse réduite associé à R. Le premier terme de cette équation indique qu'on minimise le potentiel d'interaction par rapport à r et γ.

Zhang et Zhang [74] ont développé une autre méthode qui améliore nettement la méthode J-shifting standard ou ses variantes dans le but de calculer des constantes de vitesse de manière approchée et rapide, mais plus précise. Cette méthode est appelée « Uniform J-shifting ». Dans cette méthode, on est cependant obligé de calculer des probabilités de réaction pour certaines valeurs de J non nulles (J > 0), ce qui n'est pas toujours possible. Bien sûr, plus on a de probabilités de réaction à J non nul, plus on aura des résultats précis pour la constante de vitesse.

La constante de vitesse exacte est donnée par la formule suivante :

$$r_{\text{exac}}(T) = \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} \sum_J (2J+1) \int_0^\infty P^J(E) e^{-E/kT} dE, \qquad (1)$$

Dans le cas où on utilise la méthode J-shifting standard on aura :

$$\begin{aligned} r_s(T) &\approx \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} \sum_J (2J+1) \\ &\quad \times \int_0^\infty P^0(E - BJ(J+1)) e^{-E/kT} dE \\ &= \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} Q^0(T) \sum_J (2J+1) e^{-BJ(J+1)/kT}. \end{aligned} \qquad (2)$$

Avec k constante de Boltzmann, T température, Q^0 la fonction de partition définie par :

$$Q^0 = \int P^0(E) e^{-E/kT} dE. \tag{3}$$

Si $\frac{B}{kT}$ est petit, ce qui est souvent le cas, la somme sur J dans (2) peu être remplacée par une intégrale. En identifiant J (J+1) à x, on obtient :

$$\sum_J (2J+1) e^{-BJ(J+1)/kT} \approx \int_0^\infty e^{-Bx/kT} dx = \frac{kT}{B}. \tag{4}$$

La constante de vitesse dans le cas d'une méthode J-shifting standard s'écrit finalement :

$$r_s(T) \approx \sqrt{\frac{2\pi}{\mu^3 kT}} \frac{Q^0(T)}{B}. \tag{5}$$

Dans cette expression, on voit que la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la constante de rotation B. Dans cette formule, B est une constante indépendante de la température, or B peut ne pas être adaptée à tout le domaine de température considéré. La stratégie de la méthode « Uniform J-shifting » est d'optimiser la constante B pour chaque température. On aura donc cette fois ci B(T) au lieu de B [74] :

$$B(T) = \frac{kT}{J(J+1)} \ln\left(\frac{Q^0}{Q^J}\right), \tag{6}$$

Q^0 est donnée par l'équation (3), et Q^J est définie similairement par :

$$Q^J = \int P^J(E) e^{-E/kT} dE. \tag{7}$$

La constante de vitesse s'écrira alors :

$$r_u(T) = \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} Q^0(T) \sum_J (2J+1) e^{-B(T)J(J+1)/kT}, \tag{8}$$

En pratique bien sûr, il faut calculer les probabilités de réaction pour un petit nombre de J. Dans le cas où l'on calcule les probabilités de réaction pour trois J : J_1, J_2 et J_3 (figure 2), la

constante B(T) dans (6) devient :

$$B_i(T) = \frac{kT}{J_{i+1}(J_{i+1}+1) - J_i(J_i+1)} \ln\left(\frac{Q^{J_i}}{Q^{J_{i+1}}}\right) \quad (i = 1,2). \tag{9}$$

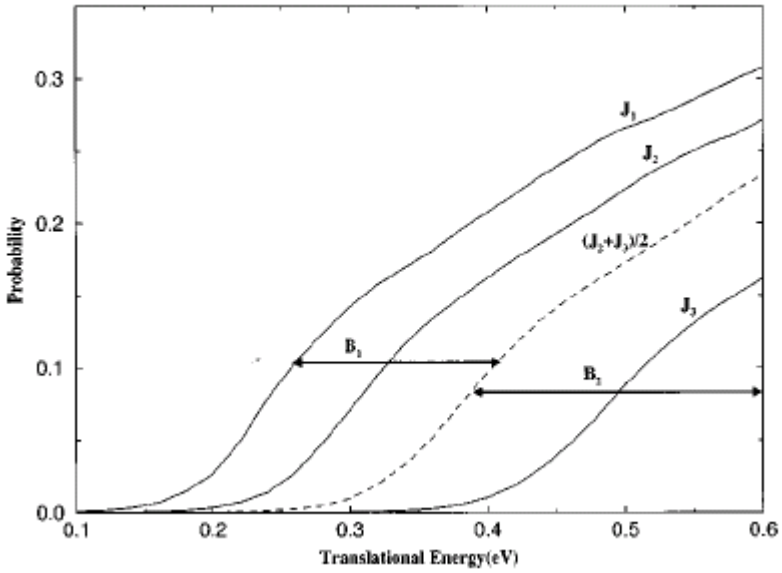


Fig.2.8 Probabilités de réaction pour J_1, J_2 et J_3; B_1 est dans le domaine $[J_1, (J_2 + J_3)/2]$ et B_2 dans le domaine $[(J_2 + J_3)/2, \infty]$.

Cette méthode a été appliquée avec succès à plusieurs systèmes. Elle donne souvent des résultats satisfaisants, mais elle nécessite de connaître la probabilité de réaction pour des J non nuls.

6. Théories de capture

Dans le cas de collisions inélastiques ou réactives se produisant à très basse température, l'influence des forces à longue portée devient très importante. Avant d'exposer la théorie de capture adiabatique, il est nécessaire de s'intéresser aux diverses interactions à longue-portée pouvant exister entre deux entités chimiques.

6.1 Les interactions à longue portée

Le potentiel à longue portée peut avoir plusieurs origines :

- Electrostatique : Interaction entre différents moment multipolaires des molécules

impliquées dans la réaction : La charge (C), le moment dipolaire μ, et le moment quadripolaire (Q), etc. Pour décrire ces interactions, il est judicieux de faire un schéma descriptif des différents paramètres géométriques du système moléculaire considéré (voir Figure 2.9).

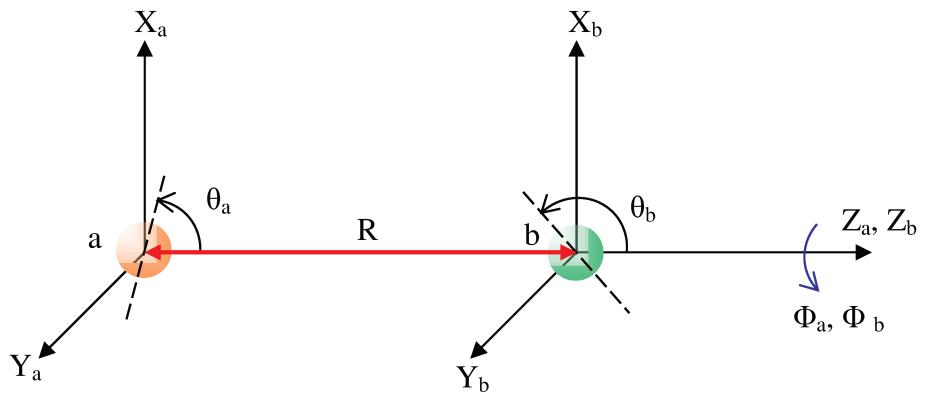


Figure 2.9 Paramètres géométriques décrivant l'interaction électrostatique entre deux molécules a et b, distantes de R

Par application de la loi de Coulomb à la distribution de charges des molécules, on obtient les résultats suivants pour les principaux types de potentiel [75].

$$V_{C,C} = +\frac{C_a C_b}{R}$$

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

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

$$V_{\mu,\mu} = -\frac{\mu_a \mu_b}{R^3}\left(2\cos\theta_a\cos\theta_b - \sin\theta_a\sin\theta_b\cos\left(\Phi_a - \Phi_b\right)\right)$$

$$V_{\mu,Q} = +\frac{3\mu_a Q_b}{4R^4}\left(\cos\theta_a\left(3\cos^2\theta_b - 1\right) - 2\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\theta_b\cos\left(\Phi_a - \Phi_b\right)\right)$$

$$V_{Q,Q} = +\frac{3Q_a Q_b}{16R^5}\begin{pmatrix} 1 - 5\cos\theta_a - 5\cos^2\theta_b - 15\cos\theta^2{}_a\cos^2\theta_b \\ +2\left[\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\left(\Phi_a - \Phi_b\right) - 4\cos\theta_a\cos\theta_b\right]^2 \end{pmatrix}$$

- Induction : L'interaction entre une particule chargée a et un atome neutre b de

polarisabilité α_b, situé a une distance R de a est caractérisée par la création d'un moment dipolaire induit dans l'atome neutre b. Le potentiel d'interaction charge dipôle induit est donné par [75].

$$V_{C,\mu_{ind}} = -\frac{C\alpha_b}{2R^4}$$

De même pour une interaction dipôle dipôle-induit, le potentiel s'écrit [75]:

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

En moyennant sur les variables angulaires on obtient la formule usuelle [75] :

$$V_{\mu,\mu_{ind}} = -\frac{\mu_a^2\alpha_b}{2R^6}$$

- Dispersion : Le dipôle instantané d'un atome crée un champ en $\frac{1}{R^3}$ sur un autre atome, ce qui induit un dipôle en $\frac{1}{R^3}$ qui interagit avec le premier atome, d'où un potentiel en $\frac{1}{R^6}$. London a donné une formule approché pour cette énergie :

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

où I_a et I_b sont les potentiels d'ionisations respectifs de a et b et $\alpha_a\alpha_b$ les polarisabilités des deux molécules.

6.2 Théorie de Langevin

On se place dans le cadre de la mécanique classique pour la diffusion par un potentiel central

$U(R) = -\frac{C}{R^n}$ où C est une constante positive et n un entier (6 pour les forces de van der Waals, …). Le mouvement radial de l'atome est régi par le potentiel effectif [82]:

$$U_{eff}(R) = -\frac{\vec{l}}{2\mu R^2} - \frac{C}{R^n}$$

Où $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ avec $l = \mu v b$ (b : paramètre d'impact) conservé lors de la collision. Pourvu que n soit supérieur à 2, $U_{eff}(R)$ croît pour $R < R_{max}$ et décroît pour $R > R_{max}$.

La position du maximum est obtenue pour :

$$\left(\frac{dU_{eff}}{dR}\right)_{R=R_{max}} = 0$$

Ce qui donne, en posant $\frac{\vec{l}^2}{2\mu} = \frac{1}{2}\mu v^2 b^2 = Eb^2$

$$-\frac{2Eb^2}{R_{max}^3} + \frac{nc}{R_{max}^{n+1}} = 0$$

Soit : $$R_{max} = \left(\frac{nc}{2Eb^2}\right)^{\frac{1}{n-2}}$$

La valeur du maximum $U_{max} = U_{eff}(R_{max})$ est :

$$U_{max} = \frac{Eb^2}{R_{max}^2} - \frac{c}{R_{max}^n} = \frac{(n-2)c}{2R_{max}^n}$$

Soit : $$U_{max} = \frac{(n-2)c}{2}\left(\frac{2Eb^2}{nc}\right)^{\frac{n}{n-2}}$$

Si $E < U_{max}$, la particule n'a pas assez d'énergie pour vaincre les forces centrifuges, donc la réaction ne peut pas se produire. Si $> U_{max}$, dans ce cas le modèle suppose que la probabilité de réaction est égale à 1. On cherche maintenant le paramètre d'impact maximum pour lequel $E = U_{max}$:

$$U_{max} = E = \frac{(n-2)C}{2}\left(\frac{2Eb_{max}^2}{nC}\right)^{\frac{n}{n-2}}$$

Et :

$$b_{max} = \sqrt{\frac{n}{n-2}\left[\left(\frac{n-2}{2}\right)\frac{C}{E}\right]^{\frac{n}{2}}}$$

La Figure 2.10 présente trois cas possible pour la forme du potentiel U_{eff} en fonction de la valeur du paramètre d'impact b et de la valeur de l'énergie de collision E [76].

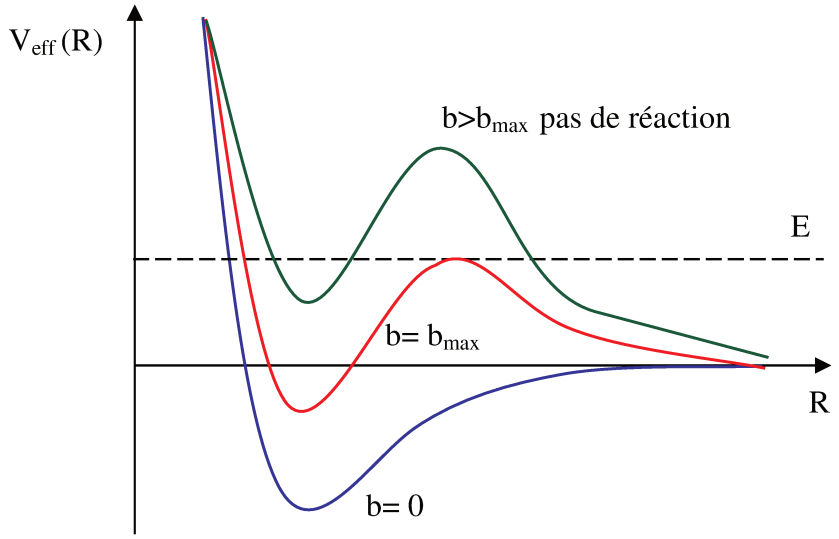


Figure 2.10 Potentiel effectif pour différents paramètres d'impact

La section efficace $\sigma(E)$ de la réaction est définie par :

$$\sigma(E) = 2\pi \int_0^{b_{max}} b\, db = \pi b_{max}^2 = \pi \frac{n}{n-2}\left[\left(\frac{n-2}{2}\right)\frac{C}{E}\right]^{\frac{n}{2}}$$

La constante de vitesse $k = \langle \sigma v \rangle_T$ s'obtient en intégrant sur la vitesse (reliée à l'énergie de collision E) et en supposant une distribution en vitesse de Maxwell-Boltzmann :

$$k(T) = 2\sqrt{\frac{2\pi}{\mu}}\, \Gamma\left(\frac{n-2}{2}\right)\left[\frac{(n-2)C}{2}\right]^{\frac{2}{n}} (k_B T)^{\frac{1}{2}-\frac{2}{n}}$$

où $\Gamma(z)$ est la fonction d'Euler.

Cette expression de la constante de vitesse montre une dépendance en température de la forme $T^{\frac{1}{2}-\frac{2}{n}}$. Si $n > 4$, k(T) croît avec la température, et si $n < 4$, k(T) décroît avec la température. On remarque que pour n=4, il n'y a plus de dépendance en température.

6.3 Théorie de la capture adiabatique

Le défaut le plus grave de la théorie de Langevin est évidemment dû au fait qu'elle ne tient pas compte de l'orientation η de la diatomique. Il est possible de tenir compte de cette orientation à l'aide d'approximations sur les équations couplées en négligeant certains termes dynamiques mais en gardant la forme asymptotique correcte du potentiel (dépendante de l'orientation) afin d'obtenir au final des sections efficaces et constantes de vitesse sans trop d'effort numérique [77, 78, 79, 80, 81]. On utilise l'approximation adiabatique c'est-à-dire que l'on va négliger les transitions entre niveaux d'énergie de la diatomique. On fait en plus l'approximation de découplage rotationnel. L'expression de l'hamiltonien est donc la suivante :

$$H = -\frac{1}{2\mu R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + h_0(\vec{r}) + U(R,r,\eta)$$

On résout dans un premier temps l'équation :

$$[h_0(\vec{r}) + U(R,r,\eta)]\phi_{vj\Omega}(\vec{r},R) = \varepsilon_{vj}^{\Omega}(R)\phi_{vj\Omega}$$

Les énergies $\varepsilon_{vj}^{\Omega}(R)$ sont les énergies rotationnelles adiabatiques. L'influence du potentiel y est incorporée automatiquement. On écrit ensuite l'onde partielle Ψ^{JM} sous la forme :

$$\Psi^{JM} = \Phi_{vj\Omega}^{JM}(\vec{r},\hat{R})\frac{1}{R}F_{vj}^{J\Omega}(R)$$

où $$\Phi_{vj\Omega}^{JM}(\vec{r},\hat{R}) = \left[\frac{2J+1}{4\pi}\right]^{\frac{1}{2}} D_{M\Omega}^{J*}(\varphi,\theta,0)\Phi_{vj\Omega}(\vec{r},R) \qquad (1)$$

On remarque qu'il y a un seul terme dans (1) au lieu d'une somme sur $vj\Omega$, ce qui provient de l'approximation de découplage rotationnel (pas de transitions $\Omega \rightarrow \Omega'$) et de l'approximation adiabatique (pas de transitions $vj \rightarrow v'j'$).

Les fonctions radiales $F_{vj}^{J\Omega}(R)$ sont solutions de l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \varepsilon_{vj}^{\Omega}(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} - E\right]F_{vj}^{J\Omega}(R) = 0$$

qui fait intervenir le potentiel effectif:

$$U_{eff}(R) = \varepsilon_{vj}^{\Omega}(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2}$$

Pour une certaine valeur J_{max}, le maximum de $U_{eff}(R)$ est égale à E. J_{max} dépend de E, v, j, Ω.

Si $J < J_{max}(E, v, j, \Omega)$, $F_{vj}^{J\Omega}(R)$ pourra avoir une amplitude importante à $R < R_{max}$ et la réaction aura lieu. Pour $J > J_{max}(E, v, j, \Omega)$, la réaction ne pourra pas avoir lieu.

La section efficace de réaction totale s'écrit :

$$\sigma_{vj(E)} = \frac{\pi}{(2j+1)k_{vj}^2} \sum_{J\Omega} (2J+1) P_{vj}^{J\Omega}(E)$$

avec $$P_{vj}^{J\Omega}(E) = \sum_{v'j'\Omega'} \left| T_{vj\Omega v'j'\Omega'}^{J}(E) \right|^2$$

On pose alors $P_{vj}^{J\Omega}(E) = 1 \; si \; J < J_{max}(E, v, j, \Omega)$

$0 \; si \; J > J_{max}(E, v, j, \Omega)$

Et l'expression de $\sigma_{vj(E)}$ se simplifie en :

$$\sigma_{vj(E)} = \frac{\pi}{(2j+1)k_{vj}^2} \sum_{\Omega=-j}^{j} [J_{max}(E, v, j, \Omega) + 1]^2$$

Cette théorie permet d'obtenir la dépendance en fonction de l'état initial vj, ce qui n'est pas le cas dans la théorie de Langevin. Par exemple, les figures suivantes montrent les énergies adiabatiques $\varepsilon_{vj}^{\Omega}(R)$ pour le système C^+ + HCl [83] et la dépendance en j de la constante de vitesse pour la réaction $N^+ + NH_3$ [83] :

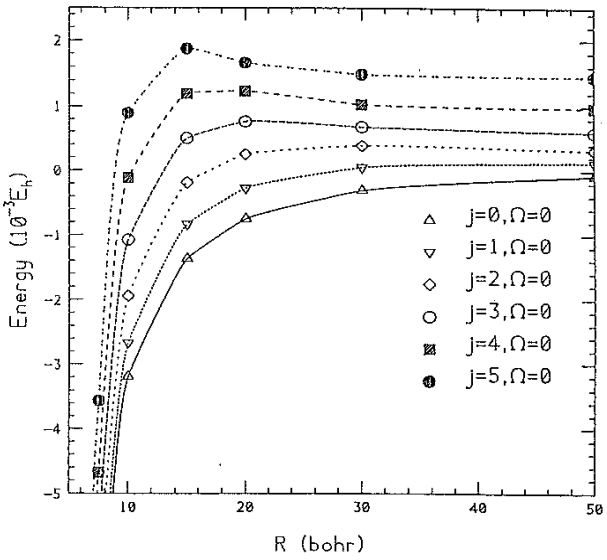


Figure 2.11 Courbes de potentiel adiabatiques rotationnelles pour la réaction $C^+ + HCl \rightarrow CCl^+ + H$, avec J=0.

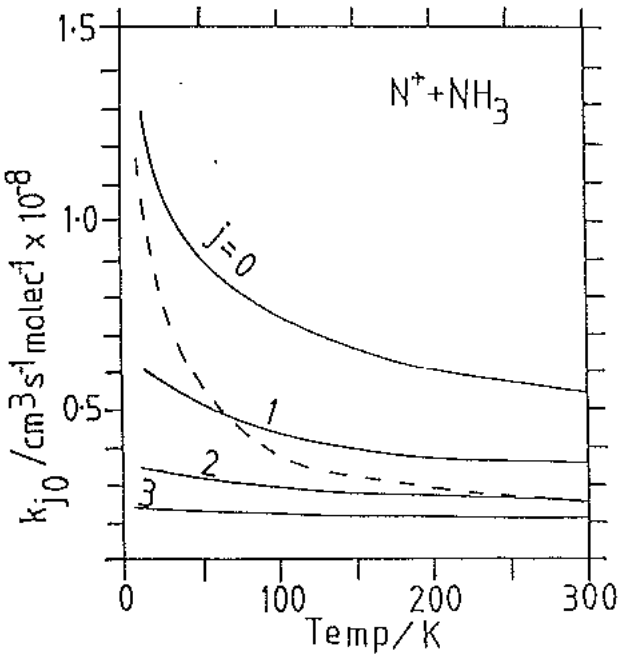


Figure 2.12 Constantes de vitesse spécifique (rotationnelle), k_j, pour la réaction ion-dipôle $N^+ + NH_3$. La ligne en pointillé représente la constante de vitesse k(T) moyennée en j.

Références

[19] R. T. Pack, G. A. Parker, J. Chem. Phys. 109, (1989) 3511.

[20] D. Troya, J. Millan, I. Banos, and M. Gonzalez, J. Chem. Phys. 117, (2002) 5730

[21] J. –M.Launay, M. Le Dourneuf, Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross section for the reaction H+H → H+H_2, Chem.Phys.Lett. 163 178 (1989).

[22] P. Honvault , J. –M. Launay, Effet of spin-orbit corrections on the F+D_2 → DF+D reaction, Chem.Phys.Lett 303 657 (1999).

[23] B. Martinez-Haya, F.J. Aoiz, L. Banares, P. Honvault, J. –M.Launay, Quantum mechanical and quasiclassical trajectory study of state – to- state differential cross sections for the F+D_2 → DF+D reaction in the center-of-mass and laboratory frames, Phys. Chem. Phys. 1, 3415 (1999).

[24] J. –M.Launay, M. Le Dourneuf, Quantum mechanical calculation of integral cross sections for the reaction F+ H_2 $(v = 0, j = 0)$ → FH $(v' = 2,3, j')$ +H by the hyperspherical method, Chem. Phys. Lett. 169 473 (1990).

[25] J. –M.Launay, S. B. Padkjaer, Quantum dynamical study of Cl +H_2→ HCl +H reaction, Chem.Phys. Lett. 181 95 (1991).

[26] S. E. Branchett, S. B. Padkjaer, J. –M.Launay, Quantum dynamical study of H + HCl H_2+Cl reaction, Chem. Phys. Lett. 208 523 (1993).

[27] B. Lepetit, J. –M.Launay, Quantum mechanical study of the reaction He + H_2→ HHe+ H with hyperspspherical coordinates, J. Chem. Phys. 95 6159 (1991).

[28] G. Quémener, Etude quantique de collisions moléculaire à ultra-basse énergie: application aux alcalins et alcalino-terreux, thèse de l'université de Rennes 1 (2006).

[29] G. Quémener, P. Honvault , J. –M. Launay, P.Soldan, D. E. Potter, J. M. Hutson. Ultracold quantum dynamics : spin-polarized K+K_2 collisions with three identical bosons or fermions, Phys. Rev. A 71 032722 (2005).

[30] M. T. Cvitas, P.Soldan, J. M. Huston, P. Honvault , J. –M. Launay, Ultracold Li+Li_2 collisions: bosonic and fermionic cases, phys, Rev, let 94 033201 (2005).

[31] G. Quémener, P. Honvault , J. –M. Launay, Sensitivity of the dynamics of Na+Na_2 collisions on the three-body interaction at ultralow energies, Eur. Phys. J. D 30, 201 (2004).

[32] P.Soldan, M. T. Cvitas, J. M. Huston, P. Honvault , J. –M. Launay, Quantum dynamics of ultracold Na+Na_2 collisions, Phys. Rev. Lett. 89 153201 (2002).

[33] L. Banares, F. J. Aoiz, P. Honvault, J. –M. Launay, The dynamics of the $S(^1D)+H_2$ insertion reaction. A combined quantum mechanical and quasi-classical trajectory study, J. Phys. Chem. A 108, 1616 (2004).

[34] L. Banares, F. J. Aoiz, P. Honvault, Bussery-Honvault, J. –M. Launay, Quantum mechanical and quasi-classical trajectory study of the $C(^1D)+ H_2$ reaction dynamics, J. Chem. Phys. 118, 565, (2003).

[35] N. Balucani, G. Capozza, L. Cartechini, A. Bergeat, R. Bobbenkamp, p. Casavecchia, F. J. Aoiz, L. Banares, P. Honvault, Bussery-Honvault, J. –M. Launay, Dynamics of the insertion reaction $C(^1D)+ H_2$: A comparaison of crossed molecular beam experiments with quasi-classical

Trajectory and quantum mechanical scattering calculation Phys. Chem. Phys. 6, 4957 (2004).

[36] F. J. Aoiz, L. Banares, J. F. Castillo, M. Brouard, W. Denzer, C. Vallance, P. Honvault, J. –M. Launay, A. J. Dobbyn, P. J. Knowles, Insertion and abstraction pathways in the reaction $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH+H$ Phys. Rev. Lett. 86, 1729 (2001).

[37] P. Honvault, J.–M. Launay, A quantum-mechanical study of the dynamics of the $N(^2D)+H_2 \rightarrow NH+H$, J. Chem. Phys. 111, 6665 (1999).

[38] P. Honvault, J. –M. Launay, Quantum chaos in atom-diatom reactive collisions, Chem. Phys. Lett. 329, 233, (2000).

[39] F. H. –L. naga, X. Gimenez, J. M. Lucas, A. Aguilar, J. –M. Launay, Exact quantum D cross section for the $Ne+H_2^+ \rightarrow NeH^+ + H$ reaction by the hyperspherical method. Comparaison with approximate quantum mechanical and classical results, phys. Chem. Chem. Phys. 1 1125 (1999).

[40] F. H. –L. naga, X. Gimenez, J. M. Lucas, A. Aguilar, J. –M. Launay, Detailed energy dependences of cross section and rotationnal distributions $Ne+H2^+ \rightarrow NeH^+ + H$ reaction, J. Phys. Chem A 104 10227 (2000).

[41] J. –M.Launay,Computation of cross section for the atomic fluorine +hydrogen $(\nu = 0, j = 0) \rightarrow$ Hydrogen Fluoride (ν') + atomic hydrogen reaction by the hyperspherical method, Theor. Chem. Acta. 79 183 (1991).

[42] A. M. Arthurs, A. Dalgarno, The theory of scattering by a rigid rotator, Proc. R. Soc. Lond. A. 256 540 (1960).

[43] J. –M. Launay, Body-fixed formulation and rotational excitation: exact and centrifugal decoupling results for CO-He, J. Phys. B 9 1823 (1976).

[44] R. T. Pack, Space fixed vs body fixed axes in atome-diatomic molecule scattering sudden approximation, J. Chem. Phys. 60 633 (1974).

[45] P. McGuire, D. J. Kouri, Quantum mechanical close-coupling approach to molecular collisions j_z –conserving coupled state approximation, J. Chem. Phys. 60, 2488 (1974).

[46] L. M. Delves, Tertiary and general-order collisions (I), Nucl. Phys. 9, 391 (1959).

[47] L. M. Delves, Tertiary and general-order collisions (II), Nucl. Phys. 20, 275 (1960).

[48] F. T. Smith, Participation of vibration in exchange reaction, J. Chem. Phys. 31 1352 (1959).

[49] W. H. Miller, Coupled equations and the minimum principle for collisions of an atom and a diatomic molecule, including rearrangement, J. Chem. Phys 50 407 (1969).

[50] W.Kohn, Variational methods in nuclear collision problems, Phys. Rev. 71 1763 (1948).

[51] J. L. Jackson, A variational approach to nuclear reaction, Phys. Rev. 83 301 (1951).

[52] D. E. Manolopoulos, M. D'Mello, R. E. Wyatt, Quantum reactive scattering via log derivative version of the Kohn variational principle : general theory for biomolecular chemical reactions, J. Chem. Phys. 91 6096 (1989).

[53] D. E. Manolopoulos, M. D'Mello, R. E. Wyatt, Translation basis set contraction in variational reactive scattering, J. Chem. Phys. 93 403 (1990).

[54] V. Fock, On the Schrodinger equation of the helium atom (I), D. Kon. Nors. Vidensek. Selsk, Forth. 31 138 (1958).

[55] V. Fock, On the Schrodinger equation of the helium atom (II), D. Kon. Nors. Vidensek. Selsk, Forth. 31 145 (1958).

[56] R. C. Whitten, F. T. Smith, Symmetric representation for three body problems. I: Motion in space, J. Math. Phys. 9 1103 (1968).

[57] B. R. Johnson, On hyperspherical coordinates mapping the internal configurations of three body system, J. Chem. Phys. 73 5051 (1980).

[58] B. R. Johnson, The classical dynamics of three particules in hyperspherical coordinates, J. Chem. Phys. 79 1906 (1983).

[59] B. R. Johnson, the quantum dynamics of three particules in hyperspherical coordinates, J. Chem. Phys. 79 1916 (1983).

[60] R. T. Pack, G. A. Parker Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical coordinates: theory, J. Chem. Phys. 87 3888 (1987).

[61] B. Lepetit, J. –M. Launay, M. L. Dourneuf, quantum mechanical study of electronically non-adiabatic collinear reactions. I. Hyperspherical description of the electronuclear dynamics, Chem. Phys. 106 103 (1986).

[62] A. Messiah, Mécanique quantique, tome 2, éditeur Duunod, paris (1964).

[63] L. D. Thomas, M. H. Alexander, B. R. Johnson, W. A. Lester, J. C. Light, k. D. McLenithan, G. A. Parker, M. J. Redemon, T. G. Schmalz, D. Secrest, R. B. Walker, comparaison of numerical methods for solving the second order differential equations of molecular scattering theory, J. Comput. Phys. 41 407 (1981).

[64] B. R. Johnson, The multichannel log-derivative method for scattering calculations, J. comp.

Phys. 13 445 (1973).

[65] R. G. Gordon, New method for constructing wave functions for bound states and scattering, J. Chem. Phys. 151 14 (1969).

[66] J. C. Light, R. B. Walker, A R matrix approach for the solution of coupled equations for atom-molecule reactive scattering, J. Chem. Phys. 65 4272 (1976).

[67] D. E. Manolopoulos, An improved log derivative method for inelastic scattering, J. Chem. Phys. 85 6425 (1986).

[68] A. Kuppermann, A useful mapping of triatomic potential energy surfaces, Chem. Phys. Lett 32 374 (1975).

[69] V. Aquilanti, G. Grossi, A. Lagana, on hyperspherical mapping and harmonic expansions for potential energy surfaces. J. Chem. Phys. 76, 1587, (1982).

[70] K. Takayanagi, The Production of Rotational and Vibrational Transitions in Encounters between Molecules, AdV. At. Mol. Phys. 1, 149, (1965).

[71] J. M. Bowman, Reduced dimensionality theory of quantum reactive scattering, J. Phys. Chem. 1991, 95, 4960.

[72] S. Y. Lin, H. Guo, P. Honvault, C. Xu, D. Xie, Accurate quantum mechanical calculations of differential and integral cross sections and rate constant for the O+OH reaction using an ab-initio potential energy surface, J. Chem. Phys, 128, 014303 (2008).

[73] P. Gamallo, R. Sayos, M. Gonzalez, C. Petrongolo, P. Defazio, Quantum real wave-packet dynamics of the N +NO $\rightarrow$ N_2 + O reaction on the ground and first excited triplet potential energy surfaces: Rate constants, cross sections, and product distributions, J. Chem. Phys. 124,174303 (2006).

[74] D. H. Zhang, J. Z. H. Zhang, Uniform J-schifting approach for calculating reaction rate constant, J. Chem. Phys. 110 7622 (1999).

[75] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, ed. J. W. a. S. Inc. 1954.

[76] D. Clary, Theory of reactive collisions at low temperatures Rate coefficients in astrochemistry, ed. K. A. Publishers. 1998, Dordrecht/ Boston/ London: Millar T. J. and Williams D. A.

[77] D. C. Clary, Calculations of rate constants for ion-molecule reactions using a combined capture and centrifugal sudden approximation. Mol. Phys., 54(3) 605 1985.

[78] D. C. Clary, D. Smith, and N. G. Adams. Temperature dependence of rate coefficients for reactions of ions with dipolar molecules, Chem. Phys. Lett., 119 320 (1985).

[79] T. Stoeklin, C. E. Dateo, and D. C. Clary. Rate constant calculations on fast diatom-diatom reactions, Journal of the Chemical Society-Frarady Transactions, 87 1667 (1991).

[80] A. Beghin, T. Stoeklin, and J. C. Rayez. Rate constant calculations for atom-diatom reactions involving an open shell atom and a molecule in a Π electronic state: Application to the $C(^3P)+NO(X^2\Pi)$ reaction, Chem. Phys., 195 259 (1995).

[81] D. C. Clary, H. J. Werner, Quantum calculations on the rate constant for O+OH reaction, Chem. Phys. Lett 112 364 (1984).

[82] R. D. Levin, R. B. Bernstein, Molecular reaction dynamic and chemical reactivity, Oxford university press (1987).

[83] D. C. Clary, Fast chemical reactions: theory challenges experiment, Annu. Rev. Phys. Chem. 41 61 (1990).

Chapitre III.

Dynamique quantique de la réaction $O(^1D) + CH_4$

1. Introduction

Nous avons étudié la dynamique de la réaction $O\ (^1D) + CH_4$ en utilisant une méthode quantique indépendante du temps (en anglais Time Independent Quantum Mechanical, TIQM), avec une surface d'énergie potentielle (SEP) de l'état fondamental ($1\,^1A'$ en symétrie C_s) calculée de manière ab initio. Le groupement CH_3 est ici considéré comme un pseudo-atome. Outre la réaction avec l'eau, les réactions de l'atome d'oxygène dans son premier état électronique excité, $O(^1D)$ avec les hydrocarbures représentent une source importante des radicaux OH dans la stratosphère terrestre, qui sont impliqués dans le processus de dégradation de la couche d'ozone à travers un cycle catalytique OH/HO_2 [1-3]. Le radical hydroxyle OH malgré sa courte durée de vie est très réactif. Il transforme des espèces actives en espèces inactives et inversement. Il joue un rôle essentiel dans la physico-chimie de l'atmosphère terrestre pour des températures entre 150 et 300 K, mais aussi dans le milieu interstellaire (MIS) où il mène par réaction avec l'oxygène atomique à une source importante de l'oxygène moléculaire (10-150 K). Enfin, il participe à la combustion par son rôle intermédiaire de propagation pour des températures > 1000 K.

Comme le méthane, CH_4, est l'hydrocarbure le plus abondant dans la stratosphère et vue la forte réactivité de $O(^1D)$, la plupart des études de cet atome avec les hydrocarbures se sont concentrées sur la réaction $O\ (^1D) + CH_4$ en phase gazeuse. L'atome d'oxygène excité dans son premier état électronique peut être obtenu par photolyse de l'ozone O_3 à 266nm [19,21] ou à 248nm [20,22], ou par photolyse de N_2O à 193 nm [23-25]. Ces réactions d'hydrocarbures avec $O\ (^1D)$ se déroulent sans énergie d'activation, ce qui confirme l'absence d'une barrière de potentiel (incluant l'énergie vibrationnelle de point zéro ou zéro point energy, soit ZPE) dans la SEP le long du trajet d'énergie minimale [4-6]. Ceci est en contradiction avec ce qui se passe pour les réactions analogues avec l'atome d'oxygène dans son état fondamental électronique $O\ (^3P)$, qui se déroulent en présence d'une barrière énergétique et selon un mécanisme d'abstraction [7,8]. La réaction $O\ (^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3\ (X^2A_2'') + OH\ (X^2\ \Pi)$ est une réaction exothermique (exothermicité de 1.87 eV avec ZPE et 1.66 eV sans ZPE) [5,9] (voir figure 1). Elle a été largement étudiée en utilisant plusieurs techniques expérimentales [10-33] et approches théoriques [4-6,24, 34-37]. A la température ambiante, 90 (+10, -20)% des processus réactifs de $O\ (^1D) + CH_4\ (X^1A_1)$ conduisent à la formation de radicaux OH suivant la voie de sortie $CH_3\ (X^2A_2'') + OH\ (X^2\Pi)$ [10]. Ce pourcentage varie toutefois avec l'énergie de collision E_c. Par exemple, à 0.28 eV, le pourcentage est de 77 % [13]. Il y'a d'autres voies de sortie possibles qui correspondent à la

formation de l'atome H avec CH_2OH ou de CH_3O (H + CH_2OH, H + CH_3O) avec un pourcentage de formation plus petit que 18% [13].

La forte réactivité de O (^1D) + CH_4 (X^1A_1) repose sur le caractère attractif de la SEP le long du chemin qui contient le minimum absolu d'énergie potentielle, le méthanol CH_3OH, aussi bien que de l'absence de toute barrière énergétique et de la nature exothermique de tous les canaux de la réaction [4-6]. Le complexe intermédiaire CH_3OH peut être formé par l'insertion de O (^1D) dans l'une des liaisons C-H du méthane CH_4 [4, 6, 24, 36, 37]. Un point particulier et important à signaler est que les autres voies de sortie comme $CH_2O + H_2$, CH_2+ 2H, CH_2 + H_2O, nécessitent une énergie supérieure à celle de la voie de sortie principale CH_3 +OH, et présentent une barrière d'énergie.

Expérimentalement, l'importance relative des différentes voies de sortie a été mesurée par des techniques de faisceaux moléculaires croisés [10-13] qui ont permis aussi la détermination des sections efficaces différentielles et des distributions d'énergie de translation des produits. Ces quantités ont été également obtenues par des techniques de photon induit [14,15]. Plus récemment O (^1D) + CD_4 → OD+ CD_3 est une variante isotopique qui a aussi été étudiée expérimentalement par la technique des faisceaux croisés [16-18].

L'effet de l'énergie de collision pour O (^1D) + CH_4 (X^1A_1) sur les distributions d'état de vibration des produits OH a été mesuré par différentes techniques comme la fluorescence induite par laser (LIF) [19-25]. Les distributions des états rotationnels de OH pour un état vibrationnel fixé ont aussi été mesurées [19, 22-24].

Les taux de réaction de O (^1D) + CH_4 → produits ont été mesurés dans un intervalle de température de 200 K à 450 K. Les rapports de branchement à température ambiante sont disponibles pour OH + CH_3, CH_3O ou CH_2OH + H, HCHO + H_2 et O (^3P) + CH_4 [10, 26-33].

Plusieurs groupes ont rapporté des calculs de structure électronique de O (^1D) + CH_4 et ont fourni une SEP de l'état fondamental [4-6, 34, 35]. Les premiers calculs ab-initio étaient de type CCI/CASSCF ou MRCI /CASSCF [34,35] et ont permis de déterminer le chemin de réaction. Plus récemment, une étude avec l'approche CASPT2/CASSCF ou une autre avec la méthode MRCI/CASSCF s'est intéressée aux différentes voies possibles qu'on peut obtenir [5,6]. En outre, Miguel González et ses collègues [4] ont déterminé la SEP de l'état fondamental de O (^1D) + CH_4 avec la méthode de calcul ab initio PUMP4/UMP2 Möller-Plesset au niveau de la base 6-311G (2df;2PD). La grille des points ab initio qui ont permis l'obtention de la SEP a été choisie de façon à relier les réactifs avec les produits CH_3 + OH et CH_3O + H en passant par le minimum fondamental (méthanol) ainsi que par le point stationnaire $OHCH_3$. Les chemins de réaction reliant les points stationnaires et des points

supplémentaires dans d'autres régions d'intérêt ont aussi été pris en compte. L'absence de barrière d'activation a été confirmée par les calculs ab initio [4-6, 35].

A partir de ces données, la première SEP analytique obtenue par des calculs ab initio (notée SPE1) a été construite pour ce système [4], avec le fragment CH_3 considéré comme un pseudo-atome de masse réduite 15 amu placé en son centre de masse. Ce modèle pseudo-triatomique a permis d'avoir des résultats pour d'autres réactions du type $X + CH_4$ (avec X = Cl, F, H) [38]. Il ne représente bien sûr que la voie d'entrée $O(^1D) + CH_4$ et la voie de sortie $OH + CH_3$. Cependant, comme cette dernière est le canal principal [10, 13], le modèle pseudo-triatomique proposé semble être un point de départ raisonnable pour décrire cette réaction. Du fait de négliger les degrés de liberté internes de CH_3 , la première SEP (notée SEP1) présentait une barrière d'énergie ($9{,}54 \cdot 10^{-2}$ eV) le long du chemin réactionnel, lorsque le ZPE est pris en compte, ce qui est en contradiction avec les données expérimentales (réaction sans énergie d'activation). Le même type de fonction (expansion à plusieurs corps) [39] et la plupart des points ab-initio de la grille précédente ont été considérées pour construire une nouvelle représentation de la SEP appelée SEP2 [36] qui cette fois ne présentait pas de barrière énergétique le long du chemin réactionnel (même quand le ZPE est inclus).

Les deux surfaces SEP1 et SEP2 ont été utilisés pour étudier la réaction $O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$ à l'aide de la méthode de trajectoire quasi-classique (quasi-classical trajectory, QCT) [36]. La SEP2 reproduit mieux les résultats expérimentaux de dynamique qu'avec la SEP1. A signaler le très bon accord obtenu entre les prédictions QCT et les résultats expérimentaux pour la distribution vibrationnelle du produit OH(v') et même pour la distribution rotationnelle pour v'>1, tandis que les distributions rotationnelles pour v'=0 et 1 sont un peu plus chaudes qu'expérimentalement. Pour une énergie de collision de 0.403 eV, les sections efficaces différentielles (differential cross section, DCS) et la distribution en énergie de translation des produits $P(E_{T'})$ sont correctement reproduites pour OH(v'= 4, j' = 8), tandis que l'accord avec l'expérience est un peu moins bon pour OH($v' = 0$,j' = 5), en particulier pour $P(E_{T'})$, l'énergie transférée au fragment CH_3 ne pouvant pas être totalement négligée dans ce cas. L'analyse microscopique du mécanisme réactionnel à 0.403 eV avec les SEP1 et SEP2 [36] et pour 0.212 eV avec la SEP1 [4] montre que la réaction a lieu presque exclusivement par l'insertion de l'atome d'oxygène $O(^1D)$ dans une liaison CH du méthane CH_4 pour donner le complexe intermédiaire de collision CH_3OH, qui se dissocie en produits suite à une élimination rapide ou un processus d'élimination lente , avec presque la même probabilité. Les durées de vie moyenne du complexe intermédiaire de la collision obtenues

dans les calculs QCT à 0.403 eV sont de 0.2 ps avec la SEP1 et de 0.3 ps avec la SEP2 à comparer avec celle de l'expérience (≈ 0.8 ps) [40].

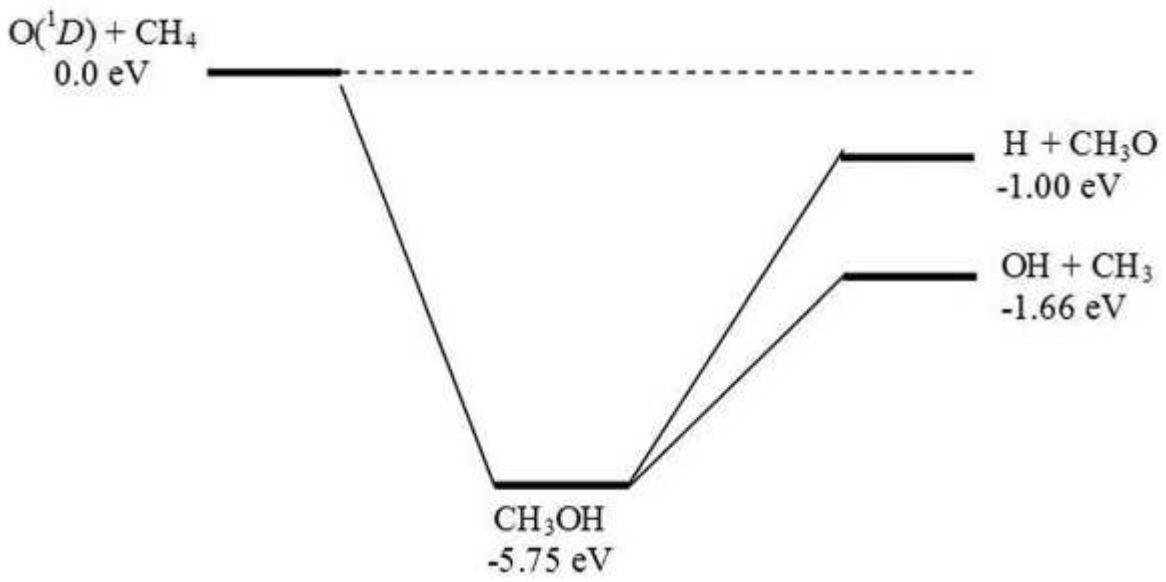


Figure 3.1 : diagramme énergétique simplifié.

Les différences constatées entre prédictions QCT et mesures expérimentales peuvent résulter de l'insuffisance du modèle pseudo-triatomique ou de l'emploi de la méthode QCT. La méthode QCT offre un moyen rapide de calcul des observables de réaction pour le système étudié O (^{1}D) + CH_4. Néanmoins, par nature, on n'a pas d'effets quantiques (ZPE, effet tunnel, certains types de résonances, etc…). Afin de comprendre au mieux l'origine des différences constatées entre prédictions QCT et mesures, il est hautement souhaitable de calculer les observables de la réaction citée (par exemple sections efficaces différentielles et intégrales, les taux de réaction) en utilisant une méthode basée sur la mécanique quantique (quantum-mechanical, QM) qui sera forcément plus précise. Jusqu'à présent, à notre connaissance, aucune étude quantique n'a été publiée pour la réaction O (^{1}D) + CH_4, même si nous savons qu'une compréhension approfondie (comment les flux d'énergie se répartissent entre les différents degrés de liberté des produits et comment les réactions chimiques ont effectivement lieu) de la dynamique de la réaction nécessite une étude quantique d'état à état. Une méthode quantique indépendante du temps (TIQM) est bien adaptée, principalement dans le cas des réactions qui impliquent des complexes intermédiaires à longue durée de vie. La méthode TIQM est aussi bien adaptée pour les faibles énergies de collision, car dans ce cas les approches classiques comme QCT, ou les méthodes dépendantes du temps basées sur les

paquets d'onde sont moins précises. Nous avons donc entrepris l'étude de la réaction $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ en utilisant la méthode TIQM et la SEP2 déterminée par Gonzalez et ses collègues [36]. Les caractéristiques de cette SEP [4, 36] présentent un grand défi pour des calculs de dynamique quantiques précis, même dans l'approche pseudo-triatomique employée ici. Tout d'abord, le puits de potentiel profond (5.75 et 4.09 eV par rapport aux réactifs et aux produits, respectivement) [36] nécessite de prendre en compte un grand nombre d'états quantiques. Deuxièmement, du fait de l'absence de barrière de potentiel, de nombreuses ondes partielles (ou moment angulaire total J) doivent être incluses. Notre objectif principal est de calculer en utilisant la méthode TIQM les sections efficaces intégrales et différentielles, en incluant toutes les ondes partielles, afin de déterminer avec précision le degré de validité du modèle pseudo-triatomique. Cependant, pour ce faire, il est nécessaire d'inclure de nombreuses projections de J sur l'axe de quantification pour calculer rigoureusement la probabilité de réaction, et ces calculs sont encore aujourd'hui hors de portée pour le système en question. Dans un premier temps, nous avons donc effectué des calculs TIQM des probabilités de réaction d'état à état pour J = 0 et pour des énergies de collision variant de 1 meV à 0,5 eV. Les distributions vibrationnelles et rotationnelles du produit OH ont également été calculées. Le taux de réaction a été calculé au moyen de l'approche J-shifting dans l'intervalle de température 10 K à 500 K. Ces résultats ont été comparés avec les données expérimentales et QCT.

2. Description de la méthode quantique indépendante du temps (TIQM)

Les calculs tridimensionnels de la collision réactive en utilisant la méthode quantique TIQM pour la réaction $O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$ pour J = 0 ont été effectués en se basant sur la SEP2 et le modèle pseudo-triatomique, tous les deux déterminés et proposés par González et ses collègues [36, 4]. Cette représentation analytique a été obtenue suite a un calcul ab_initio avec les méthodes perturbatives PUMP4/UMP2, en considérant le groupe CH_3 comme un pseudo-atome de 15 amu. La méthode quantique TIQM est basée sur les coordonnées hypersphériques démocratiques pour représenter la fonction d'onde nucléaire. Cette approche est détaillée dans la référence [41] et seule une brève description est donnée ici. Cette méthode a fait ses preuves dans la description des réactions d'insertion de type atome-diatome dans de nombreux cas, comme $H + O_2 \rightarrow OH + O$ [42], $O + OH \rightarrow O_2 + H$ [43, 44], les réactions directes telles que $F + D_2 \rightarrow DF + D$ [45], ainsi que les collisions ultra-froides alcalins-dialcalins [46]. Le mouvement nucléaire de notre système triatomique CH_3-OH est représenté par un ensemble de coordonnées qui sont une version modifiée des coordonnées

démocratiques de Smith-Whitten. Elles se composent de trois angles d'Euler, représentant l'orientation du système triatomique dans l'espace, et trois coordonnées internes: le hyper-rayon ρ (ou rayon hypersphérique) qui caractérise la taille du système, et deux hyper-angles θ, φ, qui caractérisent sa forme. Nous avons d'abord déterminé un ensemble de fonctions propres pour un rayon ρ fixe, l'opérateur hamiltonien de référence étant $H_0 = T + V$, qui combine l'opérateur d'énergie cinétique, T, résultant de la déformation et de la rotation autour de l'axe de moindre inertie et l'énergie potentielle, V. Les états adiabatiques Φ_k , ou états de surface, dans chaque secteur sont développés sur une base d'harmoniques pseudo-hypersphériques. Nous devons essentiellement vérifier deux paramètres essentiels qui assurent la convergence des calculs de la méthode TIQM, le nombre d'états hypersphériques (c'est à dire, la taille de la base) et la distance maximale de propagation, ρ_{max}. La fonction d'onde de diffusion est développée sur les états de surface Φ_k , ce qui correspond à grand hyperrayon ρ aux états rovibrationnels du produit OH. L'intervalle de variation de l'hyper-rayon a été divisé en 147 secteurs égaux entre 2.9 et 20.1 a_0. Les coefficients hyperradiaux du développement répondent à un ensemble d'équations différentielles couplées du second ordre, dans lequel tous les couplages, résultant de la différence entre l'hamiltonien exact et l'hamiltonien de référence, sont pris en compte. Ces équations couplées ont été résolues en utilisant le propagateur de la dérivée logarithmique proposé par Johnson-Manolopoulos [47]. Au plus grand hyper-rayonρ_{max} (20.1 a_0), la fonction d'onde a été identifiée à un ensemble de fonctions asymptotiques régulières et irrégulières. Ensuite Les matrices K et S ont été extraites et les probabilités de réaction d'état à état ont été obtenues à partir des équations standards.

3. Résultats

3.1 Probabilité totale de réaction

Les probabilités de réaction d'état à état, directement liées au module au carré des éléments de la matrice S, ont été calculées à l'aide de la méthode TIQM pour la réaction $O(^1D) + H\text{-}CH_3$ (v = 0, j = 0) → CH_3 + OH(v ', j') pour un moment cinétique total nul (J = 0), pour des énergies de collision entre 1 meV et 0.5 eV, sur une grille régulière avec un pas de 0.0005 eV. La probabilité de réaction totale est obtenue en additionnant tous les états rovibrationnels du produit OH. La figure 3.2 montre la probabilité totale de réaction en fonction de l'énergie de collision E_c. Cette probabilité de réaction n'a pas de seuil en énergie. Ceci est cohérent avec l'absence d'une barrière de potentiel pour la SEP2 dans la voie d'entrée, comme suggérée

expérimentalement (pas d'énergie d'activation [26-29]) et confirmée par des calculs ab initio [4-6].

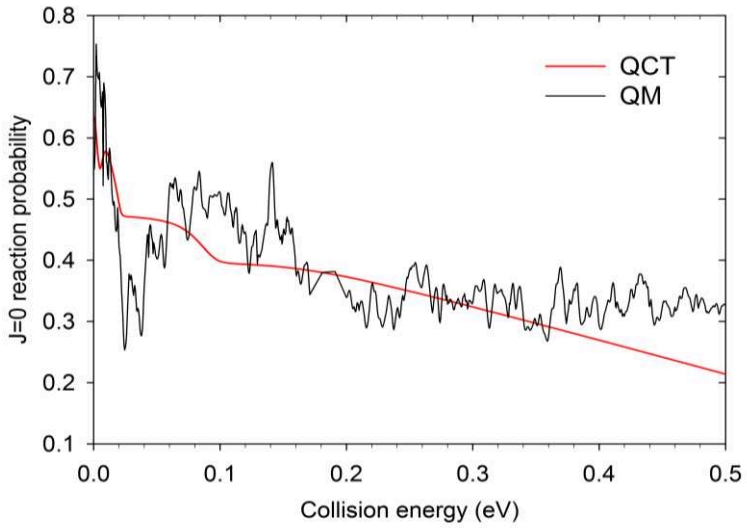


Figure 3.2 Probabilité totale de réaction, en fonction de l'énergie de collision, pour la réaction O(^{1}D) + H- CH_3(v=0,j=0) → CH_3 + OH pour J=0.

La probabilité de la réaction diminue d'une façon irrégulière avec E_c sur tout le domaine d'énergie considérée ici. D'après les résultats issus de la méthode TIQM, nous pouvons distinguer trois régions : la première pour une énergie E_c < 0.025 eV où la probabilité de la réaction décroît rapidement de 0.75 à 0.25, la seconde pour une énergie entre 0.025 et 0.17 eV, où elle présente une augmentation importante, et la troisième pour une énergie E_c > 0.17 eV où la probabilité de la réaction est à peu près constante autour de la valeur 0.35. La probabilité de réaction est souvent beaucoup plus petite que 1, ce qui peut être expliquée par une rétrodiffusion importante, comme dans la réaction O + OH [44]. Pour cette dernière réaction, de nombreux pics de résonances avaient été trouvés, alors que dans le système actuel des pics plus intenses et étroits ont été observées, probablement parce que le minimum (CH_3)OH est sensiblement plus profond que le minimum de HO_2 [44]. Ces pics de résonances sont associés aux états quasi-liés du complexe intermédiaire de réaction, CH_3-OH, formé dans le puits profond de la SEP. De plus, ce résultat diffère de ceux récemment obtenus pour d'autres réactions avec des SEPs qui présentent des minima importants le long du chemin d'énergie minimal (minimum energy path, MEP). Ainsi, pour S + OH [48], la probabilité de réaction montre une structure de résonance un peu plus dense que O (^{1}D) + CH_4, alors que pour C + OH [49] la probabilité de réaction (sur la SEP de l'état fondamental) est très proche de 1 et aucune résonance n'était présente, ceci en raison de sa très grande exothermicité (6,5

eV). Nous avons également calculé la probabilité de réaction pour J = 0 de la réaction O (^1D) + H-CH_3 (v = 0, j = 0) en utilisant la méthode QCT [50, 51], qui a déjà été utilisé pour étudier, par exemple, la dynamique des réactions, C + OH [52] et N + NO [53]. Comme on peut le voir sur la Fig. 2, les deux approches quantique (TIQM) et classique (QCT) donnent en moyenne des probabilités de réaction qui se comportent de façon similaire. Cependant, l'approche QCT ne reproduit pas quantitativement la probabilité de réaction TIQM sur tout le domaine d'énergie. Comme attendu, la probabilité de réaction issue des calculs QCT ne montre aucune structure de résonances.

3.2 Probabilité de réaction résolue en vibration

La figure 3 présente les probabilités de réaction pour un état vibrationnel v' donné du produit OH à J = 0 calculées par la méthode TIQM, pour des énergies de collision < 0.5 eV. Elles correspondent à des probabilités de réaction sommées sur tous les états de rotation ouverts de OH pour chaque v'. Ces probabilités ont des formes similaires, et une structure de résonance ressemblant à celle de la probabilité totale de réaction. Pour v '= 0-3, la probabilité de réaction diminue en moyenne lorsque Ec augmente et conserve une valeur constante (entre 0,045 et ≈ 0.090, selon les v') pour les énergies de collision plus élevées. En outre, à partir de la Fig. 3.3, il est clair que le niveau de vibration v '= 1 de OH est le plus peuplé aux hautes énergies de collision. Les niveaux v '= 0-2 ont une population similaire aux E_c plus basses.

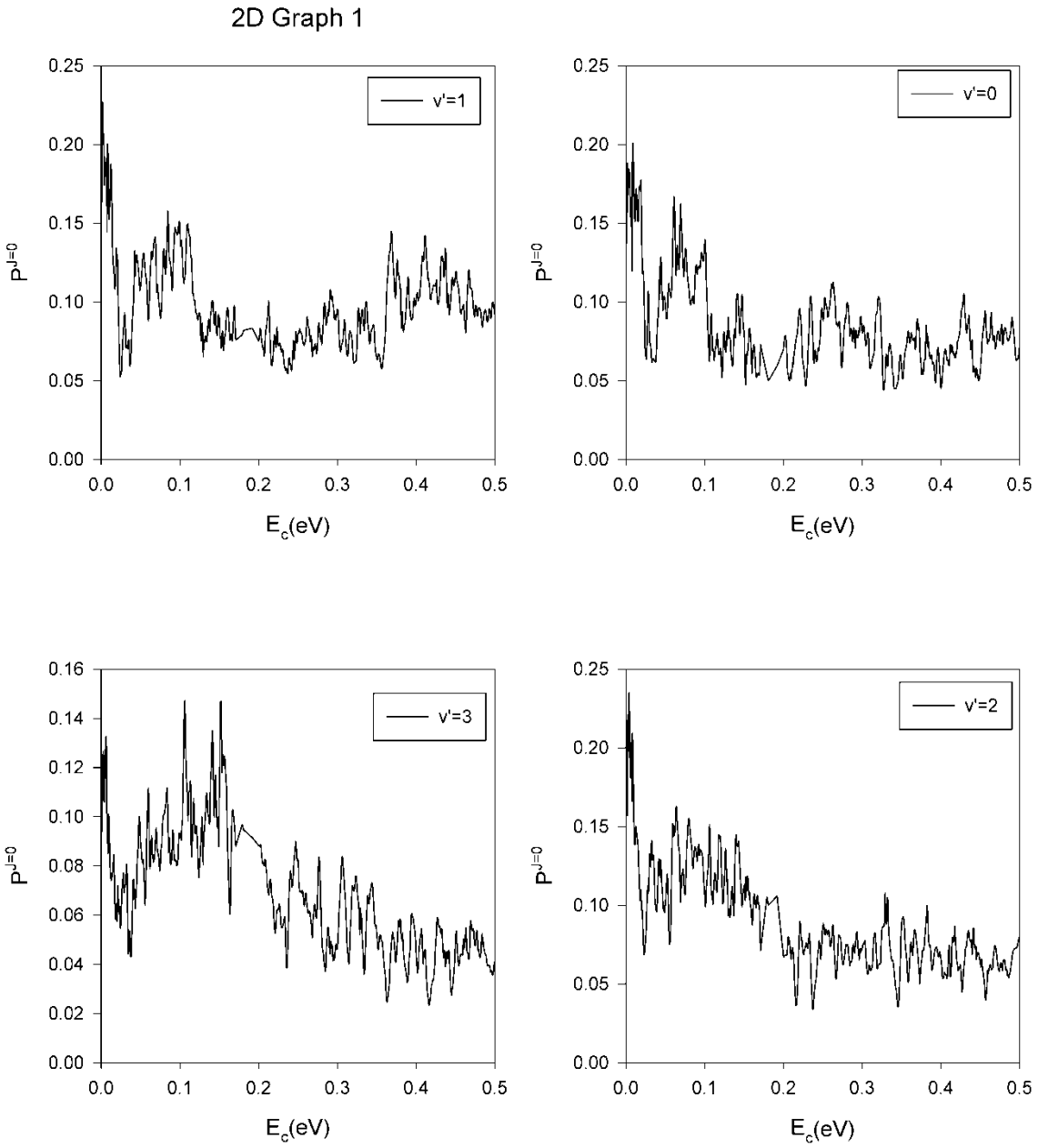


Figure 3.3 Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision (E_c) pour différents niveaux vibrationnelles v' du produit OH .

3.3 Probabilité de réaction résolue en rotation

La figure 3.4 représentant la probabilité de réaction à J=0 en fonction de l'énergie de collision pour $E_c < 0.5$ eV calculée à l'aide de la méthode TIQM montre l'effet important de E_c sur la réactivité au niveau d'état à état. Pour chaque état de rotation de OH(v'= 0,j') choisi, la probabilité de réaction se trouve être très élevée à certaines énergies de collision alors qu'elle est presque nulle à d'autres valeurs de E_c. Comme prévu, elle est caractérisée par un grand

nombre de pics étroits qui conduisent à une structure fortement oscillante. Des caractéristiques similaires ont été obtenues pour les autres états de vibration de OH (non montrés ici).

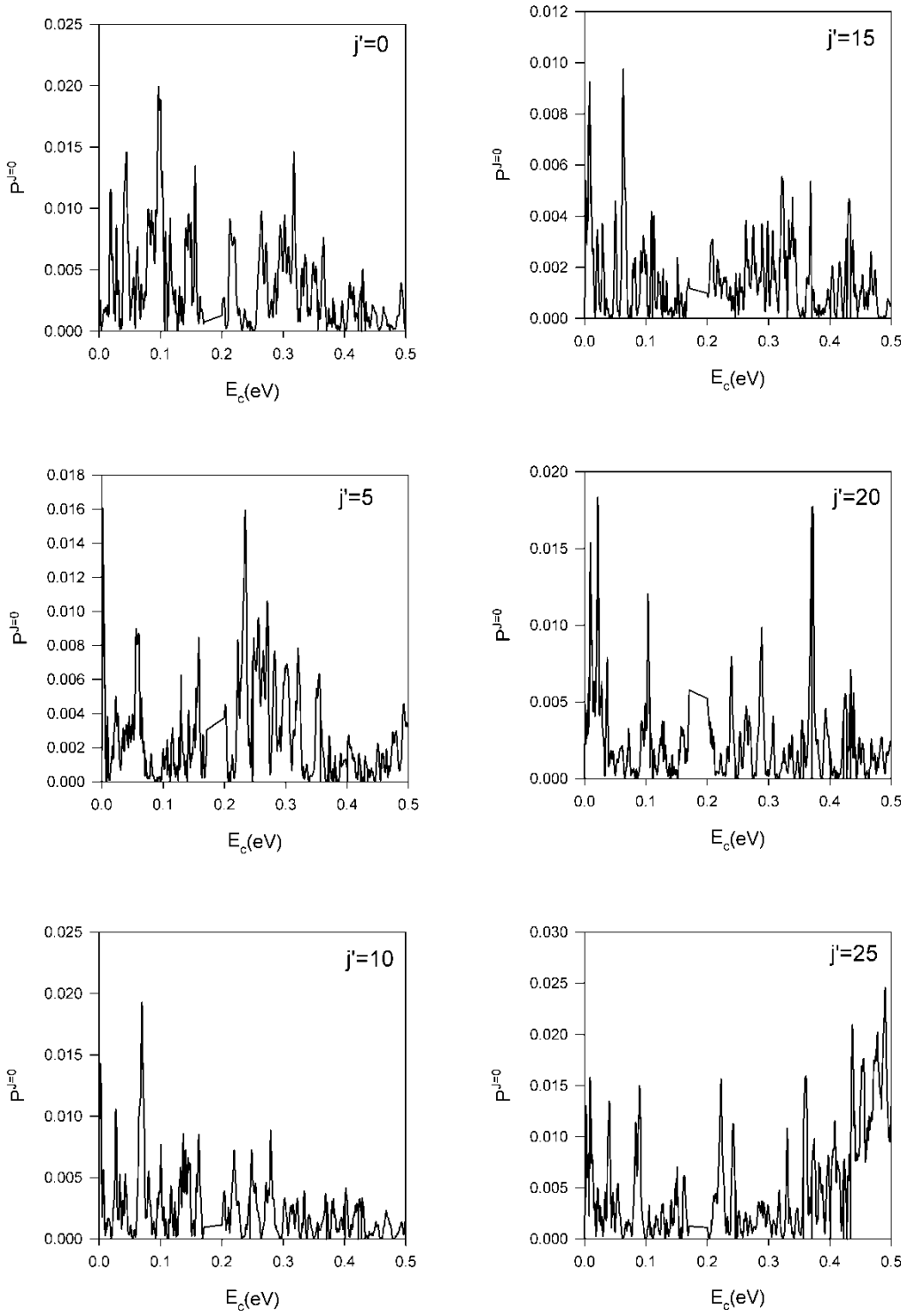


Figure 3.4 Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision (E_c) pour différents niveaux rotationnels j' du produit OH(v '= 0, j') à J=0.

3.4 Probabilité de réaction en fonction du nombre quantique v' de OH pour différentes énergies de collision.

La figure 3.5 montre les distributions vibrationnelles (probabilité de réaction en fonction du nombre quantique de vibration nombre v' de OH) obtenues par la méthode TIQM pour J=0, à quatre énergies de collision, 0.01, 0.05, 0.1 et 0.5 eV. Les formes de ces distributions sont assez semblables, sauf à 0.01 eV. Elles sont assez plates et montrent que les probabilités de réaction sont similaires pour v '= 0-2. La forme générale de ces distributions est conforme à un mécanisme microscopique d'insertion-élimination rapide (processus quasi direct) et à un mécanisme d'insertion-élimination lent (formation d'un complexe intermédiaire de collision CH_3OH de courte durée de vie) [4, 24, 36, 37] , deux d'entre elles ayant des probabilités très similaires . À 0.01 eV, la probabilité de réaction diminue avec v', ce qui donne une distribution vibrationnelle non inversée. Ce résultat est plus compatible avec un comportement statistique lié à un mécanisme indirect. Les distributions à 0.05, 0.1 et 0.5 eV sont similaires à celle à 0.01 eV, même si elles montrent une petite inversion de population au niveau de v' = 1. Dans la gamme d'énergie de collision considérée ici, on peut donc en déduire que le mécanisme microscopique de l'arrachement (ou « abstraction », procédé direct) a une contribution négligeable à la réactivité [4, 24, 36, 37].

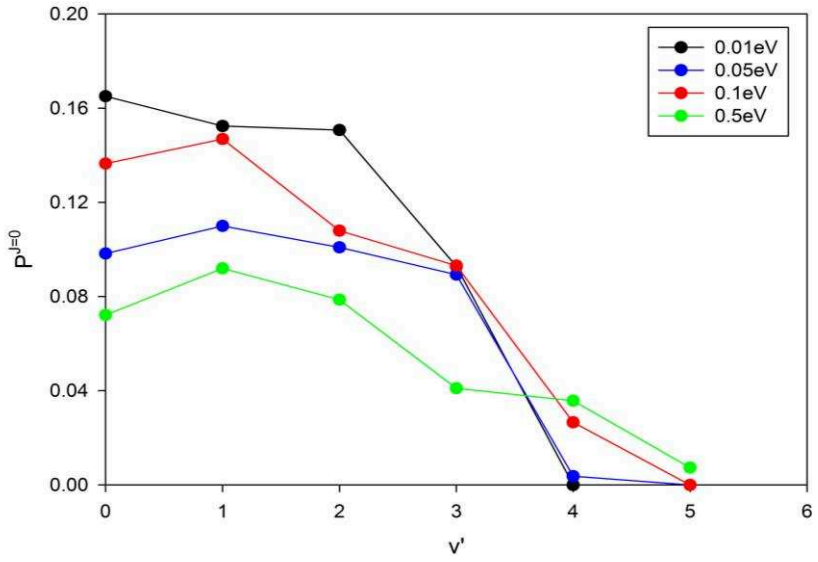


Figure 3.5 Probabilité de réaction en fonction du nombre quantique v' pour différente énergies de collision.

3.5 Population des états de vibration de OH par rapport à la population de la réaction de v' = 1 pour une énergie de collision E_c = 0.212 eV.

La figure 3.6 montre les populations des états vibrationnels de OH par rapport à la population de v '= 1 à une énergie de collision de 0.212 eV, obtenues en utilisant la méthode TIQM à J = 0. Notre résultat est comparé avec celui obtenu par la méthode QCT par Gonzalez et ses collaborateurs [36] (pour tous les J). En outre, les données expérimentales [20-25] sont également montrées dans cette figure. Il est intéressant de noter que le résultat TIQM à J=0 est globalement en assez bon accord avec la prédiction QCT et l'expérience.

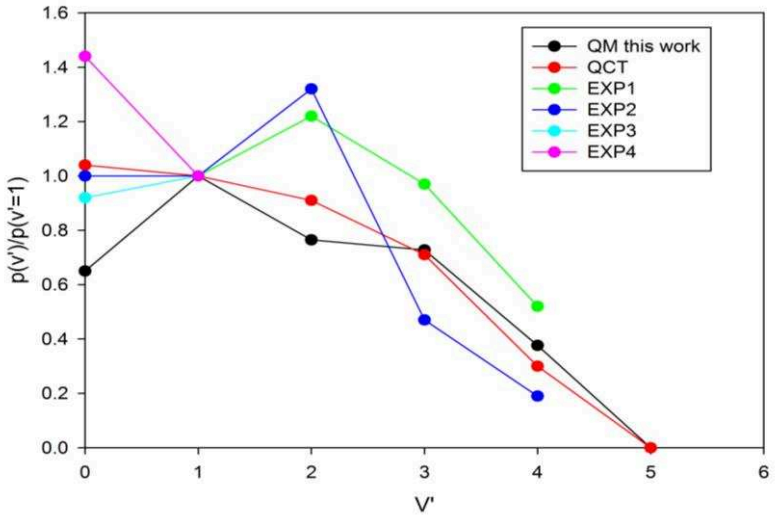


Figure 3.6 populations des états vibrationnels de OH par rapport à la population de v'= 1 pour une énergie de collision E_c = 0.212 eV.

3.6 Probabilité de réaction en fonction du nombre quantique j' pour le produit OH (v'=0) à différentes énergies de collision

On a tracé sur la figure 3.7 les distributions rotationnelles (probabilités de réaction en fonction du nombre quantique rotationnel j' de OH) en utilisant la méthode TIQM à J=0 et pour OH (v' = 0) à quatre énergies de collision. Les deux principaux points intéressants sont la structure oscillatoire de la distribution de rotation et la sélectivité en rotation à toutes les énergies de collision. Bien que, pour une valeur donnée de l'énergie disponible dans les produits, le niveau de rotation le plus élevé du radical hydroxyle OH est toujours rempli, tous les niveaux de rotation accessibles ne sont pas remplis de façon significative. Par exemple, à 0.05 eV la probabilité de réaction est presque nulle pour j' = 1, 10, 14 et 20 et à 0.5 eV cela se produit pour j' = 0, 8, 17, 19, 21 et 30. En outre, la population du niveau de rotation j '= 0 est élevée à 0.1 eV alors qu'elle est beaucoup plus petite aux autres énergies. La forme des distributions

rotationnelles des produits change de façon importante selon l'énergie de collision. Ces distributions ont donc ni une nature statistique, ni un caractère non statistique, mais un caractère bimodal. Cela est particulièrement évident pour E_c =0.5 eV et semble être compatible avec l'existence des deux principaux mécanismes microscopiques trouvés dans les calculs QCT [4, 24, 36,37]. Des tendances similaires ont été obtenues pour les distributions rotationnelles de OH (v '= 1 -3, j ') (non montrées ici).

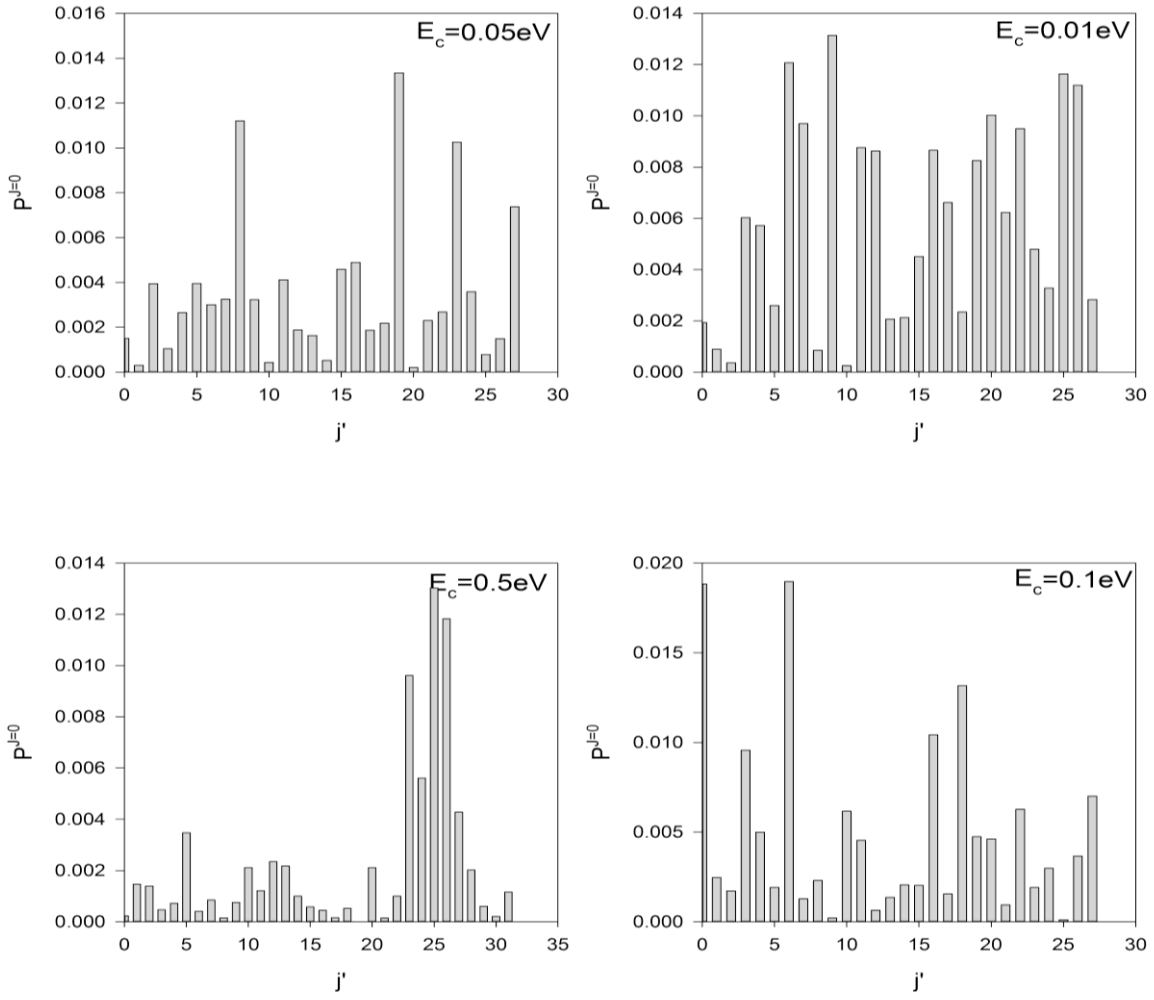


Figure 3.7 Distributions rotationnelles à J = 0, ou probabilités de réaction en fonction du nombre quantique de rotation j' de OH (v' = 0) à plusieurs énergies de collision.

3.7 Taux de réaction

Le taux de réaction pour la réaction O(^{1}D) + CH_4 a également été calculée pour des températures comprises entre 10 K et 500 K, en utilisant la probabilité totale de réaction pour J = 0 décrite ci-dessus issue de la méthode TIQM, et celle pour J > 0 calculé en utilisant la méthode d'approximation J-shifting [54] (cette approche a été utilisée avec succès pour

d'autres réactions sans barrière [43,55]). Dans l'approche pseudo-triatomique si nous supposons que le canal de réaction impliquant chaque atome d'hydrogène de CH_4 est indépendant, les valeurs des taux de réaction calculées doivent être multipliées par quatre, pour tenir compte des quatre atomes d'hydrogène équivalents du méthane. En outre, nous avons divisé les valeurs des taux par cinq, car il existe cinq SEPs (3 en symétrie 1A' + 2 en symétrie 1A") qui corrèlent asymptotiquement avec les réactifs [4,36].

L'estimation du taux de réaction de $O\ (^1D) + H\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3 + OH$ est basé sur les états rovibrationnels du pseudo-atome $H\text{-}CH_3$(v=0, j=0), ce qui est considéré comme raisonnable car la réactivité est dominée par l'influence du minimum CH_3OH de la SEP. Le taux de réaction est représenté sur la figure 3.8. Il augmente en douceur avec la température et atteint une valeur presque constante de 1.75 10^{-10} cm^3 $molécule^{-1}$ s^{-1} pour des températures entre 300 K et 500 K. Dans cette intervalle, on remarque une faible dépendance du taux de réaction vis-à-vis de la température T, ceci est une caractéristique des réactions sans barrière. L'approche J-shifting est en bon accord avec les résultats obtenus par la méthode QCT [36] qui elle aussi utilisait l'approche pseudo-atomique pour le groupement CH_3, même si le taux TIQM est un peu plus grand que le taux QCT. En outre, le taux QCT est en bon accord avec les résultats expérimentaux les plus anciens [26,27]. alors qu'il sous-estime les plus récentes valeurs expérimentales [28,29]. Le calcul TIQM- J-shifting conduit quant à lui à une surestimation des mesures issues des différentes expériences [26-29], l'accord étant un peu mieux avec les données expérimentales les plus récentes [28,29].

La comparaison effectuée ici entre les deux méthodes de calcul, TIQM et QCT, pour la réaction $O(^1D) + CH_4$, montre que les effets quantiques (qui sont clairement visibles pour la probabilité totale de réaction à J = 0) ne jouent pas un rôle important sur les distributions rovibrationnelles et sur les taux de réaction. Néanmoins, il est intéressant de noter que la méthode TIQM (pour J = 0) conduit à un rapport de population de OH(v '= 0) par rapport à OH(v' = 1) très inférieur à la valeur QCT, et que les valeurs des taux obtenues par l'approche TIQM- J-shifting sont autour de 10% au-dessus de celles obtenues par la méthode QCT.

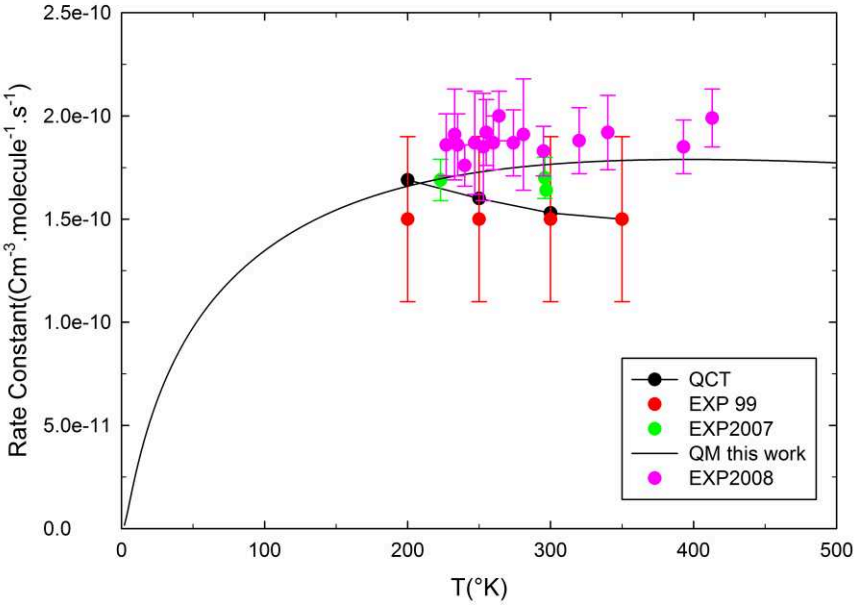


Figure 3.8 Taux de réaction en fonction de la température obtenu par la méthode TIQM, QCT et par l'expérience.

4. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté des calculs de dynamique pour la réaction exothermique $O(^1D) + CH_4(X^1A_1) \rightarrow CH_3(X_2A_2'') + OH(X^2\Pi)$, au moyen d'une méthode quantique indépendante du temps TIQM basée sur les coordonnées hypersphériques dans le cadre du modèle pseudo-triatomique, en utilisant la SEP2 de l'état fondamental.

Nous avons obtenu les probabilités totales et d'état à état de la réaction en appliquant à J = 0 pour des énergies de collision < 0.5 eV. La probabilité totale de réaction montre une structure oscillatoire riche, qui vient probablement de la formation d'un complexe $CH_3(OH)$ intermédiaire de collision ayant une durée vite relativement courte. La probabilité de réaction pour les états vibrationnels spécifiques de OH(v') montre la même tendance générale que la probabilité totale de réaction. Des oscillations intenses sont trouvées aussi pour la probabilité de réaction des états rotationnels de OH (v', j'). Les formes des distributions vibrationnelles du produit OH à différentes énergies de collision sont assez plates et les probabilités de réaction pour v'=0-2 sont similaires. La forme des distributions rotationnelles montre un caractère bimodal qui est particulièrement évident à la plus haute énergie de collision considérée ici. Cela semble être compatible avec les deux principaux mécanismes microscopiques trouvés

par les études QCT. Les populations relatives de OH obtenues par la méthode TIQM à J = 0 pour une énergie de collision E_c = 0.212 eV sont en assez bon accord avec celle QCT et les valeurs expérimentales.

Les calculs quantiques pour J > 0 sont extrêmement coûteux pour ce type de réaction, même, dans l'approche pseudo-triatomique, de sorte que la présente étude a été limitée à J = 0. Cependant, en utilisant la probabilité de réaction exact pour J = 0 et une approche du type J-shifting pour J> 0, le taux de réaction pour la réaction $O(^1D) + CH_4$ (v=0,j=0) $\rightarrow$ CH_3 $(X_2A_2'') + OH(X^2\Pi)$, a également été calculé dans l'intervalle de température 10 K - 500K. Le taux de réaction augmente lentement avec la température et atteint une valeur constante à partir de T = 300 K, comportement consistent avec l'absence de barrière dans la SEP, et est un peu plus grand que le taux QCT et mesuré.

La comparaison des résultats TIQM et QCT suggèrent que les effets quantiques n'affectent pas fortement les populations vibrationnelles du produit OH, ni les taux de réaction. En outre, un bon accord a été trouvé avec les expériences, renforçant le fait que l'approche pseudo-triatomique s'avère relativement correcte (pour les conditions où les mouvements du groupement méthyle ne sont probablement pas fortement couplés aux mouvements principaux menant à la réaction).

Afin de calculer les sections efficaces intégrales et différentielles exactes, il faudrait supprimer l'emploi de l'approche J-shifting. En effet, toutes les ondes partielles J non nulles devraient être prises en compte dans des études ultérieures plus précises de cette réaction. Toutefois, un calcul TIQM avec tous les J, même au sein de l'approche pseudo-triatomique, reste un défi aujourd'hui. Ceci et d'autres résultats expérimentaux permettraient d'obtenir une idée plus précise sur le degré de validité du modèle pseudo-triatomique dans cette réaction d'importance atmosphérique.

References

[1] J. R. Wiesenfeld, Acc. Chem. Res. **15**, 110 (1982)

[2] P. Warneck, Chemistry of the Natural Atmospheres, 2nd ed. (Academic Press, San Diego, 1999).

[3] R. P. Wayne, Chemistry of Atmospheres, 3rd ed. (Oxford University Press, Oxford, 2000).

[4] M.Gonzalez, J. Hermando, J. Millan, I. Barios, and R. Sayos, J. Chem. Phys. 111, 8913 (1999).

[5] J. Hermando, J. Millan, R. Sayos and M.Gonzalez, J. Chem. Phys. 119, 9504 (2003).

[6] H. G. Yu and J. T. Muckerman, J. Phys. Chem. A 108, 8615 (2004).

[7] M.Gonzalez, J. Hermando, J. Millan, and R. Sayos, J. Chem. Phys. 110, 7326 (1999).

[8] R. Sayos, J. Hermando, M. P. Puyuelo, P. A. Enriquez, and M. Gonzalez, Chem. Phys. Lett. 341, 608 (2001).

[9] M. W. Chase, Jr., C. AGonzalez. M, Puyuelo. M. P, Hermando. J, Sayos. R, Enriquez. P. A, Guallar. J and . Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Fruip, R. A. Mc- Donald, and A. N. Syverud, J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (suppl. 1) (1985).

[10] W. Hack and H. Thiesemann, J.Phys. Chem . 99, 17364 (1995).

[11] J. J. Lin, Y. T. Lee, and X. Yang, J. Chem. Phys. 109, 2975 (1998).

[12] J. J. Lin, S. Harich, Y. T. Lee, and X. Yang, J. Chem. Phys. 110, 10821 (1999)

[13] J. J. Lin, J. Shu, Y. T. Lee, and X. Yang, J. Chem. Phys. 113, 5287 (2000).

[14] M. Brouard, H. M. Lambert, C. L. Russell, J. Short, and J. P. Simons, Faraday Discuss. 102, 179 (1995).

[15] J. P. Simons, J. Chem. Soc., Fraraday Trans. 93, 4095 (1997).

[16] H. Kohgurchi, Y. Ogi, and T. Suzuki, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 7222 (2008).

[17] H. Kohgurchi, Y. Ogi, and T. Suzuki, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 8371 (2011).

[18] Q. Shuai, H. Pan, J. Yang, D. Zhang, B. Jiang, D. Dai, and X. Yang, J. Phys. Chem. Lett. 3, 1310 (2012).

[19] A. C. Luntz, J. Chem. Phys. 73, 1143 (1980).

[20] P. M. Aker, J. J. A. O'Brien, and J. J. Sloan, J. Chem. Phys. 84, 745 (1986).

[21] S. G Cheskis, A. A. Iogansen, P. V. Kulakov, I. Yu. Razuvaev, O. M. sarkisov, and A. A. Titov, Chem. Phys. Lett. 155, 37 (1989).

[22] C.R. Park and J. R. Wiessenfeld, J. Chem. Phys. 95, 8166 (1991).

[23] S. Wada and K. Obi, J. Phys. Chem. A 102, 3481 (1998).

[24] M. Gonzalez, M. P. Puyuelo, J. Hernando, R. Sayos, P. A. Enriquez, J. Gullar, and I. Banos, J. Phys. Chem. A 104, 521 (2000).

[25] G.Hancock, M. Morrison, and M. Saunders, J. Photochem. Photobiol., A 176, 191 (2005).

[26] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Tore, J. Phys. Chem. Ref. Data 28, 191 (1999).

[27] M. Ammann, R. A. Cox, J. N. Crowley, A. Mellouki, M. J. Rossi, J. Tore, and T. J . Wallington, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation – Data Sheet Ox_VOC2, 23 August 2002, see http://www.iupac-kinetic. Ch. Cam. Ac. Uk/.

[28] T. J. Dillon, A. Horowitz, and J. N. Crowley, Chem. Phys. Lett. 443, 12 (2007).

[29] S. Vranckx, J. Peeters, and S. carl, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 5714 (2008).

[30] R. D. van Zee and J. C. Stephenson, J. Chem. Phys. 102, 6946 (1995).

[31] C. C. Miller, R. D. van Zee, and J. C. Stephenson, J. Chem. Phys. 114, 1214 (2001).

[32] Y. Rudich, Y. Hurwitz, G. J. Forest, V. Vaida, R. Naaman, J. Chem. Phys. 99, 4500 (1993).

[33] S. Satyapal, J. Park, R. Bersohn, and B. Katz, J. Chem. Phys. 91, 6873 (1989).

[34] S. P. Walch, J. Chem. Phys. 98, 3163 (1993).

[35] H. Arai, S. Kato, and S. J. Koda, J. Phys. Chem. 98, 12 (1994).

[36] M. Gonzalez, J. Hernando, M. P. Puyuelo and R. Sayos, J. Chem. Phys. 113, 6748 (2000).

[37] R. Sayos, J. Hernando, M. P. Puyuelo, P. A. Enriquez, and M. Gonzalez, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 288 (2002).

[38] R. Martinez, P. A. Enriquez, M. P. puyuelo, and m. Gonzalez, J. Phys. Chem. A 116, 5026 (2012) and references therein.

[39] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas, Molecular Potential Energy Surfaces (Wiley, New York, 1984).

[40] C. –L. Lin and W. B. DeMore, J. Phys. Chem. 77, 863 (1973).

[41] P. Honvault and J. –M. Launay, Theory of Chemical Reaction Dynamics, edited by A. Laganà and G. Lendvay (Kluwer, Dordrecht, 2004), p. 187.

[42] P. Honvault , S. Y. Lin, D. Xie, and H. Guo, J. Phys. Chem. A 111, 5349 (2007).

[43] F. Lique, M. Jorfi, P. Honvault, P. Halvick, S. Y. Lin, H. Guo, D. Xie, P. J. Dagdigian, J. Klos, and M. H. Alexander, J. Chem. Phys. 131, 221104 (2009).

[44] M. Jorfi, P. Honvault, P. Bargueno, T. Gonzalez-Lezana, P. Larrégaray, L. Bonnet, and P. Halvick, J. Chem. Phys. 130, 184301 (2009).

[45] P. honvault and J. –M. Launay , Chem. Phys. Lett. 303, 657 (1999).

[46] G. Quéméner, J. –M. Launay, and P. Honvault, Phys. Rev. A 75, 050701(R) (2007).

[47] D. E. Manolopoulos, J. chem.. Phys. 85, 6425 (1986).

[48] M. Jorfi and P. Honvault, J. Chem. Phys. 133, 144315 (2010).

[49] A. Zanchet, B. Bussery-honvault, M. Jorfi, and p. Honvault, Phys. Chem.. Chem. Phys. 11,6182 (2009).

[50] L. M. Raff and D. L. Thompson, Theory of Chemical Reaction Dynamics, edited by M. Baer (CRC, Boca Raton, 1985), Vol. 3, p.1.

[51] P. Halvick and J. C. Rayez, Chem. Phys. 131, 375 (1989).

[52] A. Zanchet, Ph. Halvick, B. Bussery-Honvault, and P. Honvault, J. Chem. Phys. 128, 204301 (2008).

[53] P. Gamallo, R. Martinez, R. Sayos, and M. Gonzalez, J. Chem. Phys. 132,141304 (2010).

[54] J. M. Bowman, J. Phys. Chem. 95, 4960 (1991).

[55] P. Gamallo, R. Sayos, M. Gonzalez, C. Petrongolo, and P. Defazio, J. Chem. Phys. 124, 174303 (2006).

Chapitre IV

Approche théorique de la structure du système H_2O_2

1. Introduction

La première détection de la molécule d'eau H_2O dans le milieu interstellaire (MIS) date de 1968 [1]. Aujourd'hui, on sait qu'elle est la troisième molécule la plus abondante de l'univers (et donc la molécule polyatomique la plus abondante), après le dihydrogène H_2 et le monoxyde CO. C'est une molécule clé du réseau chimique de l'oxygène que ce soit en phase gazeuse ou à la surface des grains. Elle est donc une sonde de milieux très variés, et grâce à sa grande densité de niveaux ro-vibrationnels, elle est un refroidisseur important, dans les premières phases du processus de formation stellaire. Dans de tels milieux, on observe d'ailleurs beaucoup d'émissions masers cosmiques dues aux molécules d'eau H_2O, qui attestent l'importance des collisions, dans ce processus de refroidissement hors de l'équilibre thermodynamique [2].

Dans l'atmosphère terrestre, l'eau sous forme vapeur représente la première molécule à effet de serre. En outre, la réaction de H_2O avec l'atome d'oxygène dans son premier état électronique excité $O(^1D)$ représente une source principale de formation des hydroxyles OH dans la troposphère terrestre. Elle est plus favorisée que la réaction entre le méthane CH_4 et l'oxygène atomique $O(^1D)$, vu la présence majoritaire de la molécule d'eau par rapport à celle du méthane (voir table 4.1 ci-dessous) [20].

Table 4.1: Concentrations et temps de séjour pour différents gaz à effet de serre (GES) [7].

	H_2O	**CO_2**	**CH_4**	**N_2O**	**Halocarbures (dont CFC)**
concentration	- troposphère : variable de 0,1 % à 7% - stratosphère : 0,0005% (5 ppm)	0,0365 % (365 ppm)	0,00018% (1,8 ppm)	0,000032% (0,32 ppm)	~0,0001 % (~1 ppm)
Temps de séjour dans l'atmosphère	quelques jours à quelques semaines	100 ans	10 ans	120 ans	50 000 ans (pour CF_4)

Vu l'importance majeur de cette réaction dans le milieu interstellaire (MIS) et dans l'atmosphère terrestre, plusieurs études expérimentales ont été effectuées [3; 5-16] en utilisant la technique « Laser Induced Flurescence LIF». Elles ont montré que la réaction de l'eau (H_2O) avec l'oxygène atomique $O(^1D)$ peut aboutir à trois voies de sortie possibles selon l'énergie de collision mise en jeu [4],

- $O(^1D)+ H_2O(X^1A_1) \rightarrow 2OH(X^2\prod)$, $\Delta H°_{0k}$= -28.9 Kcal mol^{-1} (1),
- $\rightarrow H_2(X^1\sum_g^+)+O_2(a^1\Delta g)$, $\Delta H°_{0k}$= -24.8 Kcal mol^{-1} (2),
- $\rightarrow H(^2S)+HO_2(X^2A'')$, $\Delta H°_{0k}$= 5.6 Kcal mol^{-1} (3).

Toutefois, peu d'informations sont connues sur la réaction, $O(^1D)+ H_2O(X^1A_1)$, par comparaison avec son analogue avec l'atome d'oxygène dans son état électronique fondamental $O(^3P)$ [22,23]. Dans l'intervalle de température 200-350K, les taux des deux réactions (1) et (2) sont pratiquement constants, $k(1)=2.2\times10^{-10}cm^3molecule^{-1}s^{-1}$ avec un rapport valant, $k_1/k_2=100$ (k_2 est le taux de la réaction (2)). Aucune information n'a été fournie concernant la troisième voie. Ces résultats prouvent que la formation des groupements hydroxyles OH est une voie dominante. L'absence expérimentale d'énergie d'activation confirme que la réaction $O(^1D) + H_2O(X^1A_1)$ est exothermique contrairement à la réaction analogue avec $O(^3P)$. Beaucoup de ces études ont plus particulièrement impliqué la réaction $^{16}O(^1D) + H_2{}^{18}O \rightarrow {}^{16}OH + {}^{18}OH$, pour différentier les deux groupement OH formés. Le groupement ^{18}OH (old OH) possède une distribution vibrationnelle identique à celle des fragments ^{18}OH dans l'eau (H_2O^{18}). Ses groupements se forment d'une façon majoritaire dans un état froid ($v' = 0$). En d'autre terme ce groupement conserve pratiquement sa longueur de liaison (1.83 bohr) comme il l'avait dans le réactant $H_2{}^{18}O$. L'étude expérimentale ne peut pas donner une information complète sur la nature du mécanisme réactionnel suivi au cours d'une telle réaction. Seule l'étude théorique qui peut donner une idée sur la nature des mécanismes élémentaires qui peuvent avoir lieu.

L'étude théorique de la dynamique d'un tel système repose sur la construction de sa surface d'énergie potentielle (SEP). Cette surface d'énergie potentielle (SEP) représente toutes les configurations intermédiaires ainsi que les vallées d'entrée et de sortie possibles.

Sayos et ses collaborateurs [17] étaient les premiers qui ont caractérisé théoriquement à l'aide d'un calcul ab initio au niveau Moller-Plesset (PUMP4//UMP2) dans un premier

travail puis dans un deuxième [18] avec la méthode CASPT2//CASSCF la surface d'énergie potentielle globale de l'état électronique fondamental singulet du système $O(^1D)$+ $H_2O(X^1A_1)$ mettant en jeu les trois voies réactionnelles possibles. Ces deux surfaces montrent que la réaction principale $O(^1D) + H_2O(X^1A_1) \rightarrow 2OH(X^2\Pi)$ n'admet pas de barrière de potentiel le long de son chemin réactionnel ce qui est en accord avec l'absence expérimentale de l'énergie d'activation confirmant ainsi que cette voie est exothermique contrairement à la réaction analogue avec $O(^3P)$. Néanmoins ses deux surfaces montrent une importante différence concernant les énergies des points stationnaires due à la dominance du caractère ouvert des couches externes de cet électronique singulet. La surface ab initio (PUMP4//UMP2) du système $O(^1D) + H_2O(X^1A_1)$ a été utilisé par les mêmes auteurs [17] pour déduire un potentiel analytique pseudo-triatomique (O + H-OH) en traitant l'un des groupements OH de l'eau comme un pseudo atome de masse 17.0 amu. Cette approche de la dimensionnalité réduite a été aussi utilisée pour étudier la réaction $H+CH_4$[21]. Le groupement CH_3 est traité comme un pseudo-atome.

Dans le même travail de la référence [17], Sayos et ses collaborateurs, ont examiné la dynamique de la réaction principale de formation de l'hydroxyle OH: $O(^1D) + H_2O(X^1A_1) \rightarrow 2OH(X^2\Pi)$ via la méthode QCT, puis dans un second travail [19] l'étude de cette dernière réaction et la réaction de formation de H_2 et O_2: $O(^1D) + H_2O(X^1A_1) \rightarrow H_2(X^1\Sigma^+_g) + O_2(a^1\Delta_g)$. Pour les énergies de translation relative explorées (E_T=0.234, 0.303, and 0.443 eV), ces calculs ont montré un accord raisonnable avec l'expérience quant à la population des niveaux vibrationnels des groupements ^{16}OH (new OH) alors qu'une large différence avec celle des niveaux rotationnels est notée.

Dans ce présent travail et comme étape préliminaire, je me suis limité à la préparation du diagramme énergétique qui fait le lien entre la voie d'entrée de la réaction $O(^1D) + H_2O$ et les voies de sorties possibles en passant par les points critiques du complexe de peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Dans un futur travail nous envisageons de reprendre le calcul de la surface de potentiel globale (6D-SEP) de ce système avec la méthode d'interaction de configurations multi référence (MRCI) accompagnée d'une base étendue d'orbitales atomiques pour aborder par la suite sa modélisation analytique. L'étude de la dynamique réactionnelle de ce système sera réalisée via les deux méthodes classique (QCT) et quantique (TIQM). Jusqu'à présent, aucune étude quantique n'a été publiée pour la réaction $O(^1D) + H_2O(X^1A_1)$. Au final, nous aurons les moyens de comparer expérimentalement et théoriquement les taux de collisions de H_2O avec $O(^1D)$ et avec $O(^3P)$, ainsi que l'effet du réactif $O(^1D)$ par rapport à $O(^3P)$.

2. Géométries des points stationnaires du système H_2O_2

Plusieurs essais ont été faits dans ce but, nous avons commencé par des tests pour choisir la bonne méthode d'optimisation et la bonne base, tout en faisant un compromis avec le facteur temps qui bien sûr doit être pris en compte. Ces méthodes sont implémentées dans le code de calcul ab initio, MOLPRO [24]. Comme illustration, nous avons retenu les résultats associés à la méthode CASSCF(14,10) [Complet Active Space Self Consistent Field] et la base des gaussiennes cc-pVTZ. L'espace actif utilisé comporte 14 électrons et 10 et orbitales, avec les quatre électrons internes des atomes d'oxygène sont gelés. Les géométries (longueur de liaison, angle, angle dièdre) de la plus part des points stationnaires (états de transition et minimas) localisés de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 qui font le lien entre la voie d'entrée (les réactants) et les voies de sorties possibles (les produits) sont regroupées dans la figure 4.1.

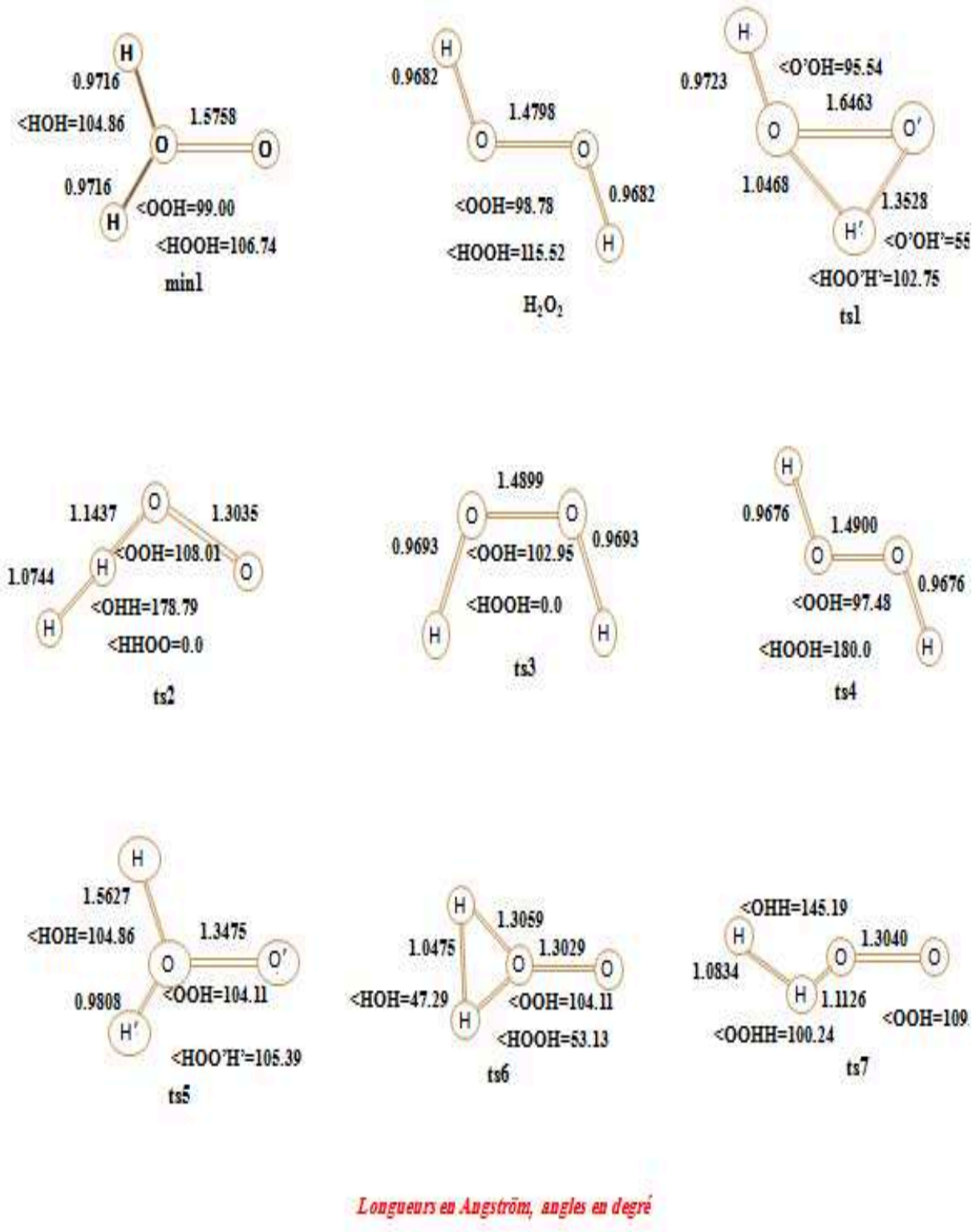


Figure 4.1 : Géométries des points stationnaires du système H_2O_2

3. Fréquences des vibrations harmoniques des points stationnaires

Les fréquences des vibrations harmoniques des points stationnaires de H_2O_2 sont reportées dans le tableau 4.2. Les valeurs écrites en rouge représentent des fréquences imaginaires. Chacun des points stationnaires ts2 et ts6 présentent deux fréquences imaginaires (points selles de second ordre) indiquant la possibilité d'avoir deux chemins réactionnels différents qui peuvent passer par ses deux géométries.

Table 4.2 : Tableau de valeurs des fréquences de vibrations harmoniques en cm^{-1} des points stationnaires avec la méthode CASSCF/cc-pVTZ.

Modes	ts1	ts2	ts3	ts4	ts5
ω_1	3723.04	1397.29	3721.29	3743.09	3526.02
ω_2	2882.37	1265.25	3683.88	3731.37	1362.16
ω_3	1484.33	1147.49	1447.23	1519.80	1036.63
ω_4	930.94	394.62	1342.26	1236.38	932.22
ω_5	692.50	**1007.35i**	826.72	838.49	749.33
ω_6	**1273.95i**	**3658.51i**	**565.25i**	**264.4i**	**1066.68i**

Modes	ts6	ts7	H_2O_2	min1
ω_1	1930.94	1621.32	3717.47	3781.08
ω_2	1191.70	1314.47	3715.04	3680.46
ω_3	1047.63	1160.34	1411.02	1672.60
ω_4	964.31	573.82	1301.77	876.75
ω_5	**1489.16i**	419.06	836.78	872.78
ω_6	**1939.26i**	**3259.36i**	339.69	672.64

4. Propriétés des réactants, des produits et du complexe intermédiaire H_2O_2

Nos résultats de calcul obtenus pour les réactants et les produits H_2O, OH, H_2, $O_2(a^1\Delta_g)$ et HO_2 ainsi que la molécule H_2O_2 sont enregistrés dans le tableau 4.3. Dans ce tableau, la constante D_e représente l'énergie de dissociation. Ces résultats montrent un bon accord avec ceux de l'expérience.

Table 4.3: Propriétés des réactants, des produits et du complexe intermédiaire H_2O_2

		Ce travail CASSCF/cc-pVTZ	**Données expérimentales** [25-27]
$H_2(X^1\Sigma_g^+)$	R_e/A° D_e/eV ω_e/cm^{-1}	0.7552 4.1340 4227.69	0.7414 4.749 4401.213
$OH(X^2\Pi)$	R_e/A° D_e/eV ω_e/cm^{-1}	0.9745 3.641 3646.94	0.9696 4.624 3737.76
$O_2(a^1\Delta_g)$	R_e/A° D_e/eV ω_e/cm^{-1}	1.2313 7.88 1442.12	1.2156 8.160 1483.50
$H_2O(X^1A_1)$	R_{OH}/A° <HOH/° D_e(H-OH)/eV ω_i/cm^{-1}	0.9626 103.1156 5.299 1672.46 3842.04 3947.02	0.9579 104.4996 5.44 1588 3650 3742
$HO_2(X^2A'')$	ROO/A° R_{OH}/A° <OOH/° D_e(H-O_2 // HO-O)/eV ω_i/cm^{-1}	1.3529 0.9748 103.0466 2.167//2.042 1051.90 1430.55 3598.85	1.3305 0.9708 104.30 2.259//2.875 1100.3 1397.8 3415.1
H_2O_2 (X^1A)	ROO/A° R_{OH}/A° <OOH/°	1.4700 0.9600 99.82	1.4556 0.967 102.32

	<HOOH/°	112.50	113.70
	De (HO-OH // HOO-H)/eV	2.41//4.20	2.348//4.204
	ω_i/cm^{-1}	3845.28	3609.8
		1438.67	1395.9
		935.42	865.9
		401.19	400
		3842.29	3601.7
		1331.40	1264.6

5. Diagramme énergétique et interprétation:

Après avoir optimisé les géométries des points stationnaires et les voies d'entrée et de sorties du système moléculaire H_2O_2 pris dans son état électronique fondamental, nous avons pu tracer sur la figure 4.2 le diagramme énergétique faisant ainsi apparaitre les chemins réactionnels possibles issus de la réaction $O(^1D)$ +H_2O. Sur ce diagramme figurent les énergies (en kcal/mol) en tenant compte de l'énergie en ZPE (Zéro Point Energie: l'énergie qui correspond à l'état rovibrationnel fondamental (v=0, j=0) de chaque espèce). Nous avons pris comme référence énergétique la voie d'entrée $O(^1D)$ +H_2O. Chaque chemin réactionnel qui peut avoir lieu au cours de cette collision ($O(^1D)$ + H_2O) est tracé avec une couleur.

Le diagramme énergétique montre que la réaction principale $O(^1D)$ + $H_2O(X^1A_1)$ → $2OH(X^2\Pi)$ peut avoir lieu selon deux chemins différents. Le premier chemin qui met en jeu le passage à travers les minimums de H_2O_2 qui peut être décrit comme suit : $O(^1D)$ + $H_2O(X^1A_1)$ → min1→ ts1→ H_2O_2 → OH + OH. Ce chemin comporte un mécanisme d'insertion (voir annexe), qui se prépare par ouverture de la liaison O-H de la molécule H_2O. Le deuxième chemin correspond à un arrachement direct d'un atome d'hydrogène H de la molécule d'eau H_2O par rapprochement de l'atome d'oxygène O (^1D). Les deux chemins ne présentent pas de barrière de potentiel comme le confirme l'expérience et les travaux de Sayos et ses collaborateurs.

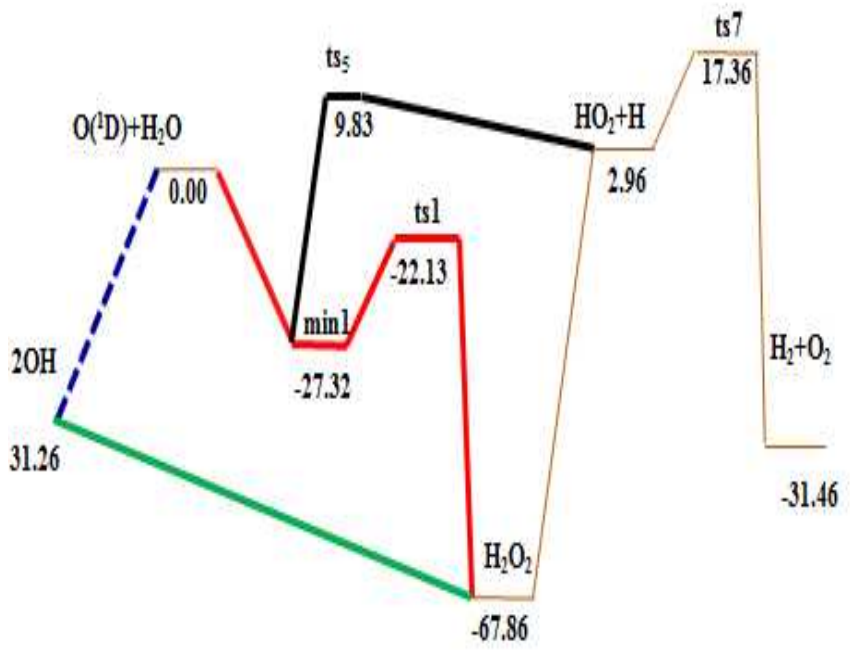


Figure 4.2 Diagramme énergétique de l'état électronique fondamental du système H_2O_2 au niveau CASSCF/CC-pVTZ. Les énergies sont en Kcal/mol incluant le ZPE.

6. Conclusion

L'un des buts de l'étude électronique du système moléculaire H_2O_2 est la construction de la surface d'énergie potentielle globale (tout au long de la réaction $O(^1D) + H_2O$). A ce jour, aucune étude électronique n'a été faite dans le but de construire une surface d'énergie potentielle globale SEP (6 dimensions) pour étudier la dynamique de la réaction $O(^1D) + H_2O$, au contraire de ce qui existe pour la réaction $O(^3P) + H_2O$ pour laquelle plusieurs SEP globale (6 dimensions) sont disponibles.

Dans ce chapitre, nous avons commencé par un travail préliminaire et fondamental qui a mené à un diagramme énergétique complet en tenant compte de tous les degrés de liberté du système H_2O_2 (6 dimensions). La prochaine étape est bien sûr de construire une surface d'énergie potentielle globale pour le système H_2O_2.

Références

[1] A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, and W. J. Welch, Physical Review Letters. 21, 1701 (1968).

[2] J. Cernicharo, and J. Crovisier, Space Sci. Rev. 119, 29 (2005).

[3] R. Atkinson, D. L. Blauch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, and J. Tore, J. Phys. Chem. Ref. Data. 21, 1125 (1992).

[4] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 14, 1 (1985).

[5] J. E. Butler, L. D. Talley, G. K. Smith, and M. C. Lin, J. Chem. Phys. 74, 4501 (1981).

[6] K.-H. Gericke, F. J. Comes, and R. D. Levine, J. Chem. Phys. 74, 6106 (1981).

[7] F. J. Comes, K.-H. Gericke, and J. Manz, J. Chem. Phys. 75, 2853 (1981).

[8] W. A. Guillory, K.-H. Gericke, and F. J. Comes, J. Chem. Phys. 78, 5993 (1983).

[9] C. B. Cleveland and J. R. Wiesenfeld, J. Chem. Phys. 96, 248 (1992).

[10] D. G. Sauder, J. C. Stephenson, D. S. King, and M. P. Casassa, J. Chem. Phys. 97, 952 (1992).

[11] D. S. King, D. G. Sauder, and M. P. Casassa, J. Chem. Phys. 97, 5919 (1992).

[12] D. S. King, D. G. Sauder, and M. P. Casassa, J. Chem. Phys. 100, 4200 (1994).

[13] N. Tanaka, M. Takayanagi, and I. Hanazaki, Chem. Phys. Lett. 254, 40 (1996).

[14] N. Tanaka, U. Nagachima, M. Takayanagi, H. L. Kim, and I. Hanazaki, J. Phys. Chem. A 101, 507 (1997).

[15] H. Tsurumaki, Y. Fujimura, and O. Kajimoto, J. Chem. Phys. 110, 7707 (1999).

[16] K. Imura, M. Veniziani, T. Kasai, and R. Naaman, J. Chem. Phys. 111, 4025 (1999).

[17] R. Sayos, Carolina Oliva, and Miguel Gonzalez, J. Chem. Phys. 113, 6736 (2000).

[18] R. Sayos, Carolina Oliva, and Miguel Gonzalez, J. Chem. Phys. 115, 8828 (2001).

[19] R. Sayos, Carolina Oliva, and Miguel Gonzalez,Reaction and Molecular Dynamics, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 75, edited by A. Laganà and A. Riganelli. Springer, Berlin, 2000, p. 279.

[20] Uherek, E., La vapeur d'eau et les nuages, 2004, Environmental science published for everybody round the Earth.

[21] Boutheina Kerkeni and David C. Clary, J. Chem. Phys. 120,2308 (2004).

[22] Patrick F. Conforti, Matthew Braunstein, Bastiaan J. Braams, and Joel M. Bowman, J. Chem. Phys. 133 164312 (2010).

[23] Jun Li and Hua Guo J. Chem. Phys. 138 194304 (2013).

[24] MOLPRO est une série de programmes écrits par H-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W.Loyd, W. Meyer, M .E.Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R.Pitze, P. Pulay, G.Rauhut, M. Schetz, H. Stoll, A,J. Stone, and T.Thorsteinson, MOLPRO, version 2010.1,a package of ab initio programs (2010). Plus de détails// www.molpro.net.

[25] Landolt-Bornstein, in structure Data of Free Polyatomic Molecules, edit by W. Martienssen (Springer-Verlag, Berlin, 1998), Vol. II/25A.

[26] J. Koput, J. Mol. Spectrosc. 115, 438 (1986).

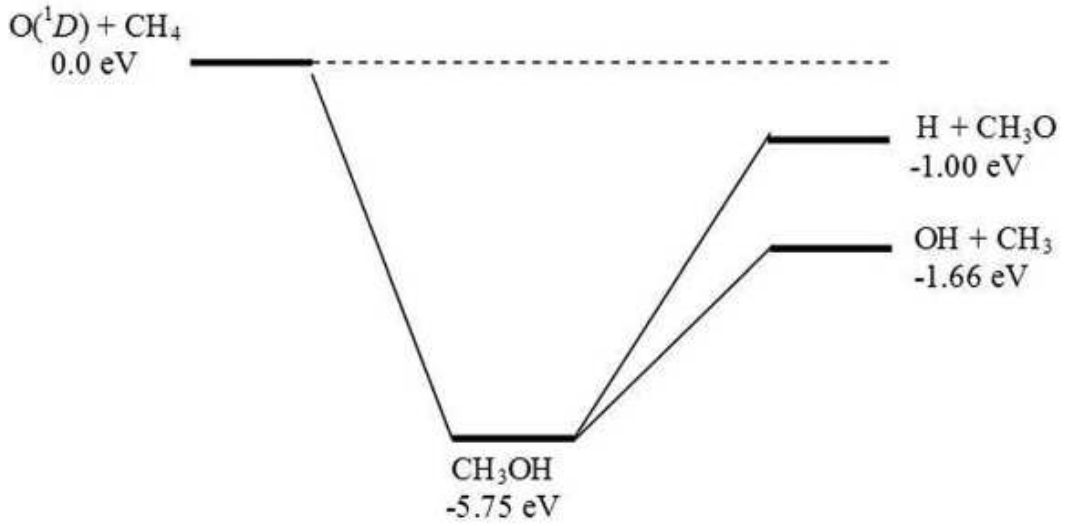
[27] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, J. W. C. Johns, and B. Carli, J. Chem. Phys. 91, 1504 (1989).

Conclusion générale et perspectives

Tout au long de cette thèse, nous avons étudié des collisions réactives entre un atome et une molécule polyatomique (CH_4, H_2O) qui jouent un rôle majeur en physico-chimie de l'atmosphère et en astrophysique. Pour réaliser ce travail, une méthode quantique indépendante du temps (TIQM) détaillée dans le chapitre 2 a été employée. Toutefois les calculs quantiques précis ont été limités à un moment cinétique total nul (J=0).

Dans le chapitre 3, nous avons exposé les résultats obtenus lors de l'étude quantique indépendante du temps (TIQM) de la réaction exothermique $O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$. A cette fin, nous avons utilisé une surface d'énergie potentielle (SEP) déjà construite à l'aide de méthodes exposées dans le chapitre 1. Cette SEP n'est toutefois pas globale vu que le groupement CH_3 de la molécule du méthane est considéré comme étant un pseudo atome. Cette SEP ne présente aucune barrière énergétique dans la voie d'entrée mais, présente un puits de potentiel très profond de l'ordre de (-5.75 eV).

La probabilité de réaction totale obtenue pour un moment cinétique total nul (J=0) pour la réaction $O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$ présente une structure de résonances très dense. Ces résonances quantiques sont associées au puits profond présent dans la SEP. La densité de résonances varie d'un système à un autre selon l'exothermicité de la réaction étudiée. Plus l'exothermicité est grande, moins il y a de résonances.



Aucune étude dynamique réactionnelle pour cette réaction n'ayant été effectuée avant ce travail de thèse en utilisant une méthode quantique, comme la méthode quantique indépendante du temps (TIQM) utilisée ici, nous espérons avoir réalisé un travail d'ouverture sur les réactions impliquant quatre atomes ou plus et du coup aussi vers la construction de surfaces d'énergie potentielle globales pour ce type de systèmes. Cette étude dynamique des noyaux a été faite en employant la surface d'énergie potentielle déterminée par M. Gonzalez. Nos résultats montrent que la réaction est bien sans barrière énergétique et qu'elle est favorisée suivant un mécanisme d'insertion. Par conséquent, la formation des produits se fait en passant par la formation d'un puits de potentiel très profond (-5.75 eV) correspondant à la structure pseudo –triatomique CH_3OH.

Les résultats de mon travail de thèse sur la réaction $O(^1D) + H_2O$ me conduit à proposer diverses extensions réalistes pour l'étude de celle-ci :

a/ L'application des méthodes ab initio pour déterminer une surface d'énergie potentielle globale (SEP) du système H_2O_2 en explicitant tous les degrés de liberté possibles du système étudié.

b/ Une fois la surface d'énergie potentielle (SEP) globale prête, une procédure de fit est indispensable (interpolation et extrapolation) en 6 dimensions.

c/ Une fois l'expression analytique de la SEP globale faite, celle-ci doit être implantée dans le code de dynamique classique de calcul des trajectoires QCT.

d/ Le code des calcul quantique QM qu'on a utilisé est programmé de telle façon que la surface d'énergie potentielle est en trois dimensions. Par conséquent, nous avons besoin de passer par la théorie de la dimensionnalité réduite pour étudier la réaction $O(^1D) + H_2O$.

Annexe

1.1 Mécanisme d'insertion (réaction indirect) :

Dans ce cas l'atome d'oxygène s'insère entre les deux atomes d'oxygène et d'hydrogène, des nouvelles liaisons chimiques s'établissent, une entre les deux oxygènes et l'autre entre l'oxygène et l'hydrogène. Ces types de réactions sont caractérisés par l'existence d'un puits de potentielle très profond. Ce puits correspond a la formation d'un complexe intermédiaire tétra atomique H_2O_2 de longue durée de vie qui peut être supérieure a sa période de vibration ou de rotation. Donc on peut s'attendre a une répartition efficace de l'énergie totale disponible entre les différents modes internes du complexe avec une perte de souvenir des conditions initiales. Les produits sont formés de telle sorte que les distributions des états finaux sont statistiques ou presque. Parmi les réactions indirectes, nous citons les réactions impliquant les atomes d'oxygène, de carbone, de soufre et d'azote dans leur premier état excité avec la molécule H_2 : $O(^1D)+ H_2 \rightarrow OH+H$, $C(^1D)+H_2 \rightarrow CH+H$, $S(^1D)+ H_2 \rightarrow SH+H$, $N(^2D)+H_2 \rightarrow NH+H$ [1,2,3,4].

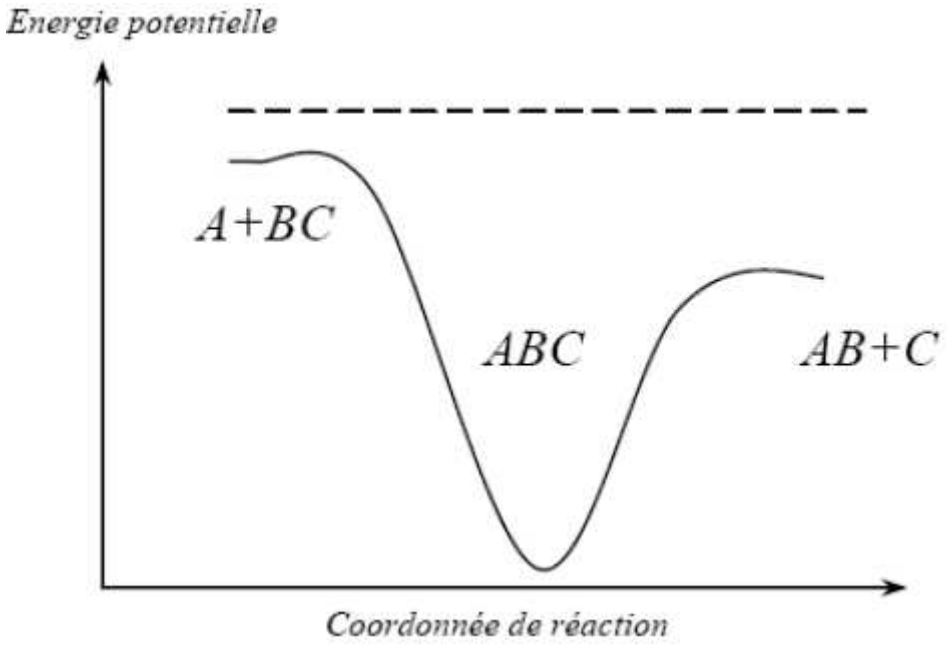


Figure.1: Représentation schématique de la SEP le long d'un chemin réactionnel pour un processus indirect triatomique. Le trait discontinu représente l'énergie totale du système.

1.2 Mécanisme d'arrachement (réaction directe) :

L'atome d'oxygène s'approche de l'atome d'hydrogène, formant une nouvelle liaison OH, tandis que l'ancienne liaison OH se casse, la cassure et la formation de la nouvelle liaison ont lieu dans un temps très court de l'ordre de la période de vibration soit environ 10^{-13}s. Du coup les surfaces d'énergie potentielle (SEP) de ce type des réactions ne présentent pas de puits, ou alors un puits très peu profond.

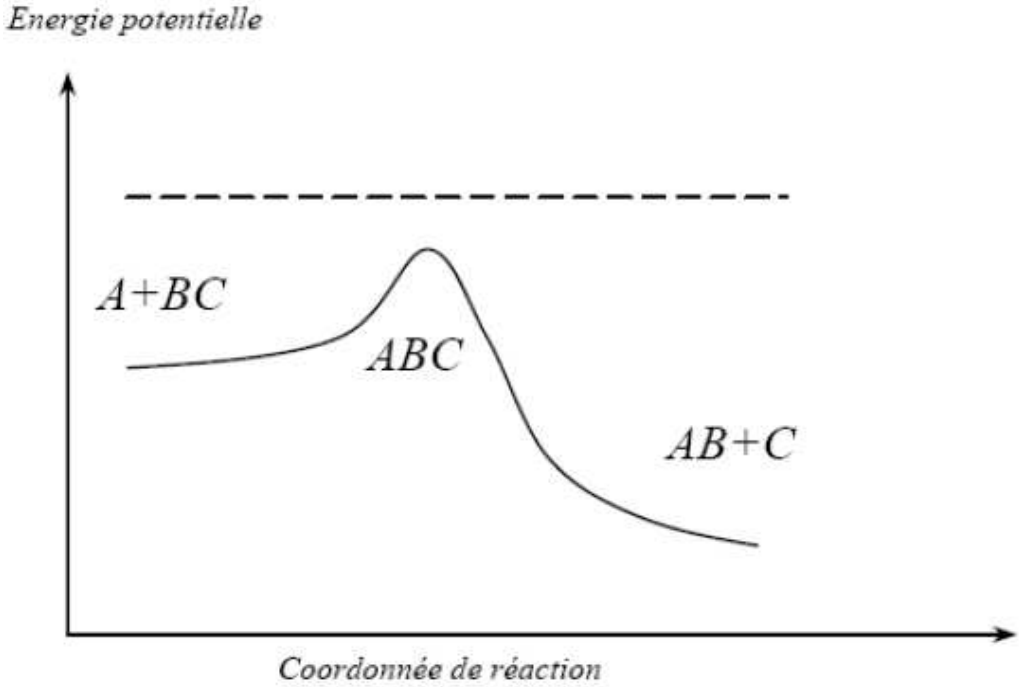


Figure.2 : Représentation schématique de la SEP le long d'un chemin de réaction pour un processus direct à 3 atomes (avec une barrière énergétique). Le trait discontinu représente la valeur de l'énergie totale du système.

Références :

[1] P.Honvault, J. –M. Launay, A quantum –mechanical study of the dynamics of the $O(^1D)$+ H_2 ➔ OH+ H insertion reaction, J. Chem. Phys. 114, 1057 (2001).

[2] B. Bussery-Honvault, P. Honvault, J. –M. Launay, A study of the $C(^1D)$ +H_2 ➔CH+H reaction: global potential energy surface and quantum dynamics, J. Chem. Phys. 115, 10701 (2001).

[3] P. Honvault, J. –M. Launay, A quantum –mechanical study of the dynamics of the $N(^2D)$ +H_2 ➔NH+H reaction, J. Chem. Phys. 111, 6665 (1999).

[4] P. Honvault, J. –M. Launay, A quantum –mechanical study of the dynamics of the $S(^1D)$ + H_2 ➔ SH + H reaction: a quantitative description using an accurate quantum method, Chem. Phys. Lett. 370, 371 (2003).

Liste des figures

Figure 1 : Représentation Schématique d'un même déterminant en RHF et UHF 27

Fig. 2.1 : Système triatomique en coordonnées internes. 40

Figure 2.2 : Modèle de la dimensionnalité réduite pour l'étude de la réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène du méthane: O + H-CH_3 41

Fig. 2.3 coordonnées de Jacobi.....42

Fig 2.4. Référentiel fixe Gxyz et référentiel tournant GXYZ. Les vecteurs de Jacobi sont définis dans la figure.....57

Fig 2.5. Angles de rotation cinématique pour passer d'un arrangement à un autre. 64

Fig 2.6 L'axe des ρ est segmenté en $\boldsymbol{ns}$ petits secteurs. 70

Fig 2.7 Comparaison entre les probabilités de réaction à J=30 obtenues par une méthode quantique dépendante du temps et une méthode J-shifting. 80

Fig.2.8 Probabilités de réaction pour J_1, J_2 et J_3; B_1 est dans le domaine $J1, J2 + J32$ et B_2 dans le domaine $J2 + J32, \infty$. 83

Figure 2.9 Paramètres géométriques décrivant l'interaction électrostatique entre deux molécules a et b, distantes de R.....84

Figure 2.10 Potentiel effectif pour différents paramètres d'impact.....87

Figure 2.11 Courbes de potentiel adiabatiques rotationnelles pour la réaction $\boldsymbol{C} + +\boldsymbol{HCl} \rightarrow \boldsymbol{CCl} + +\boldsymbol{H}$, avec J=0. 89

Figure 2.12 Constantes de vitesse spécifique (rotationnelle), $\boldsymbol{kj}$, pour la réaction ion-dipôle $\boldsymbol{N} + +\boldsymbol{NH3}$. La ligne en pointillé représente la constante de vitesse k(T) moyennée en j. 90

Figure 3.1 : diagramme énergétique simplifié. 100

Figure 3.2 Probabilité totale de réaction, en fonction de l'énergie de collision, pour la réaction $O(^1D)$ + H- CH3(v=0,j=0) → CH3 + OH pour J=0. 103

Figure 3.3 Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision (E_c) pour différents niveaux vibrationnelles v' du produit OH 105

Figure 3.4 Probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision (E_c) pour différents niveaux rotationnels j' du produit OH(v '= 0, j') à J=0. 106

Figure 3.5 Probabilité de réaction en fonction du nombre quantique v' pour différente énergies de collision. 107

Figure 3.6 populations des états vibrationnels de OH par rapport à la population de v'= 1 pour une énergie de collision $E_c = 0.212$ eV. 108

Figure 3.7 Distributions rotationnelles à J = 0, ou probabilités de réaction en fonction du nombre quantique de rotation j' de OH (v' = 0) à plusieurs énergies de collision. 109

Figure 3.8 Taux de réaction en fonction de la température obtenu par la méthode TIQM, QCT et par l'expérience. 111

Figure 4.1 : Géométries des points stationnaires du système H_2O_2 121

Liste des tableaux

Table 4.1: Concentrations et temps de séjour pour différents gaz à effet de serre (GES) [7].117

Table 4.2 : Tableau de valeurs des fréquences de vibrations harmoniques en cm^{-1} des points stationnaires avec la méthode CASSCF/cc-pVTZ. 122

Table 4.3: Propriétés des réactants, des produits et du complexe intermédiaire H_2O_2 123

RESUME

Nous avons étudié les collisions réactives $O(^1D) + CH_4$ et $O(^1D) + H_2O$ d'intérêt atmosphérique et astrophysique à l'aide de méthodes de chimie quantique et de dynamique réactionnelle.

Pour la première réaction, des calculs de dynamique quantique à l'aide d'une méthode indépendante du temps ont été entrepris sur une surface d'énergie potentielle existante en considérant CH_3 comme un pseudo-atome. Cette approche à dimensionnalité réduite, qualifiée ici de modèle pseudo-triatomique, a permis d'obtenir les probabilités de réaction à un moment angulaire total nul (J=0), puis de calculer les sections efficaces et les taux de réaction par une méthode approchée de type J-shifting. Nos résultats quantiques ont été comparés aux résultats obtenus par une méthode quasi-classique de trajectoires et aux prédictions expérimentales. Ces comparaisons ont, entre autre, validé le fait que la voie de sortie $OH + CH_3$ était la voie principale pour cette réaction.

La seconde réaction $O(^1D) + H_2O$ a été abordée d'un point de vue structure électronique. Nous avons caractérisé les grandes lignes de la surface d'énergie potentielle de H_2O_2 en tenant compte de tous les degrés de liberté avec une méthode de calcul de haut niveau (MRCI : Multi Reference Configuration Interaction). Ainsi, nous avons pu déterminer avec une grande précision les géométries, les fréquences et les énergies des isomères du système H_2O_2 ainsi que son diagramme énergétique. A l'avenir, il faudra construire une surface d'énergie potentielle qui sera utilisée pour décrire la dynamique de cette réaction.

SUMMARY

We have studied the reactive collisions, $O\ (^1D) + CH_4$ and $O\ (^1D) + H_2O$, of atmospheric and astrophysical interest, using different quantum chemistry methods and reaction dynamics approaches.

For the first reaction, quantum dynamical calculations using a time-independent method were carried out on an existing potential energy surface by considering CH_3 as a pseudo-atom. This reduced dimensionality approach, i.e. a pseudo triatomic model, yielded the calculation of the reaction probabilities at zero total angular momentum (J = 0). The cross sections and reaction rates have been computed by the approximate J-shifting method. Our quantum results were compared with results obtained by a quasi-classical trajectory method and experimental predictions. These comparisons, among others, have enabled the fact that the channel CH_3 + OH was the main exit channel for this reaction.

The second reaction $O(^1D) + H_2O$ has been studied at the level of electronic structure. We have characterized the outline of the potential energy surface of H_2O_2 , taking into account all the degrees of freedom at a high level calculation (MRCI: Multi Reference Configuration Interaction). Thus, we were able to determine with great accuracy the geometries, frequencies and energies of isomers of the H_2O_2 system and its energy diagram. In the future, a potential energy surface has to be built to be used in the dynamical calculations for this reaction.

MOTS-CLES

Reaction dynamics; quantum reactive scattering; molecular collisions; rate constants; approximate model; time-independent method; atmospheric interest.