



**HAL**  
open science

# Théories et simulations de collisions moléculaires réactives pour la chimie primordiale

Duncan Bossion

► **To cite this version:**

Duncan Bossion. Théories et simulations de collisions moléculaires réactives pour la chimie primordiale. Autre [cond-mat.other]. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT090 . tel-02881931

**HAL Id: tel-02881931**

**<https://theses.hal.science/tel-02881931v1>**

Submitted on 26 Jun 2020

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

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

**THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER**

**En Physique**

**École doctorale I2S**

**Unité de recherche LUPM – UMR 5299**

**Théories et simulations  
de collisions moléculaires réactives  
pour la chimie primordiale**

**Présentée par Duncan Bossion**

**Le 18/10/2019**

**Sous la direction de Yohann Scribano**

**Devant le jury composé de**

**Evelyne ROUEFF, Astronome émérite, Observatoire de Paris**

**Florent CALVO, Directeur de recherche, Université de Grenoble**

**Alexandre FAURE, Directeur de recherche, Université de Grenoble**

**Sabine MORISSET, chargée de recherche, Université Paris-Sud**

**Yohann SCRIBANO, Maitre de conférences, Université de Montpellier**

**Présidente du jury**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examinatrice**

**Directeur de thèse**



**UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER**

# Remerciements

---

Je tiens à remercier un grand nombre de personnes qui m'ont soutenu et aidé tout au long de ces 3 années de thèse.

Tout d'abord Yohann mon directeur de thèse sans qui bien entendu rien de tout cela ne serait possible. Il a su me guider sans contrainte tout au long de ce travail, me motiver et mettre la barre toujours haut, ces 3 années ont bien sûr été bien remplies mais surtout passionnantes, productives et chargées de connaissances !

Ensuite toute l'équipe Astrophysique Stellaire du LUPM avec qui j'ai partagé de bons moments tous les midis (ils savent comme j'appréciais la cuisine du restaurant !) ainsi que lors des activités d'équipe comme les astrocafés ou les cafés d'équipe (que de café pour quelqu'un qui ne boit que du thé!).

Je remercie beaucoup les non-permanents qui, comme leur nom l'indique, se sont relayés au cours de ces 3 années, toujours partants pour sortir se changer les idées, organiser des choses ensemble, ainsi que pour organiser les JNP (hors période de crise).

Merci aussi à tous les membres du LUPM que j'ai pu côtoyer ces quelques années lors des traditionnels repas ou des événements rassemblant tout le laboratoire.

Des mots de remerciement pour tous les membres de mon jury qui ont accepté de lire ces "quelques" pages et notamment pour Alexandre Faure et Florent Calvo qui ont accepté de rapporter ce travail de thèse.

Je tiens particulièrement à remercier Gérard Parlant pour son aide notamment concernant le développement du code en Fortran et pour m'avoir éclairé en début de thèse sur le formalisme des trajectoires ou plus généralement sur la physique des collisions.

Merci aussi à Fabien Gatti pour m'avoir accueilli une semaine au sein de l'ISMO à Orsay et pour son aide concernant la méthode et le code MCTDH.

Et pour les deux semaines passées au CyI à Nicosie (Chypres), merci à Yury Suleimanov pour son accueil et son aide concernant la méthode et le code RPMD et également à Somnath Bhowmick qui était toujours disponible pour répondre à mes questions.

Un grand merci enfin à ma famille et aux personnes chères à mon cœur qui ont essayé de suivre et de comprendre mon travail, et qui ont toujours été un soutien moral et de bon conseil dans les moments moins faciles, mais avec qui bien sûr j'ai aussi partagé tous les bons moments.

Merci aussi à mes amis proches et lointains (surtout en distance) avec qui j'ai passé du bon temps.

Merci !

---

# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Brève histoire thermique de l'Univers . . . . .	1
1.2	Importance de la chimie primordiale . . . . .	5
1.3	Objectifs de la thèse . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Méthodes quantiques</b>	<b>9</b>
2.1	Généralités sur les collisions atome-molécule . . . . .	9
2.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	9
2.1.2	Généralités sur les collisions atome-diatome . . . . .	12
2.1.3	Sections efficaces et constantes de vitesse . . . . .	12
2.2	Approche quantique indépendante du temps . . . . .	16
2.2.1	Méthode des équations couplées . . . . .	16
2.2.2	Formulation statistique des collisions réactives . . . . .	21
2.3	Approche quantique dépendante du temps . . . . .	23
2.3.1	Coordonnées de Jacobi et Hamiltonien quantique . . . . .	23
2.3.2	Méthode <i>Multi-Configuration Time-Dependent Hartree</i> . . . . .	27
2.3.3	Calcul des observables . . . . .	35
2.3.4	Exemple d'utilisation du code MCTDH Heidelberg Package . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Méthodes de trajectoires</b>	<b>43</b>
3.1	Approche des trajectoires quasi-classiques . . . . .	43
3.1.1	Equations du mouvement . . . . .	44
3.1.2	Quantification . . . . .	49
3.1.3	Echantillonnage des réactifs . . . . .	52
3.1.4	Identification des canaux . . . . .	56
3.1.5	Détermination des observables . . . . .	58
3.1.6	Présentation du code QCTrate . . . . .	65
3.2	Approche dérivée des intégrales de chemin . . . . .	74
3.2.1	Fonction de corrélation quantique . . . . .	75
3.2.2	Approche RPMD . . . . .	81
3.2.3	Code RPMDrate . . . . .	87

<b>4 Applications pour la chimie primordiale</b>	<b>89</b>
4.1 Etude du système $H_3$	89
4.1.1 La molécule $H_2$	89
4.1.2 Contexte astrophysique	90
4.1.3 Caractéristiques de la surface de potentiel ab initio	91
4.1.4 Paramètres de la simulation	92
4.1.5 Importance des effets quantiques	96
4.1.6 Influence de l'excitation interne sur la réactivité	99
4.1.7 Rôle du processus CID sur la réactivité	106
4.1.8 Etude du processus de recombinaison à 3 corps	111
4.1.9 Utilisation des données pour l'ISM	113
4.1.10 Conclusion	121
4.2 Etude du système $H_2D$	123
4.2.1 Contexte astrophysique	123
4.2.2 Paramètres de simulation de la réaction $D + H_2(\nu, j) \rightarrow HD(\nu', j') + H$	124
4.2.3 Importance des effets quantiques	129
4.2.4 Effet de l'excitation interne sur la réactivité	130
4.2.5 Impact du processus CID	136
4.2.6 Paramètres de simulation de la réaction $H + HD(\nu, j) \rightarrow H_2(\nu', j') + D$	137
4.2.7 Importance des effets quantiques	137
4.2.8 Influence de l'excitation rovibrationnelle sur la réactivité	139
4.2.9 Importance des processus CID et TBR	143
4.2.10 Constante de vitesse thermalisée	146
4.2.11 Conclusion	147
4.3 Etude du système $H_2D^+$	148
4.3.1 Contexte astrophysique	148
4.3.2 Surface de potentiel ab initio de $H_3^+$	150
4.3.3 Paramètres des calculs	151
4.3.4 Dynamique réactionnelle à basse température	155
4.3.5 Conclusion	159
4.4 Etude du système $HeH_2^+$	160
4.4.1 Contexte astrophysique	160
4.4.2 Surfaces de potentiel ab initio	161
4.4.3 Paramètres des calculs	161
4.4.4 Analyse du caractère statistique du processus réactif	166
4.4.5 Conclusion	178
<b>5 Conclusion et perspectives</b>	<b>179</b>
<b>Annexes</b>	<b>193</b>
<b>A Principe variationnel</b>	<b>197</b>

<b>B</b>	<b>Fichiers d'entrée du code MCTDH Heidelberg Package</b>	<b>199</b>
<b>C</b>	<b>Algorithme FGH</b>	<b>203</b>
<b>D</b>	<b>Quadrature de Gauss</b>	<b>207</b>
<b>E</b>	<b>Cash-Karp Runge-Kutta à pas adaptatif</b>	<b>209</b>
<b>F</b>	<b>Modèle de Langevin</b>	<b>211</b>
<b>G</b>	<b>Publications</b>	<b>213</b>



# Liste des abréviations

CAP	<i>Complex Absorbing Potential</i>
CID	<i>Collision Induced Dissociation</i>
DVR	<i>Discrete Variable Representation</i>
FBR	<i>Finite Basis Representation</i>
ISM	<i>InterStellar Medium</i>
MCTDH	<i>Multi-Configuration Time-Dependent Hartree</i>
PDR	<i>PhotoDissociation Region</i>
PES	<i>Potential Energy Surface</i>
PMF	<i>Potential of Mean Force</i>
QCT	<i>Quasi-Classical Trajectory</i>
QCT-GB	<i>QCT-Gaussian Binning</i>
QCT-HB	<i>QCT-Histogram Binning</i>
QM	<i>Quantum Method</i>
QTST	<i>Quantum Transition State Theory</i>
RPMD	<i>Ring Polymer Molecular Dynamics</i>
SPF	<i>Single Particle Function</i>
SQM	<i>Statistical Quantum Method</i>
TBR	<i>Three Body Recombination</i>
TIQM	<i>Time-Independent Quantum Method</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>



# CHAPITRE 1

---

## Introduction

---

Dans ce travail de thèse, on s'intéresse à la dynamique réactionnelle de systèmes triatomiques. Ces systèmes présentent un intérêt pour le bilan thermique (le chauffage et le refroidissement) des nuages moléculaires primordiaux et ont donc un impact sur la formation des premières structures.

### 1.1 Brève histoire thermique de l'Univers

Pour situer la période de l'*Univers primordial* ou *jeune* qui est le contexte principal d'application des réactions étudiées dans ce travail de thèse, une brève histoire de l'Univers dans sa période la plus mouvementée [1], de  $10^{-43}$  s à 380 000 ans après le Big Bang, qui s'est produit il y a 13.8 milliards d'années, est présentée ici. S'ensuit une période appelée l'*âge sombre* durant laquelle peuvent s'appliquer une grande partie des résultats de cette thèse. La validité du modèle de Big Bang s'appuie sur trois preuves.

- La première est l'observation du rayonnement fossile du *fond diffus cosmologique* appelé *Cosmic Microwave Background* (CMB en anglais) puisque ce rayonnement a été détecté dans le domaine radio, agissant comme une empreinte du spectre énergétique de l'Univers au moment de sa propagation, 380 000 ans après le Big Bang.
- La deuxième est la justification des abondances observées de certains atomes de l'Univers par la *nucléosynthèse primordiale*. Malgré la difficulté d'obtenir observationnellement ces abondances, on ne peut expliquer l'abondance de certains atomes autrement que par ce phénomène.
- La dernière preuve est l'expansion de l'Univers qui se poursuit jusqu'à maintenant, qui a été le point de départ de la théorie du Big Bang. En remontant le fil du temps, l'Univers était alors extrêmement dense et chaud dans ses premiers instants, et ne contenait aucun composant stable y compris les particules élémentaires.

La limite temporelle jusqu'à laquelle il est théoriquement possible de remonter est le temps de Planck,  $10^{-43}$  s après le Big Bang correspondant à une énergie de  $10^{19}$  GeV.

L'Univers connaît une phase d'expansion exponentielle, nommée *inflation cosmique* jusqu'à  $\sim 10^{-33}$  s après le Big Bang.

Cette période d'inflation est alors suivi d'une phase appelée *baryogénèse* (jusqu'à  $\sim 10^{-12}$  s après le Big Bang), pendant laquelle les baryons, c'est-à-dire l'ensemble des particules élémentaires composant la matière visible de l'Univers, s'annihilent avec les antibaryons. Du fait qu'on observe presque uniquement de la matière baryonique dans l'Univers, une asymétrie a permis de ne pas annihiler entièrement les baryons. S'ensuit l'*ère des quarks*, période de formation des quarks jusqu'à  $\sim 10^{-6}$  s, puis l'*ère des hadrons* jusqu'à 1 s après le Big Bang, permettant de lier quarks et gluons dans les hadrons, formant entre autres protons et neutrons. Vient ensuite l'*ère leptonique* permettant la formation des leptons, dont l'électron.

A partir de  $\sim 10^{-2}$  s, pour des énergies de l'ordre du MeV, avec la formation des premiers hadrons c'est la *nucléosynthèse primordiale* qui commence, dont on doit l'idée à Gamow [2]. La théorie qui jusque là justifiait l'abondance des atomes le faisait par le biais des réactions se produisant entre eux dans un Univers à l'état d'équilibre, ce que Gamow réfuta, les temps impliqués étant bien trop courts pour atteindre un état d'équilibre. Pendant la *nucléosynthèse primordiale*, l'Univers voit se former les premiers noyaux d'atomes d'hydrogène, d'hélium, de deutérium, de lithium [3, 4] et des traces de bore et de béryllium, mais la température de l'ordre de  $10^9$  K est bien trop élevée pour l'apparition d'atomes neutres stables, comprenant noyaux et électrons liés. Pendant cette période, les électrons, libres, interagissent fortement avec les photons par diffusion Compton, les empêchant de se propager. Avec l'expansion, les densités diminuent, la barrière Coulombienne devient alors importante, ainsi après 5 min c'est la fin de la formation des noyaux primordiaux.

Peu à peu les noyaux se recombinent avec les électrons, augmentant le libre parcours moyen des photons et formant les atomes neutres, qui se réionisent tant que la température est trop élevée. Les atomes et les ions stables apparaissent dans l'ordre décroissant de leur potentiel d'ionisation du plus élevé au moins élevé, l'ordre d'apparition des principaux atomes et ions est  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{H}$  et  $\text{Li}$ , le premier atome neutre étant ainsi l'hélium. Cette recombinaison s'étale jusqu'à 380 000 ans après le Big Bang quand la température est comprise entre  $10^3$  K et  $10^4$  K, correspondant à une énergie de l'ordre de l'électronvolt. La température de l'Univers va décroître suffisamment pour que les premiers atomes neutres puissent se former (recombinaison électron-protons). C'est à ce moment que se produit le découplage rayonnement-matière, à une température de  $\sim 3000$  K, permettant aux photons de se propager. Ces photons se propageant librement sont toujours perceptibles aujourd'hui, c'est le rayonnement du CMB de la "surface de dernière diffusion" avec la matière prédit par Gamow [5] entre autres et observé par Penzias et Wilson [6] appuyé par les calculs théoriques de Dicke et al. [7]. Ce rayonnement de corps noir a une longueur d'onde maximisant son émission dépendante de la température par la loi de Wien :

$$\lambda_{\max}(T) = \frac{2.898 \times 10^{-3}}{T} \text{ m} \quad (1.1)$$

Celle-ci était dans le domaine infrarouge au moment de sa propagation. Le long de son trajet jusqu'à nous, du fait de l'expansion de l'Univers cette longueur d'onde a été décalée vers de plus grandes longueurs d'ondes. En effet toutes les distances ont été augmentées pendant sa propagation et donc sa longueur d'onde. On l'observe aujourd'hui dans le domaine radio, correspondant, en utilisant la loi de Wien inverse, à une température de

$\approx 2.725$  K. Ce décalage de longueur d'onde, appelé *redshift* en anglais, permet d'exprimer la distance et le temps en cosmologie. Le *redshift*  $z$  s'exprime par la relation :

$$z = \frac{\lambda_{\text{obs}} - \lambda_0}{\lambda_0} \quad (1.2)$$

avec  $\lambda_{\text{obs}}$  la longueur d'onde observée et  $\lambda_0$  la longueur d'onde au moment de l'émission. La fig. 1.1 est une illustration de l'Univers observable en fonction du *redshift*, on y lit que le CMB s'est produit à un *redshift* de  $z \approx 1100$ , correspondant à un facteur 1100 entre la longueur d'onde émise et celle observée.

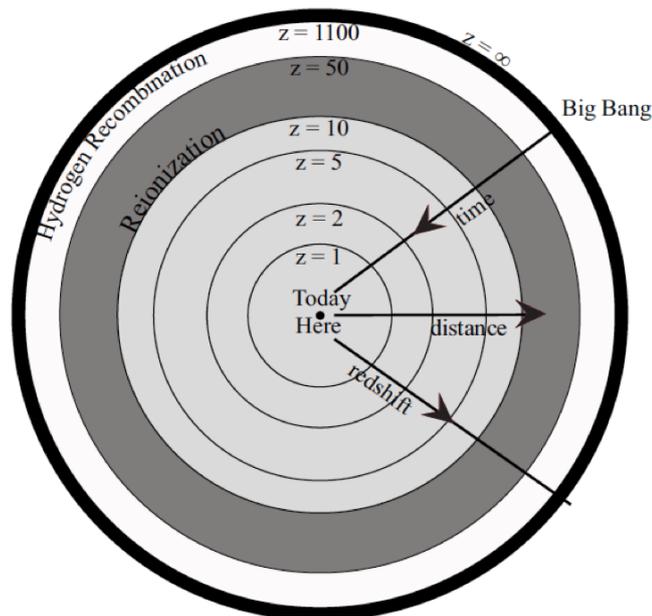


FIGURE 1.1 – Illustration de l'Univers observable en fonction du *redshift*.

A la fin de la *nucléosynthèse primordiale*, l'Univers connaît alors ses abondances primordiales définitives des noyaux primordiaux, celles-ci sont de 89% d'hydrogène, 11% d'hélium,  $3 \times 10^{-3}\%$  de deutérium,  $3 \times 10^{-8}\%$  de lithium et éventuellement des traces de bore et de béryllium. C'est à ce moment que l'Univers entre dans l'*âge sombre*, une période qui s'étale de la propagation du fond diffus cosmologique à la formation des premières étoiles, illuminant ainsi l'Univers quelques centaines de millions d'années après le Big Bang.

A cette période, l'Univers se compose uniquement de gaz contenant les atomes primordiaux et les molécules et ions pouvant être formés (notamment  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{HeH}^+$ , HD, LiH,  $\text{LiH}^+$ ). L'ensemble des réactions se produisant pendant l'*âge sombre* décrivant la formation et la destruction des molécules et ions dans ces nuages est la chimie primordiale. Malgré son apparente simplicité et le peu d'éléments différents présents, la chimie primordiale devient rapidement complexe, comprenant des centaines de réactions. Le gaz se concentre en nuages par attraction gravitationnelle autour de minihalos de matière noire. Ces minihalos proviennent de perturbations de densité, probablement issues de fluctuations quantiques primordiales "gelées" par l'inflation cosmique. L'expansion de l'Univers va avoir tendance

à augmenter l'accrétion de gaz primordial, créant ainsi des nuages de plus en plus massifs. Cela mène alors à leur effondrement gravitationnel, ce processus peut *in fine* permettre la formation des premières étoiles de l'Univers, les étoiles de *population III*, signant la fin de l'*âge sombre*.

Avec l'augmentation de la densité, il y a aussi une augmentation de la température des nuages. Ce chauffage peut par ailleurs arrêter l'effondrement si un équilibre thermodynamique est atteint. Il est nécessaire pour poursuivre l'effondrement que le gaz puisse être refroidi par des processus internes. Ceux-ci se font *via* la présence des atomes et molécules y étant présents. A  $10^4$  K, un refroidissement est possible par la raie Ly $_{\alpha}$  de l'hydrogène atomique par excitation collisionnelle de l'électron de l'orbitale  $1s$  à  $2p$  et désexcitation radiative. Cette raie est située à  $1215.67 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à  $10.2 \text{ eV}$ , ce refroidissement est donc efficace uniquement à haute température, quand une collision peut amener suffisamment d'énergie collisionnelle. Par ce processus la température du gaz descend, ce qui rend le refroidissement atomique inefficace, le refroidisseur le plus efficace se fait alors par H $_2$  [8, 9], de plusieurs milliers de kelvins le gaz peut descendre jusqu'à une température de  $\sim 200 \text{ K}$ . Le refroidissement moléculaire total de la molécule  $X$  par collision avec l'espèce  $Y$  peut être quantifié par la fonction de refroidissement  $\Lambda_X$  et son chauffage par la fonction de chauffage  $\Gamma_X$ . Ces deux fonctions permettent d'obtenir la fonction thermique  $\Gamma_X - \Lambda_X$  décrivant l'évolution thermique du nuage de gaz par la molécule  $X$  :

$$\begin{aligned} \Gamma_X - \Lambda_X &= \Delta\epsilon_{\nu',j',\nu,j} \left[ \sum_{\nu,j} \sum_{\nu',j'} n_{X\nu,j} \frac{n_Y k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^Y B_{\nu',j' \leftarrow \nu,j} \rho_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}}{n_Y k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^Y + A_{\nu',j' \leftarrow \nu,j} + B_{\nu',j' \leftarrow \nu,j} \rho_{\nu,j \leftarrow \nu',j'}} \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\nu,j} \sum_{\nu',j'} n_{X\nu',j'} \frac{n_Y k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^Y (A_{\nu',j' \leftarrow \nu,j} + B_{\nu',j' \leftarrow \nu,j} \rho_{\nu',j' \leftarrow \nu,j})}{n_Y k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^Y + A_{\nu',j' \leftarrow \nu,j} + B_{\nu',j' \leftarrow \nu,j} \rho_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}} \right] \end{aligned} \quad (1.3)$$

avec  $\Delta\epsilon_{\nu',j',\nu,j}$  la différence d'énergie entre les états  $(\nu, j)$  et  $(\nu', j')$  de la molécule  $X$ ,  $A_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}$  et  $B_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}$  les coefficients d'Einstein d'émission spontanée et d'émission induite et  $\rho_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}$  la densité d'énergie de radiation d'un état initial  $(\nu, j)$  vers un état final  $(\nu', j')$ . La densité de l'espèce  $Y$  est  $n_Y$ ,  $n_{X\nu',j'}$  étant la densité d'un niveau  $(\nu', j')$  donné de la molécule  $X$ . Enfin  $k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^Y$  est le taux de collision par l'espèce  $Y$ . Les densités sont déterminées à partir des équations cinétiques [10] :

$$\frac{dn_X}{dt} = k_X^{\text{form}}(T_m) n_v n_w + k_X^{\text{form}}(T_r) n_u - k_X^{\text{dest}}(T_m) n_X n_y - k_X^{\text{dest}}(T_r) n_X + \dots \quad (1.4)$$

avec  $k_X^{\text{form}}(T_m)$  et  $k_X^{\text{dest}}(T_m)$  les taux de formation et de destruction par des réactions à deux corps et  $k_X^{\text{form}}(T_r)$  et  $k_X^{\text{dest}}(T_r)$  les taux de formation et destruction par processus radiatifs. Les points de suspension indiquent qu'il peut y avoir de nombreuses réactions de formation et de destruction de l'espèce  $X$  qui nous intéresse. Afin d'obtenir les  $n_{X\nu',j'}$  il faut alors ajouter les taux d'excitation et de désexcitation  $k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^X$  et une résolution d'état-à-état pour les taux de formation et de destruction. On voit ici qu'il est nécessaire de connaître les populations de chaque état rovibrationnel et donc qu'il est nécessaire de connaître les constantes de vitesse résolues d'état-à-état pour une description détaillée de l'évolution thermique d'un milieu.

Quand la température du nuage atteint quelques centaines de kelvins, deux scénarios sont possibles [11, 12] :

- Si le nuage est peu ionisé comme c'est à priori le cas dans la majorité des nuages primordiaux, alors le refroidissement se fait uniquement par  $H_2$  (Glover [13] considère aussi un refroidissement par HD mais celui-ci reste largement minoritaire [14]). Lors de l'effondrement la température du nuage ne descend alors pas en dessous de 200 K. *In fine* des étoiles de *population III.1* [15] peuvent être formées.
- Si le nuage est fortement ionisé, c'est notamment le cas de nuages proche d'étoiles de *populations III.1*, une plus grande quantité de  $H_2$  est formée, le nuage est donc refroidi plus efficacement. Si la température du nuage descend sous 200 K, alors le refroidissement par HD devient efficace, abaissant encore la température, possiblement jusqu'à la température du CMB. Des étoiles de *population III.2* peuvent alors se former.

La différence entre ces deux types d'étoiles est leur masse finale. En effet dans le premier scénario le refroidissement devient inefficace plus tôt, créant une instabilité qui peut mener à une fragmentation tôt dans le processus d'effondrement, ce qui crée des fragments massifs, et une étoile possiblement de plusieurs centaines de masses solaires. Dans le deuxième scénario le refroidissement plus efficace permet de stabiliser le nuage pendant une plus grande partie du processus d'effondrement. La fragmentation se fait plus tard, permettant d'avoir des fragments plus petits et des étoiles de masse de l'ordre de la dizaine de masses solaires.

Ces étoiles de *population III* se sont formées jusqu'à un *redshift* de  $z \approx 15 - 7$  (une grande incertitude demeure sur leur période de formation), elles réchauffent et réionisent alors l'Univers d'où la période nommée *réionisation*.

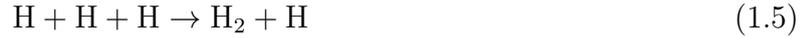
## 1.2 Importance de la chimie primordiale

Il existe encore de grandes incertitudes sur la masse et la période de formation des étoiles de *population III* formées à la fin de l'*âge sombre*. Aucune contrainte observationnelle n'est actuellement disponible. Fosbury et al. [16] ont rapporté l'observation d'un amas d'étoiles à un *redshift* de  $z \approx 3.357$ , avec une métallicité très faible et comprenant des étoiles de grande masse (plus de 140 masses solaires). Plus récemment, Sobral et al. [17] soutiennent avoir observé une étoile de *population III* à l'époque de la *réionisation* (pour un *redshift* de  $z \approx 6.7$ ) dans le candidat  $Ly_\alpha$  CR7 par le télescope VLT (*Very Large Telescope*), ils se basent sur les deux très fortes raies de  $Ly_\alpha$  et de HeII, et le fait qu'il y ait un rougissement, cohérent avec une étoile de *population III* s'éloignant du site originel de formation d'étoile. Cependant cette observation est débattue par Pallottini et al. [18] qui peuvent justifier des raies observées par accrétion directe sur un trou noir situé à la place de l'étoile supposée.

Dans le futur avec le télescope JWST (*James Webb Space Telescope*), il sera éventuellement possible de détecter une étoile de *population III* isolée [19], Kinugawa et al. [20] ont aussi évoqué la possibilité de détection indirecte par les ondes gravitationnelles générées par deux étoiles de *population III* binaires en rotation avec VIRGO ou LIGO. Les

simulations de formation des premières étoiles prédisent des masses allant de la masse solaire [21] jusqu'à possiblement 2000 masses solaires [22] en passant par un grand nombre de masses intermédiaires [23, 24, 25, 26], en fonction des conditions initiales, notamment des abondances moléculaires obtenues par les modèles de chimie primordiale. Un champ de recherche actif s'est donc développé autour de la formation des premières structures, afin d'apporter des contraintes sur la formation des premières galaxies, des premiers quasars et sur la chronologie générale.

D'un point de vue théorique, l'incertitude sur la formation des premières étoiles provient en partie de lacunes des modèles de chimie primordiale notamment les abondances des molécules, obtenues à partir des constantes de vitesse de réaction (de formation et destruction) de ces molécules. Ces données s'obtiennent en étudiant les collisions se produisant entre atomes et molécules puisque c'est en grande partie par réactions collisionnelles que l'abondance des espèces chimiques évolue. Pour une densité supérieure à  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  par exemple, les réactions à trois corps sont majoritaires, et la plupart de l'hydrogène atomique est converti en hydrogène moléculaire par la réaction [27] :



Le refroidissement apporté par cette réaction est contrebalancé par l'énergie de liaison libérée d'environ 4 eV, cela peut créer une instabilité menant à la fragmentation [28, 29, 24, 30]. Turk et al. [31] et Bovino et al. [32] ont montré qu'une incertitude sur le taux de recombinaison à trois corps a une influence forte sur l'effondrement du gaz et donc la masse des étoiles.

Quand la densité des nuages primordiaux est inférieure à  $10^3 \text{ cm}^{-3}$  [10], elle est trop faible pour permettre aux réactions à trois corps d'être efficaces, les premières molécules et les premiers ions sont donc formés par processus radiatifs [10]. Les premières molécules ont été formées par association radiative et le premier ion moléculaire  $\text{HeH}^+$ , a été formé pendant la recombinaison alors que l'hydrogène était encore ionisé, cet ion a été le premier précurseur de la formation de  $\text{H}_2$  par les réactions :



Ensuite  $\text{H}_2$  a été majoritairement formé par la réaction :



Les autres molécules primordiales les plus abondantes et présentant un intérêt pour la formation des premières étoiles sont HD et LiH. Comme pour  $\text{H}_2$ , il existe de multiples voies pour les former ou les détruire. Toutes ces voies devraient être prises en compte afin d'obtenir leur abondance correcte. De nombreux modèles de chimie primordiale ont été développés depuis celui de Lepp et al. [33] et le réseau de réactions s'est étoffé avec les évolutions des modèles [34, 35, 36, 37, 38, 10, 39, 40, 41, 42, 43]. Les réseaux de Stancil et al. [37] et Lepp et al. [10] comptaient 146 réactions, augmentées à 256 avec le travail

de Gay et al. [44]. Récemment, Walker et al. [43] ont utilisé un réseau de plus de 300 réactions pour décrire la chimie des principaux ions et molécules et ils ont notamment utilisé certaines données rovibrationnelles pour les réactions menant à la formation de  $\text{H}_2^+$ , HD et  $\text{H}_2$  (résolution d'état-à-état pour le canal non-réactif). Plus le modèle est résolu rovibrationnellement et meilleurs seront les résultats notamment si le gaz est hautement hors équilibre, ce qui est le cas pendant le processus d'effondrement notamment. Comme discuté par Coppola et al. [41, 45], les états vibrationnels jouent sur le bilan thermique (ensemble des processus de chauffage et de refroidissement) des nuages primordiaux, ce qui nécessite une bonne description des réactions sur de larges domaines d'énergie interne.

### 1.3 Objectifs de la thèse

Le travail de cette thèse consiste en partie à obtenir un très grand nombre de constantes de vitesse résolues d'état-à-état pour les réactions majoritaires de formation et destruction des molécules de  $\text{H}_2$  et HD. Cela permettra de contraindre les modèles de chimie primordiale, ces molécules ayant un grand rôle dans l'évolution thermique des nuages primordiaux. Le domaine où l'on note un manque de données d'état-à-état est le domaine des hautes températures, en jeu lors du processus d'effondrement. De précédentes études ont été faites sur ces systèmes par des méthodes quantiques, cependant elles se sont focalisées sur les basses ou ultra-basses températures. Les approches quantiques sont en effet peu adaptées pour des domaines de température élevée de part le coup numérique prohibitif des méthodes employées. Ainsi, aucune étude ne rapporte l'analyse complète des collisions  $\text{D} - \text{H}_2$ ,  $\text{H} - \text{H}_2$  et  $\text{H} - \text{HD}$  sur tout le domaine d'énergies internes et pour des énergies de collision allant jusqu'à plusieurs milliers de kelvins, utile dans le contexte de l'Univers jeune comme décrit précédemment.

Afin de produire ces données, une méthode quasi-classique (QCT), non fondée sur le formalisme de l'équation de Schrödinger nucléaire, est utilisée pour étudier la dynamique réactionnelle afin d'en démontrer l'utilité. Elle présente l'intérêt de pouvoir couvrir un grand domaine énergétique, y compris celui associé à des températures élevés. De plus, il a été montré la nécessité d'avoir des données résolues rovibrationnellement dans les modèles de chimie primordiale. Cette méthode quasi-classique présente l'avantage de pouvoir obtenir toutes les données requises, résolues d'état-à-état, d'état spécifique ou thermalisées.

Afin d'attester la validité des résultats QCT obtenus, une méthode quantique dépendante du temps (MCTDH) est utilisée. Les méthodes quantiques dépendantes du temps sont bien adaptées pour des énergies de collisions pouvant être élevées, contrairement aux méthodes indépendantes du temps.

Ce contexte, basé sur des collisions atome-diatome dans un domaine de température de quelques dizaines à plusieurs milliers de kelvins, est également favorable au test de nouvelles méthodologies permettant de traiter de façon approchée les effets quantiques nucléaires. A cet égard, la méthode RPMD est utilisée dans cette thèse, afin de tester sa validité pour la production de données notamment en astrochimie, pour différents types de réactions d'insertions, celles-ci étant plus difficiles à étudier par les méthodes quantiques dépendantes ou indépendantes du temps.



# CHAPITRE 2

---

## Méthodes quantiques de la dynamique réactionnelle

---

Dans ce chapitre, on présentera les méthodologies quantiques les plus employées pour étudier la dynamique réactionnelle de collisions atome-diatome. On présentera d'abord l'approximation de Born-Oppenheimer permettant un découplage du mouvement des noyaux de celui des électrons. Ensuite on introduira les méthodes quantiques indépendantes du temps et statistiques, puis la méthodologie quantique dépendante du temps MCTDH. Cette méthode sera illustrée par l'utilisation du code MCTDH Heidelberg package.

### 2.1 Généralités sur les collisions atome-molécule

#### 2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'étude quantique d'un système composé de  $N$  noyaux et  $n$  électrons, consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger  $\hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = E\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  pour le Hamiltonien du système :

$$\hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \hat{T}_n(\mathbf{Q}) + \hat{T}_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) + U(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (2.1)$$

Les grandeurs  $\mathbf{q}$  et  $\mathbf{Q}$  (notation vectorielle) représentent respectivement les coordonnées électroniques et nucléaires, avec respectivement  $\hat{T}_n(\mathbf{Q})$  et  $\hat{T}_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons :

$$\hat{T}_n(\mathbf{Q}) = \sum_k^N \left( -\frac{1}{2m_k} \right) \nabla_k^2 \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_i^n \left( -\frac{1}{2m} \right) \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

avec  $m_k$  la masse du  $k$ -ième noyau et  $m$  la masse d'un électron.  $U(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  est le terme d'énergie potentielle des interactions électron-électron, noyau-électron et noyau-noyau :

$$U(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'}^N \frac{Z_k Z_{k'}}{|\mathbf{Q}_{kk'}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\mathbf{q}_{ij}|} - \sum_k \sum_i \frac{Z_k}{|\mathbf{Q}_k - \mathbf{q}_i|} \quad (2.4)$$

avec  $Z_k$  la charge du  $k$ -ième noyau.

On définit le Hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \hat{T}_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) + U(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (2.5)$$

Il correspond au Hamiltonien d'un système où les noyaux seraient immobiles dans une configuration  $\mathbf{Q}$  donnée, la position des noyaux devient alors un paramètre. A chaque valeur de  $\mathbf{Q}$  on peut résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \epsilon_i(\mathbf{Q})\phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (2.6)$$

où les valeurs propres  $\epsilon_i(\mathbf{Q})$  appelées *états électroniques adiabatiques* sont définies dans la *base adiabatique* des fonctions propres  $\phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ . On peut ainsi développer la fonction d'onde totale sur la base des fonctions propres du Hamiltonien électronique :

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\chi_i(\mathbf{Q}) \quad (2.7)$$

C'est le développement dit de Born-Oppenheimer qui permet d'introduire l'*approximation de Born-Oppenheimer* [46, 47] expliquée dans cette section. On réécrit l'équation de Schrödinger avec cette expression :

$$\hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \sum_i \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\chi_i(\mathbf{Q}) = E \sum_i \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\chi_i(\mathbf{Q}) \quad (2.8)$$

En multipliant à gauche par  $\phi_j^*(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  et en intégrant sur les coordonnées électroniques on obtient :

$$\sum_i \int d\mathbf{q} \phi_j^*(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \left[ \hat{T}_n(\mathbf{Q}) + \hat{H}_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) - E \right] \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\chi_i(\mathbf{Q}) = 0 \quad (2.9)$$

qu'on peut réécrire en utilisant l'éq. (2.6) comme :

$$[\epsilon_i(\mathbf{Q}) - E]\chi_j(\mathbf{Q}) + \sum_i \int d\mathbf{q} \phi_j^*(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \hat{T}_n(\mathbf{Q}) \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\chi_i(\mathbf{Q}) = 0 \quad (2.10)$$

Le terme contenant l'opérateur énergie cinétique des noyaux est :

$$\begin{aligned} \hat{T}_n(\mathbf{Q})\phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\chi_i(\mathbf{Q}) &= -\frac{1}{2\mu} \sum_k \left( \frac{\partial^2 \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k^2} \chi_i(\mathbf{Q}) \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\partial \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k} \frac{\partial \chi_i(\mathbf{Q})}{\partial Q_k} + \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \frac{\partial^2 \chi_i(\mathbf{Q})}{\partial Q_k^2} \right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

avec  $\mu$  la masse réduite des noyaux. Si on réinjecte ce résultat dans l'équation précédente on obtient :

$$\left[ \epsilon_j(\mathbf{Q}) - E - \sum_k \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \right] \chi_j(\mathbf{Q}) = \sum_i \sum_k \frac{1}{\mu} \left( \frac{1}{2} \int d\mathbf{q} \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \frac{\partial^2 \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k^2} \chi_i(\mathbf{Q}) \right. \\ \left. + \int d\mathbf{q} \phi_j^*(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \frac{\partial \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k} \frac{\partial \chi_i(\mathbf{Q})}{\partial Q_k} \right) \quad (2.12)$$

Le terme de droite est réécrit sous forme d'une matrice de couplage  $\Lambda_{ji}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  opérant sur la fonction d'onde nucléaire ce qui donne [48] :

$$\left[ \epsilon_j(\mathbf{Q}) - E + \hat{T}_n(\mathbf{Q}) \right] \chi_j(\mathbf{Q}) - \sum_i \Lambda_{ji}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \chi_i(\mathbf{Q}) = 0 \quad (2.13)$$

Les éléments de la matrice  $\Lambda_{ji}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  donnent le couplage dit adiabatique, c'est-à-dire les interactions dynamiques entre la structure électronique et le mouvement des noyaux. Cette matrice donne donc le couplage des noyaux avec tous les états électroniques, ce qui est bien trop coûteux à calculer, d'où la nécessité de faire une approximation. Dans l'*approximation de Born-Oppenheimer* on fait l'approximation d'un couplage négligeable. On justifie cette approximation par la différence de masse entre les électrons et les noyaux. De par cette différence de masse on considère le mouvement des noyaux assez lent par rapport au mouvement des électrons. Ceux-ci s'adaptent donc instantanément au mouvement des noyaux, qu'il perçoivent ainsi comme stationnaires ce qui induit :

$$\frac{\partial^2 \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k^2} \approx 0 \quad ; \quad \frac{\partial \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})}{\partial Q_k} \approx 0 \quad (2.14)$$

On obtient ainsi l'expression de l'équation de Schrödinger dans l'*approximation de Born-Oppenheimer* :

$$\left[ \epsilon_j(\mathbf{Q}) - E + \hat{T}_n(\mathbf{Q}) \right] \chi_j(\mathbf{Q}) = 0 \quad (2.15)$$

On ne considère bien souvent qu'un état électronique, l'état fondamental, car les énergies collisionnelles mises en jeu sont relativement faibles. Pour voir la limite de cette approximation il suffit d'exprimer le second terme de droite de l'éq. (2.12) à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman :

$$\langle \phi_j(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \frac{\partial}{\partial Q_k} \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle = \frac{\langle \phi_j(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \frac{\partial}{\partial Q_k} \hat{H}_e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle}{\epsilon_i(\mathbf{Q}) - \epsilon_j(\mathbf{Q})} \quad (2.16)$$

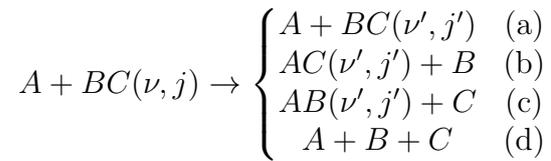
Dans le cas où les énergies de deux états électroniques indicés par  $i$  et  $j$  sont proches, ce terme n'est pas négligeable, et il diverge dans le cas d'une dégénérescence électronique.

Pour l'étude des systèmes à peu de degrés de liberté, une méthode consiste à faire un calcul *ab initio* du ou des états électroniques en différentes configurations  $\mathbf{Q}$  des noyaux. L'ensemble de ces configurations forme une grille, où en chaque point on connaît l'énergie potentielle électronique. Une fois que cette grille couvre une surface suffisamment grande

pour étudier le mouvement des noyaux, un ajustement analytique ou semi-analytique peut être effectué pour générer une fonction des coordonnées nucléaires  $V(\mathbf{Q})$ . Par la suite cette fonction sera appelé Surface d’Energie Potentielle (PES en anglais) [49]. Pour résoudre l’équation de Schrödinger on ne s’intéresse alors plus qu’à la dynamique nucléaire sur cette PES, on identifie alors  $\epsilon_j(\mathbf{Q}) \equiv V(\mathbf{Q})$ .

### 2.1.2 Généralités sur les collisions atome-diatome

Il existe différents processus possibles lors d’une collision atome(A)-diatome (BC) en fonction des produits présents en fin de réaction :



$(\nu, j)$  étant l’état rovibrationnel initial du spectre énergétique de la diatomique BC et celui de la molécule finale étant  $(\nu', j')$ .

- Le canal (a) est le canal inélastique, ne détruisant pas la molécule mais pouvant changer son énergie interne et donc son état quantique. A noter que dans le cas d’une collision ne changeant pas l’énergie interne de la molécule, on parle de collision élastique. Quand l’énergie interne de la molécule est plus élevée en fin de collision qu’en début c’est une excitation, une partie de l’énergie cinétique a été convertie en énergie interne. Inversement quand la molécule lors de la collision convertit une partie de son énergie interne en énergie cinétique (ou énergie de translation entre l’atome et la molécule) c’est une relaxation (voir fig. 2.1).
- Les canaux (b) et (c) sont les canaux réactifs, menant à la formation d’une autre molécule dans un état  $(\nu', j')$ . Les niveaux d’énergie ne correspondent pas forcément à ceux de la molécule initiale si la molécule formée n’est pas identique. On peut alors avoir plus ou moins d’états accessibles (on parle de canaux ouverts) en fonction de l’écart en énergie entre les états initiaux et finaux (voir fig. 2.2).
- Le canal (d) est dissociatif, il mène donc à la destruction de la molécule initiale et à la dissociation du système dans son ensemble.

### 2.1.3 Sections efficaces et constantes de vitesse

De façon schématique, la dynamique des collisions réactives atome-diatome (canaux (b) et (c)) est gouvernée par deux types de mécanismes : arrachement dans les réactions *directes* et insertion dans les réactions *indirectes*. Pour ces deux processus, l’état d’avancement de nos connaissances n’est pas identique.

- Dans une réaction *directe*  $A + BC \rightarrow AB + C$ , l’atome A s’approche de l’atome B, formant alors une nouvelle liaison chimique A–B tandis que l’ancienne liaison B–C se casse (voir fig. 2.3). La rupture et la formation de la nouvelle liaison ont lieu dans un intervalle de temps qui est beaucoup plus court que la période de rotation

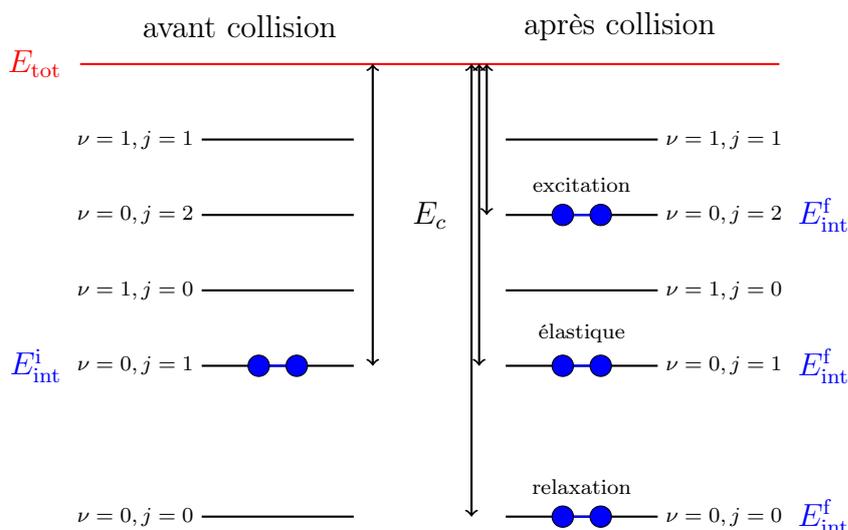


FIGURE 2.1 – Distribution des énergies du système avant et après une collision inélastique entre énergie cinétique  $E_c$ , énergie totale  $E_{\text{tot}}$  et énergie interne initiale  $E_{\text{int}}^i$  et finale  $E_{\text{int}}^f$ , les états sont arbitraires.

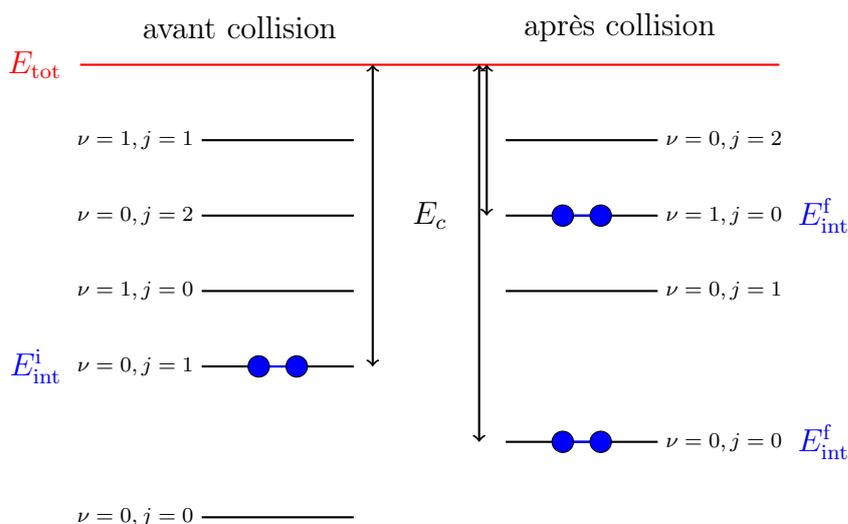


FIGURE 2.2 – Distribution des énergies du système avant et après une collision réactive entre énergie cinétique  $E_c$ , énergie totale  $E_{\text{tot}}$  et énergie interne initiale  $E_{\text{int}}^i$  et finale  $E_{\text{int}}^f$ , les états sont arbitraires.

du complexe intermédiaire. Les surfaces d'énergie potentielle mises en jeu dans ce type de réaction ne présentent pas de puits ou un puits très peu profond (moins d'un électronvolt). Les réactions comme  $\text{H} + \text{H}_2$ ,  $\text{F} + \text{H}_2$  et  $\text{Cl} + \text{H}_2$  font partie de cette famille de réactions. L'étude de la dynamique de ces collisions directes est très avancée : nous pouvons comparer aujourd'hui en détail les résultats théoriques quantiques et expérimentaux et notamment les sections efficaces différentielles d'état-à-état. Cette observable est la plus détaillée et permet d'obtenir ensuite l'ensemble

des autres observables comme la section efficace intégrale intégrée sur tous les angles, d'état-à-état, d'état spécifique sommée sur les états finaux. De nombreux travaux [50, 51, 52, 53, 54, 55] témoignent des efforts considérables qui ont été menés depuis plus d'un demi-siècle.

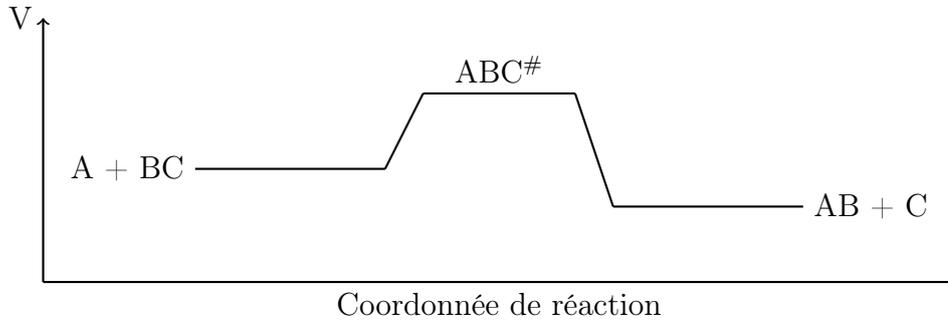


FIGURE 2.3 – Profil énergétique type d'une réaction *directe* présentant une barrière de potentiel et un état de transition.

- Dans une réaction *indirecte*  $A + BC \rightarrow AB + C$ , l'atome A s'insère entre les deux atomes B et C, une liaison chimique (B–C) est cassée, deux nouvelles liaisons se forment (B–A et A–C), puis une des deux se casse à son tour (voir fig. 2.4). Ces réactions d'insertion, comme  $\text{He} + \text{H}_2^+$ ,  $\text{C}(^1\text{D}) + \text{H}_2$  ou  $\text{S}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ , sont caractérisées par l'existence d'un puits de potentiel profond (typiquement de 4 à 7 eV). Ce puits correspond à la formation d'un complexe intermédiaire (molécule ou radical) à longue durée de vie. Ce complexe existe durant un temps qui est nettement supérieur à la période de vibration, et parfois plus grand que sa période de rotation. On peut donc s'attendre à une redistribution efficace de l'énergie totale disponible entre les différents modes internes du complexe, avec perte de mémoire des conditions initiales. Les produits sont formés de telle sorte que la distribution des états finaux est statistique ou presque. Les expérimentateurs s'intéressent à ce type de réactions qui jouent un rôle majeur en astrophysique et en combustion. Les expériences fournissent depuis plus de 30 ans [56] des mesures précises de sections efficaces intégrales et différentielles, distributions d'énergie de translation des produits et diverses informations sur la stéréodynamique de ces processus réactionnels.

En physique des collisions, l'observable qui traduit de la susceptibilité d'une réaction donnée à se produire est la section efficace. Cette section est reliée à la probabilité qu'une réaction se produise par unité de temps et a la dimension d'une surface, elle est dépendante de l'énergie de collision. Elle est aussi appelée section efficace effective, puisque si pour une cible macroscopique cette section correspond à sa section géométrique, pour des atomes et des molécules elle est bien plus large que la section géométrique. La section efficace peut être résolue d'état-à-état :

$$\sigma_{\nu', j' \leftarrow \nu, j}(E_c) \quad (2.17)$$

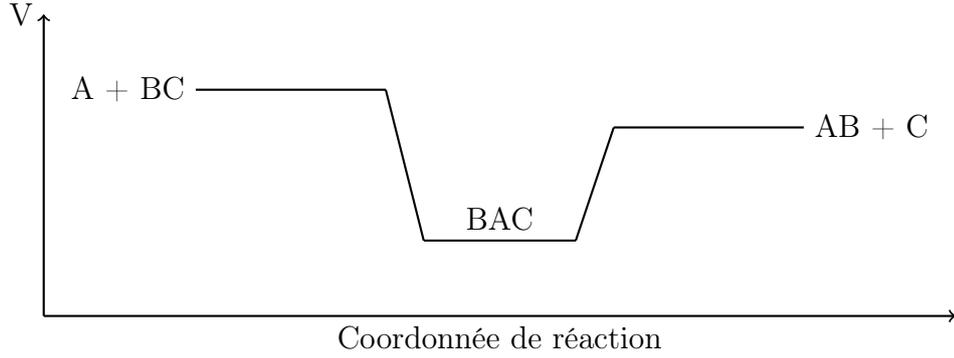


FIGURE 2.4 – Profil énergétique type d'une réaction *indirecte* présentant un puits de potentiel et la formation d'un complexe intermédiaire.

Elle peut aussi être obtenue pour un état initial spécifique :

$$\sigma_{\nu,j}(E_c) = \sum_{\nu',j'} \sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(E_c) \quad (2.18)$$

Le détail du calcul de la section efficace est dépendant de la méthode utilisée pour l'obtenir, il est donc décrit avec chaque méthode.

En astrophysique, et notamment pour la chimie primordiale on s'intéresse à la fonction de refroidissement des molécules. Il faut pour cela connaître les abondances, obtenues en utilisant les constantes de vitesse de réaction de formation et de destruction des molécules étudiées. La variable d'intérêt est donc la constante de vitesse à une température donnée, qui décrit la cinétique d'une réaction et son efficacité pour une température du milieu. La constante de vitesse est obtenue à partir de la section efficace et peut donc être résolue d'état-à-état, d'un état initial spécifique ou thermalisée.

On peut calculer la constante de vitesse d'état-à-état à une température  $T$  à partir de la section efficace d'état-à-état [57] dépendant de l'énergie de collision  $E_c$ . L'énergie de collision est liée à la vitesse de collision par la formule  $v = \sqrt{2E_c/\mu}$ , avec  $\mu$  la masse réduite du système étudié. La valeur de la constante de vitesse microcanonique est définie comme :

$$k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j} = \int_0^\infty \sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(v) \rho(v) v dv, \quad (2.19)$$

avec  $\rho(v)$  la fonction de distribution des vitesses. On veut une expression en fonction de la température afin d'obtenir  $k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(T)$ . Pour cela on fait l'approximation d'une distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses :

$$k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(T) = \int_0^\infty \sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(v) 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) v dv. \quad (2.20)$$

avec la constante de Boltzmann  $k_B$ . On effectue un changement de variable pour exprimer cette intégrale en fonction de l'énergie de collision et on obtient la constante de vitesse d'état-à-état :

$$k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(T) = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^\infty \sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(E_c) E_c \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) dE_c. \quad (2.21)$$

On peut obtenir la constante de vitesse d'état initial spécifique de la réaction en utilisant la section efficace d'état initial spécifique, ou en sommant sur les états finaux les constantes de vitesses d'état-à-état :

$$k_{\nu,j}(T) = \sum_{\nu',j'} k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(T) \quad (2.22)$$

Si le milieu contenant les espèces moléculaires est à l'équilibre thermodynamique, cela signifie que les collisions sont assez fréquentes pour que les énergies internes des espèces étudiées suivent une distribution de Boltzmann. On a alors plus besoin de connaître les constantes de vitesse pour chaque état spécifique initial puisqu'on connaît la distribution des énergies internes et donc des états quantiques des molécules. On a ainsi simplement besoin d'une constante de vitesse par réaction, appelée constante de vitesse thermalisée  $k(T)$  :

$$k(T) = \frac{\sum_{\nu,j} w_j (2j+1) e^{\epsilon_{\nu,j}/k_B T} k_{\nu,j}(T)}{\sum_{\nu,j} w_j (2j+1) e^{\epsilon_{\nu,j}/k_B T}} \quad (2.23)$$

l'énergie interne de la molécule dans l'état quantique  $(\nu, j)$  étant  $\epsilon_{\nu,j}$  et  $w_j$  la dégénérescence de l'état  $j$ .

## 2.2 Approche quantique indépendante du temps

### 2.2.1 Méthode des équations couplées

Il existe un grand nombre de travaux dans la littérature présentant une formulation de la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps par la méthode des équations couplées (approche *close-coupling*) pour la dynamique réactionnelle (on fera référence par la suite à cette méthode par l'acronyme TIQM pour *Time Independent Quantum Method*). On donnera ci-dessous une description générale de la méthode efficace développée par J.-M. Launay (implémentée dans son code HYP3D) et qui reste encore aujourd'hui une des plus efficaces pour aborder le problème des réactions de type *insertion*. Le lecteur pourra consulter les références [58, 59] pour plus de détails sur la méthode et son implémentation. Ce type de méthode a notamment été utilisé récemment par Scribano et al. [60, 61, 62] pour l'étude des réactions ion-molécule pour la chimie primordiale. Les résultats que l'on peut obtenir, dans une gamme restreinte d'énergies de collision, permettent également (en plus de fournir des données cinétiques aux modèles chimiques) de fournir des résultats de référence auxquels on peut se comparer avec des résultats obtenus par des méthodes approchées (comme celles utilisées dans cette thèse et qui fera l'objet des chapitres suivants).

### Coordonnées hypersphériques

Nous commencerons par rappeler la définition des coordonnées hypersphériques pour décrire la dynamique réactionnelle pour le système triatomique ABC. Ce système de coordonnées présente l'avantage d'être bien adapté pour traiter de façon équivalente les

différents arrangements que l'on peut considérer pour un système triatomique. Pour les définir, on doit avant tout passer par un rappel des coordonnées de Jacobi pondérées qui peuvent se définir pour chacun des trois arrangements possible  $A + BC$ ,  $B + CA$ ,  $C + AB$ . On notera de façon générale chaque arrangement par  $\lambda$  (avec  $\lambda = a, b, c$ , comme indiqué par la fig. 2.5.

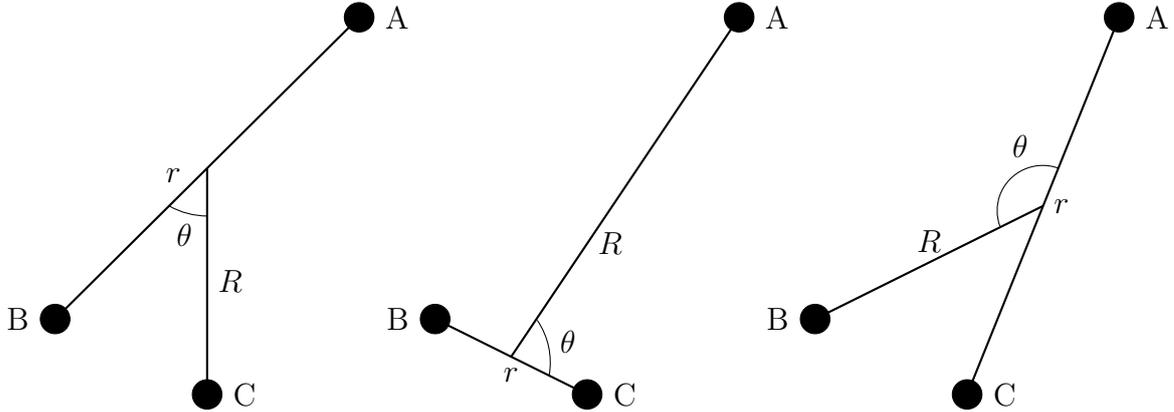


FIGURE 2.5 – Combinaisons de coordonnées de Jacobi pour un systèmes à trois corps ABC avec de gauche à droite : arrangement  $c$ , arrangement  $a$  et arrangement  $b$ .

Pour chaque arrangement, on peut définir les deux vecteurs de Jacobi pondérés par leur masses respectives  $\mathbf{R}_\lambda$  et  $\mathbf{r}_\lambda$  et reliés entre eux par l'angle  $\gamma_\lambda$ . La description d'un système de 3 atomes ABC peut être décrite à l'aide des coordonnées hypersphériques démocratiques [63]. Elles sont constituées :

- de 3 angles d'Euler  $\boldsymbol{\omega} = \{\alpha\beta\gamma\}$ , permettant de repérer les axes principaux d'inertie  $XYZ$  du triangle ABC dans l'espace. L'axe  $Y$  est perpendiculaire au plan moléculaire et l'axe  $Z$  celui de moindre inertie, tend vers chaque vecteur de Jacobi atome-diatome  $A + BC$ ,  $B + CA$ ,  $C + AB$  à grande distance,
- du rayon hypersphérique  $\rho = \sqrt{R_\lambda^2 + r_\lambda^2}$  qui est une mesure du triangle ABC et qui est indépendant de l'arrangement  $\lambda$ ,
- des angles  $\theta$  et  $\phi_\lambda$  qui permettent de décrire sa forme et définis comme :

$$\theta = 2 \arctan \left( \frac{R_X}{R_Z} \right) \quad \phi_\lambda = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{2\mathbf{R}_\lambda \cdot \mathbf{r}_\lambda}{R_\lambda^2 - r_\lambda^2} \right) \quad (2.24)$$

où  $R_X = \rho \sin(\theta/2)$  et  $R_Z = \rho \cos(\theta/2)$  sont les rayons d'inertie (le troisième rayon  $R_Y = \rho$ ). L'angle  $\theta$  est contenu dans l'intervalle  $[0, \pi/2]$  (0 correspond à une configuration linéaire et  $\pi/2$  pour deux axes principaux d'inertie égaux comme c'est le cas pour une toupie symétrique). L'angle  $\phi_\lambda$  quant à lui est celui défini entre le vecteur  $\mathbf{R}_\lambda$  et l'axe principal de moindre inertie  $R_Z$ .

### Hamiltonien quantique

L'Hamiltonien du système, exprimé dans ce jeu de coordonnées hypersphériques, est alors donné par :

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{C}} \quad (2.25)$$

où  $\hat{\mathcal{H}}$  est un Hamiltonien de référence qui contient l'énergie cinétique de déformation à  $\rho$  fixé, l'énergie de rotation autour de l'axe de moindre inertie  $Z$ , et l'énergie potentielle  $V$  :

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2\mu\rho^2} \left( -\frac{4}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{4J_Z^2}{\sin^2 \theta} \right) + V(\rho, \theta, \phi) \quad (2.26)$$

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

$$\hat{\mathcal{C}} = \frac{1}{2\mu\rho^2} \left( -\frac{2i \sin \theta J_Y}{\cos^2 \theta} \frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{J_X^2 - J_Z^2}{\cos^2 \theta/2} + \frac{J_Y^2}{\cos^2 \theta} \right) \quad (2.27)$$

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

### Equations couplées

L'équation de Schrödinger est résolue numériquement par la méthode "diabatic-by-sector" [64] dans laquelle l'intervalle  $[\rho_{min}, \rho_{max}]$  est divisé en petits secteurs centrés autour de  $\rho_p$ . Dans chacun de ces sous-secteurs, une onde partielle de moment cinétique total  $J$  et de projection  $M$  peut d'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \Psi^{JM}(\rho; \theta, \omega) &= \frac{1}{\rho^{5/2}} \sum_{k\Omega} N_{M\Omega}^J(\omega) \varphi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) f_{k\Omega}^J(\rho_p; \rho) \\ &= \frac{1}{\rho^{5/2}} \sum_{k\Omega} \Phi_{k\Omega}^{JM}(\rho_p; \theta, \phi, \omega) f_{k\Omega}^J(\rho_p; \rho) \end{aligned} \quad (2.28)$$

où les fonctions  $N_{M\Omega}^J$  sont les fonctions de rotation de la toupie symétrique et où  $\Omega$  désigne la projection du moment angulaire total  $J$  sur l'axe de moindre inertie. Ce développement de la fonction d'onde  $\Psi^{JM}$  utilise ainsi une base *adiabatique*  $\Phi_{k\Omega}$  à 5 dimensions

Cette base est construite à partir d'*états de surface*  $\varphi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi)$ , ou *états adiabatiques hypersphériques*, décrivant les mouvements de déformation à  $\rho$  fixe et qui sont les états propres de l'Hamiltonien  $H_\Omega(\rho_p; \theta, \phi)$  :

$$\hat{H}_\Omega(\rho_p; \theta, \phi) \varphi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) = \epsilon_{k\Omega}(\rho_p) \varphi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) \quad (2.29)$$

avec :

$$\hat{H}_\Omega(\rho_p; \theta, \phi) = \frac{1}{2\mu\rho^2} \left( \frac{-4}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{4\Omega^2}{\sin^2 \theta} \right) + V(\rho, \theta, \phi) \quad (2.30)$$

L'équation est résolue par décomposition variationnelle sur une base de fonctions analytiques bidimensionnelles en  $\{\theta, \phi\}$  pour chaque valeur de  $\rho$  et  $\Omega$ . Les valeurs propres  $\epsilon_{k\Omega}(\rho_p)$  appelées *énergies adiabatiques hypersphériques* (voir fig. 2.6 pour une illustration de la réaction d'insertion  $D^+ + H_2 \rightarrow HD + H^+$ ) sont associées aux mouvements de déformation de la triatomique à  $\rho$  fixé en présence du potentiel d'interaction  $V(\rho, \theta, \phi)$ .

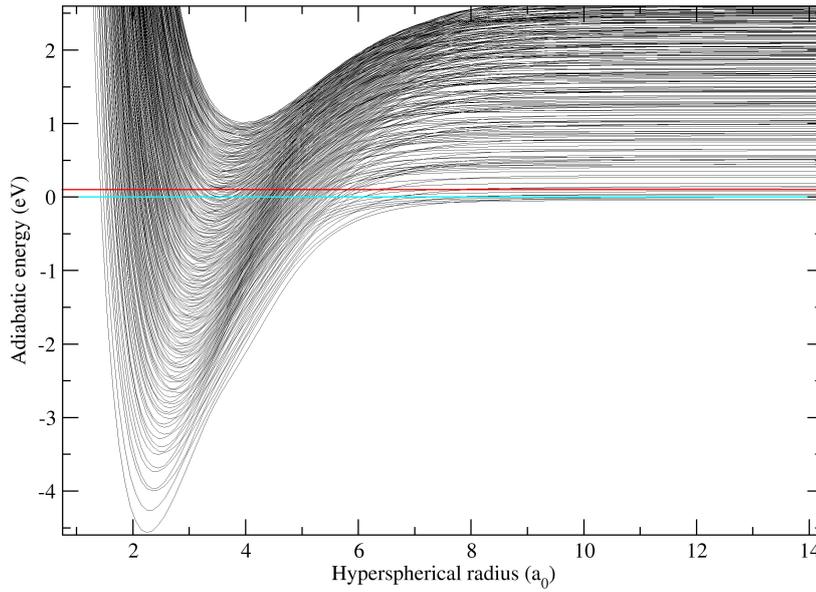


FIGURE 2.6 – Représentation des valeurs propres adiabatiques hypersphériques. La ligne rouge indique l'énergie totale maximale correspondant à une énergie de collision de 0.1 eV. Le zéro d'énergie (ligne bleue) est pris asymptotiquement à l'énergie de point zéro des réactants  $D^+ + H_2(v = 0, j = 0)$ .

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

$$\left( \frac{-1}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{15}{8\mu\rho^2} - E \right) f_{k\Omega}^J(\rho_p; \rho) + \sum_{k'} H_{kk'}^\Omega(\rho_p; \rho) f_{k'\Omega}^J(\rho_p; \rho) + \sum_{k'\Omega'} \mathcal{C}_{k\Omega, k'\Omega'}^\Omega(\rho_p; \rho) f_{k'\Omega'}^J(\rho_p; \rho) = 0 \quad (2.31)$$

où apparaissent des matrices de couplages provenant d'une part de la variation de  $H_\Omega(\rho_p; \theta, \phi)$  autour de  $\rho_p$  :

$$H_{kk'}^\Omega(\rho_p; \rho) = \langle \varphi_{k\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) | \hat{H}_\Omega(\rho; \theta, \phi) | \varphi_{k'\Omega}(\rho_p; \theta, \phi) \rangle_{\theta\phi} \quad (2.32)$$

et également à cause de l'opérateur  $\mathcal{C}$  :

$$\mathcal{C}_{k\Omega, k'\Omega'}^J(\rho_p; \rho) = \langle \Phi_{k\Omega}^{JM}(\rho_p; \theta, \phi, \boldsymbol{\omega}) | \hat{\mathcal{C}} | \Phi_{k'\Omega'}^{JM}(\rho_p; \theta, \phi, \boldsymbol{\omega}) \rangle_{\theta\phi\boldsymbol{\omega}} \quad (2.33)$$

La matrice de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde est propagée à l'intérieur de chaque secteur à l'aide de l'algorithme de Johnson-Manolopoulos [65]. La taille des secteurs est assez faible (environ  $0.1 a_0$ ) de façon à ce que les termes de couplages demeurent faibles.

### Détermination des observables

A grand rayon hypersphérique  $\rho$ , les fonctions  $\Phi_{k\Omega}$  se concentrent dans les vallées des arrangements et tendent vers les fonctions de vibration-rotation (ou rovibration)  $\nu j$  de chaque arrangement  $\lambda = A + BC, B + AC, C + AB$ . L'analyse asymptotique de la fonction d'onde donne les matrices de réactance  $\mathbf{K}$ . On déduit alors les matrices de diffusion  $\mathbf{S}$  et de transition  $\mathbf{T}$  définies comme :

$$\mathbf{S} = (\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1}(\mathbf{1} + i\mathbf{K}) \quad (2.34)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{1} - \mathbf{S} \quad (2.35)$$

La matrice de transition permet alors de calculer les sections différentielles résolues d'état-à-état selon :

$$\sigma_{\nu'j' \rightarrow \nu j} = \frac{\pi}{(2j+1)p_{\nu j}^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{l=|J-j|}^{J+j} \sum_{l'=|J-j'|}^{J+j'} |T_{\nu'j'l, \nu jl}^J|^2. \quad (2.36)$$

ainsi que toutes les autres observables accessibles à l'expérience.

L'effort numérique pour une réaction donnée dépend du calcul des états de base  $\Phi_{k\Omega}$  et de la résolution des équations couplées. On peut varier séparément le nombre de valeurs de  $k$  (qui est aussi le nombre d'états asymptotiques  $\lambda\nu j$ ) et de  $\Omega$  dans le développement pour réduire l'effort numérique mais cela doit être contrôlé pour assurer que les résultats restent convergés. Cette méthode s'est montrée très efficace pour le traitement des réactions *directes* (ou d'abstraction) de par le nombre limité de canaux à considérer pour obtenir une convergence. Il en est tout autrement pour les réactions *indirectes* pour lesquelles un nombre élevé (voire trop élevé) de canaux est à considérer. On peut voir par exemple sur la fig. 2.6 que même pour une énergie de collision faible (de l'ordre de 0.1 eV) le nombre d'énergies adiabatiques hypersphériques (et leurs états propres associés) est important pour ce type de réaction caractérisé par un puits de potentiel profond. Pour ce type de système, les méthodes close-coupling comme celle implémentée dans le code ABC développé par Skouteris et Manolopoulos [66] (utilisant un développement de la fonction d'onde  $\Psi^{JM}$  sur une base angulaire d'harmoniques sphériques et non de fonctions de base angulaires adiabatiques comme celle de l'éq. (2.29)) sont très difficiles à converger, limitant l'utilisation principale de ce code à l'application aux processus directs.

### 2.2.2 Formulation statistique des collisions réactives

Les calculs quantiques précédents présentent l'avantage de pouvoir servir également de référence pour des méthodes quantiques approchées qui sont développées (ou en cours de développement) pour être appliquées à des systèmes réactionnels impliquant un plus grand nombre d'atomes. Les réactions d'*insertion* font parties des processus pour lesquels ces approches quantiques approchées ont vu le jour. En effet, ce type de réactions fait intervenir des complexes intermédiaires à plus ou moins longue durée de vie, et les méthodes "exactes" (comme l'approche close-coupling précédente) deviennent très vite impraticables de par le nombre gigantesque de canaux ouverts à prendre en compte dans l'expansion de la fonction d'onde. Ces réactions indirectes ont alors été un terrain propice au développement et test de méthodes approchées comme les diverses théories statistiques développées initialement en physique nucléaire. Ces théories statistiques sont en effet très utiles pour déterminer les sections efficaces, les distributions angulaires et les taux de réaction pour des réactions polyatomiques qui ne peuvent être traitées aujourd'hui à l'aide des méthodes quantiques (telles que celle évoquée ci-dessus) ou même par les méthodes quasi-classiques (très utilisées en dynamique réactionnelle lorsque les effets quantiques sont peu/non dominants).

Par ailleurs, ces approches statistiques sont également utilisées pour déterminer le caractère statistique de ces réactions atome-diatome. Les premiers modèles statistiques où intervient un complexe intermédiaire concernaient les réactions nucléaires (publiées dans les années 50). Bernstein [67], Light [68, 69] et Miller [70] les ont adapté une dizaine d'années après aux collisions moléculaires. On peut citer également le travail de Bonnet et Rayez (Bordeaux) qui ont publié de nombreux travaux (au moyen d'un formalisme classique) [71, 72, 73, 74]. Ils ont par exemple proposé un modèle statistique qui dérive de la théorie de l'espace des phases (*Phase Space Theory*) [68, 69] pour des complexes triatomiques à longue durée de vie.

#### Principe général

Au début des années 2000, Manolopoulos (Oxford), González-Lezana (Madrid) et collaborateurs, ont mis au point un modèle statistique quantique rigoureux pour les réactions d'insertion atome-diatome [75, 76, 77] qui est une combinaison des idées de Pechukas et Light [68, 69] et la théorie de capture de Clary et Henshaw [78]. L'hypothèse de Pechukas et Light est que le complexe formé se décompose de manière égale dans les canaux des réactants et des produits qui vérifient la conservation de l'énergie totale et du moment cinétique total. Dans ce modèle, l'interaction entre l'atome et la diatomique dans chaque arrangement était supposée à symétrie sphérique. Aujourd'hui cette hypothèse n'est plus forcément nécessaire car d'une part, les calculs de surface d'énergie potentielle globale pour des réactions atome-diatome se sont considérablement généralisés, d'autre part sont apparues des théories de capture plus sophistiquées comme celle de Clary and Henshaw qui s'appuie sur le formalisme quantique standard d'équations couplées et qui prend en compte l'anisotropie des interactions atome-diatome à longue distance. Par ailleurs, le modèle de Manolopoulos et collaborateurs prend en compte la symétrie du problème avec

la conservation de la parité de permutation de deux atomes et la parité d'inversion de la triatomique. Jusqu'ici cette théorie avait été testée principalement sur des processus neutres comme  $C(^1D) + H_2$ ,  $N(^2D) + H_2$ .

### Observables dans le formalisme statistique

Cette méthode statistique quantique SQM (*Statistical Quantum Method*) est donc basée sur la formation d'un complexe à longue durée de vie et découple le processus réactionnel en deux étapes : celui qui mène à la formation du complexe et celui qui conduit à la destruction du complexe (voir représentation schématique en fig. 2.7).

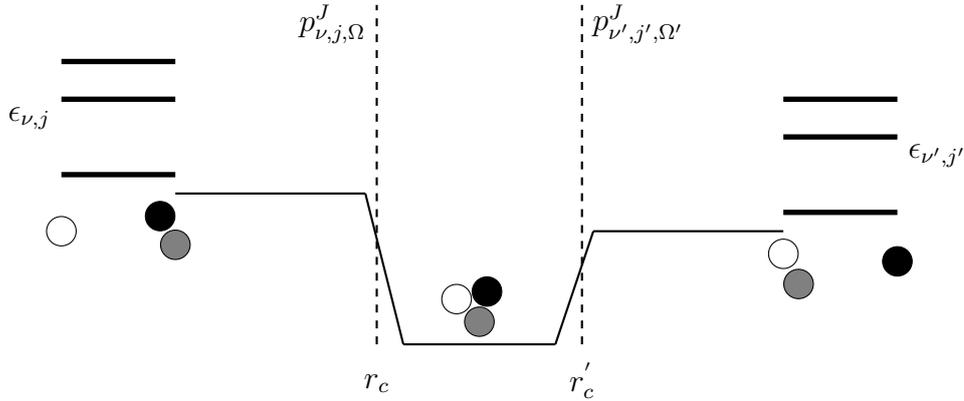


FIGURE 2.7 – Représentation schématique de la théorie SQM pour une réaction d'insertion. Sont reportés également les états internes des réactifs/produits. Les rayons de capture  $r_c$  (du réactif) et  $r'_c$  définissent le complexe intermédiaire.

Dans cette approche (formulée en terme de vecteurs de Jacobi à 3 atomes) la probabilité de réaction d'état-à-état est donnée par :

$$|S_{\alpha'\nu'j'\Omega',\alpha\nu j\Omega}^{IJ}(E_c)|^2 \equiv \frac{p_{\nu'j'\Omega'}^{IJ\alpha'}(E_c)p_{\nu j\Omega}^{IJ\alpha}(E_c)}{\sum_{\alpha''\nu''j''\Omega''} p_{\nu''j''\Omega''}^{IJ\alpha''}(E_c)}. \quad (2.37)$$

où  $I$  est la valeur propre de parité de la triatomique (pouvant prendre les valeurs  $(-1)^J$  et  $(-1)^{J+1}$ ) et les probabilités de capture individuelle pour les réactifs,  $p_{\nu j\Omega}^{IJ\alpha}$ , et produits,  $p_{\nu'j'\Omega'}^{IJ\alpha'}$  sont définies comme :

$$p_{\nu j\Omega}^{IJ\alpha}(E_c) = 1 - \sum_{\nu'j'\Omega'} |S_{\nu'j'\Omega',\nu j\Omega}^{IJ\alpha}(E_c)|^2 \quad (2.38)$$

Ces probabilités sont calculées séparément en résolvant les équations close-coupling au moyen de la méthode de la dérivée logarithmique (log-derivative method) entre un rayon de capture  $R_c$  (dans la vallée d'entrée du potentiel pour chaque arrangement) et un rayon asymptotique  $R_{max}$ . Cette procédure est à l'origine du gain numérique de l'approche SQM en comparaison de la méthode TIQM puisque la définition du rayon de capture implique que l'on néglige complètement ce qui se passe dans la région du puits de potentiel. De

plus, cette théorie statistique évalue les probabilités de capture  $p_{\nu j \Omega}^{IJ\alpha}$  de la façon la plus rigoureuse. Il n'est en effet pas nécessaire de faire d'approximations sur les forces à longue distance et il est donc possible de faire appel aux surfaces de potentiel calculées par les méthodes standard de la chimie quantique. La section efficace résolue est alors définie de la même manière que dans le formalisme TIQM selon :

$$\sigma_{\alpha' \nu' j' \Omega', \alpha \nu j \Omega}(E_c) = \frac{\pi}{g p_{\alpha \nu j}^2 (2j + 1)} \sum_{IJ\Omega\Omega'} (2J + 1) |S_{\alpha' \nu' j' \Omega', \alpha \nu j \Omega}^{IJ}(E_c)|^2 \quad (2.39)$$

où  $p_{\alpha \nu j}^2 = 2\mu(E_c - \epsilon_{\nu j})/\hbar^2$  et avec  $\epsilon_{\nu j}$  l'énergie interne rovibrationnelle de la diatomique (réactif) et avec  $g$  le facteur éventuel de dégénérescence électronique. La constante de vitesse peut alors être calculée comme vu précédemment et il est également possible de définir de la même manière la constante de vitesse d'état initial spécifique ou thermalisée.

Bien que l'approche SQM, rappelée ci-dessus, soit formulée dans le cadre d'une résolution indépendante du temps de l'équation de Schrödinger, on peut mentionner que des versions similaires ont également été développées au moyen d'une formulation dépendante du temps [79, 80, 81, 82]. On précise également qu'il existe une version quasi-classique de cette approche statistique des réactions d'insertion dans laquelle les probabilités de capture individuelles sont déterminées par une méthode de trajectoires quasi-classique (voir chapitre suivant pour plus de détails sur l'approche des trajectoires quasi-classiques).

## 2.3 Approche quantique dépendante du temps

### 2.3.1 Coordonnées de Jacobi et Hamiltonien quantique

#### Référentiel d'étude et Hamiltonien classique

Dans le cadre de cette section, le Hamiltonien est exprimé dans le référentiel *Body Fixed* (BF) et en coordonnées de Jacobi. Les coordonnées de Jacobi permettent de séparer le mouvement du centre de masse des mouvements relatifs. L'utilisation d'un référentiel BF au lieu d'un référentiel *Space Fixed* (SF) où les axes sont parallèles à ceux du référentiel du laboratoire, permet de simplifier la projection du moment cinétique total sur ses axes.

Le référentiel BF est mobile suivant les mouvements de rotation d'ensemble de la molécule, il est défini par les trois angles d'Euler  $(\alpha, \beta, \gamma)$ . Une fois ces angles définis, on a alors un problème à  $3N - 6$  coordonnées internes pour  $N$  atomes. Cette paramétrisation au moyen des angles d'Euler permet ainsi un découplage entre les mouvements internes de la molécule et les mouvements d'ensemble (translation et rotation).

Définition des angles d'Euler pour se placer dans le référentiel BF (voir la fig. 2.8 extraite de [83]), avec  $\vec{R}$  et  $\vec{r}$  les vecteurs de Jacobi et  $\theta$  l'angle entre ces deux vecteurs (voir fig. 2.5) :

- une rotation de  $\alpha$  dans le sens direct autour de  $Z_{SF}$  définit le référentiel (E1),  $X_{E1}$  et  $Y_{E1}$ . Elle permet d'avoir  $\vec{R} \in (X_{E1}GZ_{SF})$  avec  $Z_{SF} = Z_{E1}$ . On choisit pour cette étape le vecteur de Jacobi ayant la plus grande masse réduite.

- une rotation de  $\beta$  autour de  $Y_{E1}$  définit le référentiel (E2),  $X_{E2}$  et  $Z_{E2}$ . Elle permet de faire coïncider  $Z_{E2}$  avec  $\vec{R}$ , cela définit l'axe de quantification, on a aussi  $Y_{E2} = Y_{E1}$ .
- une rotation de  $\gamma$  autour de  $Z_{E2}$  définit  $X_{BF}$ ,  $Y_{BF}$  et  $Z_{E2} = Z_{BF}$ . Elle permet d'avoir  $\vec{r} \in (X_{BF}GZ_{BF})$ .

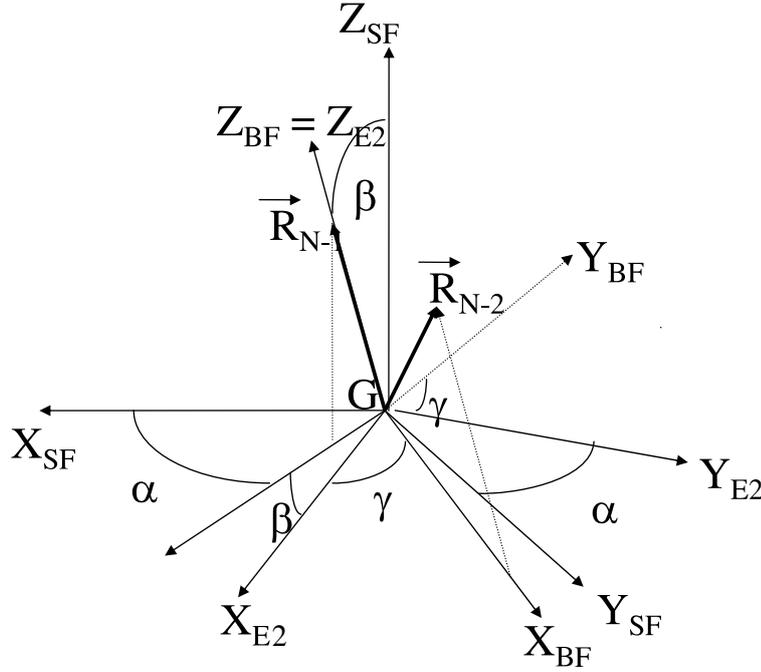


FIGURE 2.8 – Représentation schématique du référentiel BF défini par rapport au référentiel SF et aux angles d'Euler.

L'énergie cinétique classique en utilisant les vecteurs de Jacobi est donnée par :

$$2T = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{P}_i^2}{\mu_i} \quad (2.40)$$

avec  $\mu_i$  la masse réduite associée au  $i$ -ème vecteur de Jacobi.  $\vec{P}_i$  peut être exprimé comme :

$$\vec{P}_i = P_i^r \vec{e}_i - \frac{\vec{e}_i \wedge \vec{L}_i}{R_i} \quad (2.41)$$

où  $\vec{e}_i$  est le vecteur unitaire colinéaire à  $\vec{R}_i$ ,  $\vec{L}_i = \vec{R}_i \wedge \vec{P}_i$  est le moment cinétique et  $P_i^r$  est le moment radial.

D'où l'expression de l'énergie cinétique :

$$2T = \sum_{i=1}^n \left( \frac{P_i^{r2}}{\mu_i} + \frac{\vec{L}_i^2}{\mu_i R_i} \right) \quad (2.42)$$

### Quantification du Hamiltonien classique

Il faut quantifier cette expression afin d'avoir le Hamiltonien quantique. On utilise une règle de quantification directe en associant  $\hat{L}_i^\dagger \hat{L}_i$  à  $L_i^2$  et  $\hat{P}_i^{r\dagger} \hat{P}_i^r$  à  $P_i^{r2}$ . On a :

$$\hat{P}_i^r = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial R_i} \quad (2.43)$$

$$\hat{P}_i^{r\dagger} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial R_i} + \frac{2\hbar}{iR_i} \quad (2.44)$$

Ce qui nous donne l'expression de l'énergie cinétique quantique :

$$2\hat{T} = \sum_{i=1}^n \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} - \frac{2\hbar^2}{R_i} \frac{\partial}{\partial R_i} + \frac{\hat{L}_i^\dagger \hat{L}_i}{\mu_i R_i^2} \right) \quad (2.45)$$

que l'on peut réécrire sous la forme simplifiée :

$$2\hat{T} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{\mu_i R_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} R_i + \frac{\hat{L}_i^\dagger \hat{L}_i}{\mu_i R_i^2} \right) \quad (2.46)$$

Dans le cas de la réaction à trois corps que nous étudions l'énergie cinétique s'exprime comme :

$$2\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{\mu_R R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{\mu_r r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}_R^\dagger \hat{L}_R}{\mu_R R^2} + \frac{\hat{L}_r^\dagger \hat{L}_r}{\mu_r r^2} \quad (2.47)$$

l'opérateur du moment cinétique orbital étant  $\hat{L}_r \equiv \hat{l}$  et celui du moment rotationnel étant  $\hat{L}_R \equiv \hat{j}$ .

Cette expression n'est pas satisfaisante parce qu'on veut faire apparaître explicitement le moment cinétique total de la molécule  $\hat{J} = \hat{j} + \hat{l}$ . On pose  $X_{BF} = x$ ,  $Y_{BF} = y$ ,  $Z_{BF} = z$ . Comme  $Z_{BF}$  est l'axe de quantification on a  $\hat{j}_z = 0$  et  $\hat{J}_z = \hat{l}_z$ . On utilise aussi le fait que  $\hat{j} = \hat{J} - \hat{l}$  d'où :

$$2\hat{T} = \frac{\hat{P}_r^\dagger \hat{P}_r}{\mu_r} + \frac{\hat{P}_R^\dagger \hat{P}_R}{\mu_R} + \frac{(\hat{J} - \hat{l})^\dagger (\hat{J} - \hat{l})}{\mu_R R^2} + \frac{\hat{l}^\dagger \hat{l}}{\mu_r r^2} \quad (2.48)$$

ce qui donne :

$$2\hat{T} = \frac{\hat{P}_r^\dagger \hat{P}_r}{\mu_r} + \frac{\hat{P}_R^\dagger \hat{P}_R}{\mu_R} + \left( \frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) \hat{l}^\dagger \hat{l} + \frac{\hat{J}^\dagger \hat{J}}{\mu_R R^2} - \frac{1}{\mu_R R^2} \left( \hat{l}^\dagger \hat{J} + \hat{J}^\dagger \hat{l} \right) \quad (2.49)$$

Or on peut montrer en tenant compte de la relation de commutation anormale [83]  $[J_i, J_j] = -i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k$  que :

$$\hat{l}^\dagger \hat{J} + \hat{J}^\dagger \hat{l} = 2 \left( \hat{J}_x \hat{l}_x + \hat{J}_y \hat{l}_y + \hat{J}_z \hat{l}_z \right) \quad (2.50)$$

qu'on peut réécrire en utilisant les opérateurs d'échelle :

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad (2.51)$$

$$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \quad (2.52)$$

ce qui donne :

$$\hat{l}^\dagger \hat{J} + \hat{J}^\dagger \hat{l} = 2 \left( \frac{\hat{J}_+ \hat{L}_- + \hat{J}_- \hat{L}_+}{2} + \hat{J}_z^2 \right) \quad (2.53)$$

On a donc au final l'écriture du Hamiltonien en terme du moment cinétique total :

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} &= \frac{\hat{P}_r^\dagger \hat{P}_r}{2\mu_r} + \frac{\hat{P}_R^\dagger \hat{P}_R}{2\mu_R} + \left( \frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) \hat{l}^\dagger \hat{l} + \frac{\hat{J}^\dagger \hat{J}}{2\mu_R R^2} \\ &- \frac{1}{2\mu_R R^2} \left( \hat{J}_+ \hat{L}_- + \hat{J}_- \hat{L}_+ + 2\hat{J}_z^2 \right) + \hat{V}(R, r, \theta) \end{aligned} \quad (2.54)$$

qui est le Hamiltonien quantique de la collision.

On réécrit alors l'équation de Schrödinger dépendante du temps en faisant apparaître explicitement le moment cinétique total de la fonction d'onde  $\Psi^J$ . Cette dépendance en  $\hat{J}$  se traduit par une dépendance en  $\gamma$  le troisième angle d'Euler, qui spécifie l'orientation du référentiel BF autour de  $\vec{R}$ . Comme seule l'énergie cinétique dépend de cet angle, on peut définir la projection du moment cinétique total  $K$  sur  $\vec{R}$  et faire apparaître explicitement cette projection sur la fonction d'onde. L'équation d'onde s'exprime alors comme [84] :

$$\Psi^J(R, r, \theta, \gamma) = (2\pi)^{-1} \sum_K \Psi^{J,K}(R, r, \theta) e^{iK\gamma} \quad (2.55)$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit comme :

$$i\dot{\Psi}^{J,K} = H_{K,K}^J \Psi^{J,K} + H_{K,K+1}^J \Psi^{J,K+1} + H_{K,K-1}^J \Psi^{J,K-1} = E\Psi^{J,K} \quad (2.56)$$

Le terme  $H_{K,K}^J$  s'exprime comme :

$$\begin{aligned} H_{K,K}^J &= -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} \\ &+ \frac{1}{2\mu_R R^2} \left[ J(J+1) - 2K^2 + \hat{j}^2 \right] + V(r, R, \theta) \end{aligned} \quad (2.57)$$

avec l'opérateur du moment rotationnel en coordonnées de Jacobi :

$$\hat{j}^2 = - \left( \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{K^2}{\sin^2(\theta)} \right) \quad (2.58)$$

Le terme  $H_{K,K\pm 1}^J$  entraîne un couplage des différents états  $K$ , appelé couplage de Coriolis :

$$H_{K,K\pm 1}^J = -\frac{1}{2\mu_R R^2} \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \hat{j}_\mp \quad (2.59)$$

avec l'opérateur d'échelle de création (+) ou d'annihilation (-) :

$$\hat{j}_{\mp} = \pm \frac{\partial}{\partial \theta} - K \cot(\theta) \quad (2.60)$$

Cette expression de l'Hamiltonien en fonction des moments cinétiques va permettre de traiter plus facilement l'action de cet opérateur sur une fonction de base dans l'étude de l'évolution d'un paquet d'onde représentant le système d'intérêt (voir paragraphe suivant).

### 2.3.2 Méthode *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*

#### Généralités sur les méthodes de propagation dépendantes du temps

On rappelle que dans les méthodes standard décrivant la propagation d'un paquet d'onde on représente ce dernier sous la forme d'un produit de Hartree de fonctions unidimensionnelles [85] :

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} C_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa) \quad (2.61)$$

où  $f$  est le nombre de degrés de liberté, les coordonnées nucléaires étant les  $q_i$  ( $i = 1, \dots, f$ ). Les coefficients d'expansion dépendants du temps sont les  $C_{j_1 \dots j_f}(t)$  et les  $\chi_{j_i}^{(i)}(q_i)$  sont les fonctions indépendantes du temps (*Finite Basis-set Representation* (FBR) pour une représentation diagonale de l'opérateur énergie cinétique ou *Discrete Variable Representation* (DVR) pour une représentation diagonale du potentiel) définissant la base pour le  $i$ -ème degré de liberté.

Le principe variationnel utilisé pour obtenir les équations du mouvement des coefficients d'expansion est le principe de Dirac-Frenkel (voir annexe A) :

$$\langle \delta \Psi | H - i \partial_t | \Psi \rangle = 0 \quad (2.62)$$

où  $\delta \Psi$  dénote une variation de la fonction d'onde par un paramètre :

$$\delta \Psi = \sum_{\lambda} \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \delta \lambda \quad (2.63)$$

En appliquant cela à l'éq. (2.61) on a [47] :

$$\delta \Psi = \sum_{j_1=1}^{N_1} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} \delta C_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa) \quad (2.64)$$

$$\dot{\Psi} = \sum_{j_1=1}^{N_1} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} \dot{C}_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa) \quad (2.65)$$

Le principe variationnel donne alors :

$$\begin{aligned} & \langle \chi_{j_1}^{(1)} \dots \chi_{j_f}^{(f)} | \sum_{j_1=1}^{N_1} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} C_{l_1 \dots l_f} H | \chi_{j_1}^{(1)} \dots \chi_{j_f}^{(f)} \rangle \\ &= i \langle \chi_{j_1}^{(1)} \dots \chi_{j_f}^{(f)} | \sum_{j_1=1}^{N_1} \dots \sum_{j_f=1}^{N_f} \dot{C}_{l_1 \dots l_f} | \chi_{j_1}^{(1)} \dots \chi_{j_f}^{(f)} \rangle \end{aligned} \quad (2.66)$$

L'équation différentielle pour l'évolution temporelle des coefficients est ainsi :

$$i \dot{C}_{j_1 \dots j_f} = \sum_{l_1=1}^{N_1} \dots \sum_{l_f=1}^{N_f} \langle \chi_{j_1}^{(1)} \dots \chi_{j_f}^{(f)} | H | \chi_{l_1}^{(1)} \dots \chi_{l_f}^{(f)} \rangle C_{l_1 \dots l_f} \quad (2.67)$$

Ces méthodes par paquets d'ondes permettent d'étudier la dynamique réactionnelle de collisions moléculaires en phase gazeuse comme la méthode développée par Lin et Guo [86, 87, 88]. Des formulations par paquets d'onde ont aussi été développées pour l'étude de réactions atome-surface ou molécule-surface, Kirson et al. [89] et Qian et al. [90] ont notamment étudié le comportement électronique pour ce type de réaction et S. Morisset et al. [91, 92, 93] ont étudié les réactions bimoléculaires après adsorption sur une surface.

### Approche MCTDH

**a) Equations du mouvement** La présentation des équations du mouvement de la méthode MCTDH s'appuie fortement sur [94] et [95]. La fonction d'onde est définie à l'aide de coefficients et de fonctions dépendantes du temps. Elle est discrétisée en un ensemble de configurations, de type *Time-Dependent Hartree* (TDH) :

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t) \quad (2.68)$$

les coordonnées nucléaires sont dénotées  $q_i$  avec ( $i = 1, \dots, f$ ), les coefficients d'expansion de MCTDH sont les  $A_{j_1 \dots j_f}(t)$  et il y a  $n_\kappa$  *single partition functions* (SPF),  $\varphi_{j_\kappa}$ , par degré de liberté  $\kappa$ . La méthode est exacte dans la limite  $n_i = N_i$ . Pour éviter une redondance dans les configurations il faut respecter l'inégalité :

$$n_\kappa^2 \leq \prod_{\kappa'=1}^f n_{\kappa'} \quad (2.69)$$

Il est à noter qu'il n'y a aucune contrainte à ce que les SPFs ne dépendent que d'un degré de liberté en plus du temps. Il est possible de combiner plusieurs "modes" sur une même SPF afin de gagner en quantité de mémoire requise [96] :

$$\Psi(q_1, \dots, q_f, t) = \Psi(\tilde{q}_1, \dots, \tilde{q}_p, t) = \sum_{j_1=1}^{\tilde{n}_1} \dots \sum_{j_p=1}^{\tilde{n}_p} A_{j_1 \dots j_p}(t) \prod_{\kappa=1}^p \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t) \quad (2.70)$$

avec  $p \leq f$  et possiblement  $\tilde{q}_\kappa = (q_i, q_j, \dots)$  le jeu de coordonnées combinées dans des SPFs multi-modes.

Il faut appliquer des contraintes si l'on veut lever la dégénérescence des phases et de la norme des SPFs :

$$\langle \varphi_j^{(\kappa)}(q_j, 0) | \varphi_l^{(\kappa)}(q_l, 0) \rangle = \delta_{jl} \quad (2.71)$$

$$\langle \varphi_j^{(\kappa)}(q_j, t) | \dot{\varphi}_j^{(\kappa)}(q_j, t) \rangle = -i \langle \varphi_j^{(\kappa)}(q_j, t) | g^{(\kappa)} | \varphi_j^{(\kappa)}(q_j, t) \rangle \quad (2.72)$$

$g^{(\kappa)}$  étant un opérateur de contrainte arbitraire Hermitien n'agissant que sur le  $\kappa$ -ième degré de liberté. On simplifie les notations par la suite en réécrivant la fonction d'onde comme (on omet d'écrire les dépendances) :

$$\Psi = \sum_J A_J \Phi_J = \sum_{j=1}^{n_\kappa} \varphi_j^{(\kappa)} \Psi_j^{(\kappa)} \quad (2.73)$$

On a introduit ici la fonction  $\Psi_j^{(\kappa)}$  qui est une fonction avec un trou, c'est-à-dire la combinaison de tous les produits de Hartree sauf les SPFs du  $\kappa$ -ième degré de liberté :

$$\Psi_l^{(\kappa)} = \sum_{j_1} \dots \sum_{j_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}} \dots \sum_{j_f} A_{j_1 \dots j_{\kappa-1} l j_{\kappa+1} \dots j_f} \varphi_{j_1}^{(1)} \dots \varphi_{j_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)} \varphi_{j_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)} \dots \varphi_{j_f}^{(f)} \quad (2.74)$$

On peut alors écrire l'expression de l'équation d'évolution de la fonction d'onde :

$$\dot{\Psi} = \sum_J \dot{A}_J \Phi_J + \sum_{\kappa=1}^f \sum_{j=1}^{n_\kappa} \dot{\varphi}_j^{(\kappa)} \Psi_j^{(\kappa)} \quad (2.75)$$

L'expression de la variation de la fonction d'onde s'écrit :

$$\frac{\delta \Psi}{\delta A_J} = \Phi_J \quad (2.76)$$

$$\frac{\delta \Psi}{\delta \varphi_j^{(\kappa)}} = \Psi_j^{(\kappa)} \quad (2.77)$$

On peut appliquer le principe variationnel avec les contraintes et on obtient en variant par rapport aux coefficients :

$$\langle \Phi_J | H | \Psi \rangle - i \langle \Phi_J | \dot{\Psi} \rangle = 0 \quad (2.78)$$

Ce qui donne :

$$i \dot{A}_J = \langle \Phi_J | H | \Psi \rangle - \sum_{\kappa=1}^f \sum_{l=1}^{n_\kappa} \langle \varphi_j^{(\kappa)} | g^{(\kappa)} | \varphi_l^{(\kappa)} \rangle A_{j_1 \dots j_{\kappa-1} l j_{\kappa+1} \dots j_f} \quad (2.79)$$

En variant par rapport aux SPFs on a :

$$\langle \Psi_j^{(\kappa)} | H | \Psi \rangle = i \langle \Psi_j^{(\kappa)} | \sum_{\kappa'=1}^f \sum_{j=1}^{n_{\kappa'}} \dot{\varphi}_j^{(\kappa')} \Psi_j^{(\kappa')} \rangle + i \sum_J \langle \Psi_j^{(\kappa)} | \Phi_J \rangle \dot{A}_J \quad (2.80)$$

Afin de simplifier les notations on introduit  $g_{jl}^{(\kappa)} = \langle \varphi_j^{(\kappa)} | g^{(\kappa)} | \varphi_l^{(\kappa)} \rangle$  ainsi que la matrice densité  $\rho_{jl}^{(\kappa)} = \langle \Psi_j^{(\kappa)} | \Psi_l^{(\kappa)} \rangle$ . Cela permet de réécrire l'éq. (2.80) comme :

$$i \sum_{l=1}^{n_\kappa} \rho_{jl}^{(\kappa)} \dot{\varphi}_l^{(\kappa)} = \langle \Psi_j^{(\kappa)} | H | \Psi \rangle - \sum_J \langle \Psi_j^{(\kappa)} | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | H | \Psi \rangle + \sum_{k,l=1}^{n_\kappa} \rho_{jk}^{(\kappa)} g_{lk}^{(\kappa)} \phi_l^{(\kappa)} \quad (2.81)$$

En utilisant le fait que :

$$\sum_J \langle \Psi_j^{(\kappa)} | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | = P^{(\kappa)} \langle \Psi_j^{(\kappa)} | \quad (2.82)$$

$$\langle \Psi_j^{(\kappa)} | H | \Psi \rangle = \sum_{l=1}^{n_\kappa} \langle H \rangle_{jl}^{(\kappa)} \phi_l^{(\kappa)} \quad (2.83)$$

avec le projecteur  $P^{(\kappa)}$ , on arrive finalement aux équations du mouvement pour les coefficients et les SPFs :

$$i \dot{A}_J = \langle \Phi_J | H | \Psi \rangle - \sum_{\kappa=1}^f \sum_{l=1}^{n_\kappa} \langle \varphi_j^{(\kappa)} | g^{(\kappa)} | \varphi_l^{(\kappa)} \rangle A_{j_1 \dots j_{\kappa-1} l j_{\kappa+1} \dots j_f} \quad (2.84)$$

$$i \dot{\varphi}^{(\kappa)} = g^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} \varphi^{(\kappa)} + (1 - P^{(\kappa)}) \left[ \boldsymbol{\rho}^{(\kappa)-1} \langle \mathbf{H} \rangle^{(\kappa)} - g^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} \right] \varphi^{(\kappa)} \quad (2.85)$$

On a ici utilisé pour simplifier l'écriture vectorielle pour les SPFs :

$$\boldsymbol{\varphi}^{(\kappa)} = (\varphi_1, \dots, \varphi_{n_\kappa})^T \quad (2.86)$$

avec  $\mathbf{1}_{n_\kappa}$  la matrice identité de taille  $n_\kappa \times n_\kappa$ . On remarque que le choix (arbitraire) de la contrainte  $g^{(\kappa)}$  permet de transférer une partie de l'intégration aux coefficients ou aux SPFs, elle est donc utilisée pour optimiser les performances numériques de la méthode. En la fixant à zéro on peut simplifier les équations du mouvement :

$$i \dot{A}_J = \langle \Phi_J | H | \Psi \rangle \quad (2.87)$$

$$i \dot{\varphi}^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)}) \boldsymbol{\rho}^{(\kappa)-1} \langle \mathbf{H} \rangle^{(\kappa)} \varphi^{(\kappa)} \quad (2.88)$$

Pour gagner en efficacité numérique, il est possible de réécrire le Hamiltonien en séparant les termes ne dépendant que d'un degré de liberté des autres :

$$H = \sum_{\kappa=1}^f h^{(\kappa)} + H_R \quad (2.89)$$

ce qui permet de travailler sur un Hamiltonien réduit pour les équations du mouvement des SPFs :

$$i \dot{\varphi}^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)}) \left[ h^{(\kappa)} \mathbf{1}_{n_\kappa} + \boldsymbol{\rho}^{(\kappa)-1} \langle \mathbf{H}_R \rangle^{(\kappa)} \right] \varphi^{(\kappa)} \quad (2.90)$$

Deux autres choix judicieux de contrainte peuvent être faits pour gagner en efficacité numérique :

$$g^{(\kappa)} = h^{(\kappa)} \quad (2.91)$$

$$g^{(\kappa)} = \sum_{l,j=1}^{n_\kappa} |\varphi_l^{(\kappa)} \rangle g_{lj}^{(\kappa)} \langle \varphi_j^{(\kappa)} | \quad (2.92)$$

Ci-dessous, on se restreindra aux système A + BC.

**b) Représentation en variables discrètes** Il faut définir la base dans laquelle sera propagée la fonction d'onde pour chaque degré de liberté. Afin d'avoir l'opérateur de l'énergie cinétique diagonal dans cette base, il faut choisir des fonctions adaptées au problème. Ces fonctions permettent par la suite de définir les SPFs. Elles doivent aussi obéir aux règles de normalisation et d'orthogonalité habituelles. Ces fonctions sont définies aux différents points d'une grille qu'on utilise pour le calcul numérique, et sont appelées variables discrètes (DVR en anglais).

On a, pour définir les éléments utilisés par MCTDH dans la base définie par la DVR, les éléments de matrice :

$$q_{jk} = \langle \varphi_j | \hat{x} | \varphi_k \rangle \quad (2.93)$$

$$D_{jk}^{(1)} = \langle \varphi_j | \partial_x | \varphi_k \rangle \quad (2.94)$$

$$D_{jk}^{(2)} = \langle \varphi_j | \partial_x^2 | \varphi_k \rangle \quad (2.95)$$

Pour les degrés de liberté  $R$  et  $r$ , la DVR sinus est choisie, du fait que les fonction sinus sont bien adaptées pour décrire les modes vibrationnels et angulaires, et qu'elles peuvent aussi convenir pour décrire la dissociation si les énergies le permettent. Les fonctions  $\varphi$  (à ne pas confondre avec les SPFs décomposées sur la base composée de ces fonctions) sont définies avec les fonctions propres du problème de particule dans une boîte. Cette boîte étant ici définie par la taille de la grille sur le degré de liberté considéré, avec  $x_0$  et  $x_{N+1}$  les limites de la boîte (ces deux points n'appartiennent pas à la grille puisque la fonction d'onde est nulle en ces points), avec une longueur totale de  $L = x_{N+1} - x_0$  :

$$\varphi_j(x) = \begin{cases} \sqrt{2/L} \sin(j\pi(x - x_0)/L), & x_0 \leq x \leq x_{N+1} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (2.96)$$

Pour le degré de liberté  $\theta$ , on utilise une DVR Legendre étendu, puisque les fonctions de Legendre  $P_l^K(\cos(\theta))$  sont fonctions propres de l'opérateur moment rotationnel  $\hat{j}^2$  (voir l'éq. (2.58) pour l'expression de l'opérateur en fonction de  $\theta$  et du nombre quantique  $K$ ) :

$$\varphi_{j-K+1}(\theta, K) = (-1)^K \sqrt{\frac{2j+1}{2} \frac{(j-K)!}{(j+K)!}} P_j^K(\cos(\theta)) \quad (2.97)$$

avec  $K \geq 0$  et  $K \leq j \leq K + N + 1$ . Pour utiliser cette DVR il faut définir le degré de liberté  $k$  qui définit la valeur de la projection du moment cinétique total  $K$  et il faut combiner les deux modes  $\theta$  et  $k$  sur une même SPF comme défini par l'éq. (2.70).

**c) Traitement dynamique** Afin de pouvoir utiliser la méthode MCTDH pour propager le paquet d'onde sur la PES en résolvant les équations couplées présentées précédemment, il faut générer le paquet d'onde initial. Il doit avoir la forme requise par l'algorithme MCTDH et c'est donc un produit de Hartree. Ce paquet d'onde a une forme gaussienne sur la distribution d'énergie translationnelle, pour les systèmes atome-diatome, cela correspond au degré de liberté  $R^{(a)}$  des coordonnées de Jacobi réactif (canal  $a$ ) :

$$\varphi(R) = N e^{-1/4((R-R_0)/\Delta R)^2} e^{ip_0(R-R_0)} \quad (2.98)$$

avec  $N$  une fonction de normalisation,  $R_0$  et  $p_0$  le centre et l'impulsion initiale et  $\Delta R$  la largeur de la gaussienne. La distribution de l'impulsion initiale est faite de sorte qu'aucune partie du paquet d'onde ne peut se diriger initialement dans la direction opposée à la zone d'interaction (valeur positive de l'impulsion) en restreignant uniquement l'impulsion à des valeurs négatives. Cela permet de ne pas propager inutilement certaines parties du paquet d'onde qui ne nous intéressent pas pour l'étude de la dynamique réactionnelle.

Ce paquet d'onde est placé sur un état propre de la diatomique initiale (un état vibrationnel de la diatomique) donc sur le degré de liberté  $r^{(a)}$ . Pour cela les états propres du Hamiltonien de la diatomique  $H_{\text{diat}}(r)$  sont calculés en le diagonalisant en amont de la propagation :

$$H_{\text{diat}}(r) = -\frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{\text{diat}}(r) \quad (2.99)$$

avec  $V_{\text{diat}}(r)$  le potentiel de la diatomique.

Le degré de liberté  $\theta$  est celui par lequel est défini le moment rotationnel, il faut donc y définir le nombre quantique de rotation de la diatomique initiale. Comme expliqué précédemment, on utilise des fonctions de Legendre pour décrire le paquet d'onde, étendu à un degré de liberté supplémentaire correspondant à la projection du moment cinétique total  $K$ . Il faut alors aussi initialiser le degré de liberté  $k$  correspondant au nombre quantique  $K$  du paquet d'onde initial.

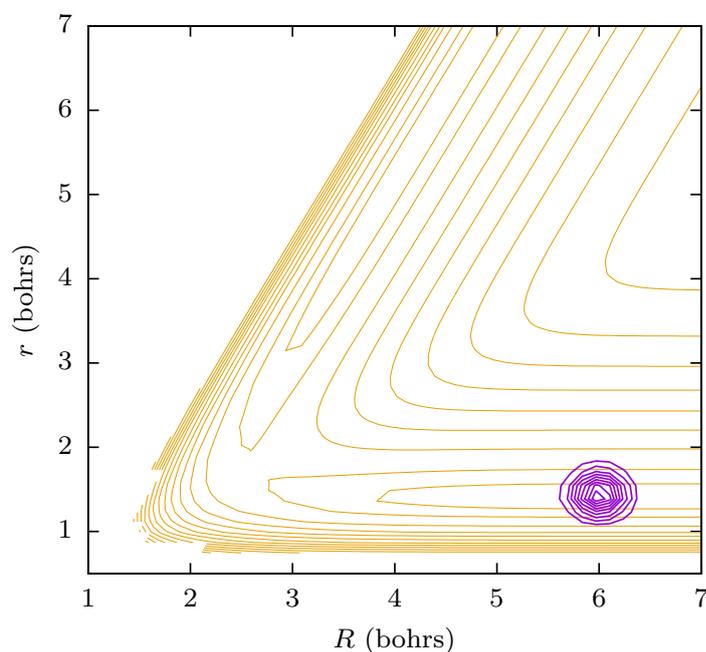


FIGURE 2.9 – Paquet d'onde initial, situé sur la PES dans le canal des réactifs (ici pour le système  $\text{H}_3$ ). La PES est représentée en géométrie collinéaire en coordonnées pondérées par les masses (ce qui induit un angle de  $60^\circ$  entre les canaux des réactifs et des produits).

La dynamique du paquet d'onde se fait sur la grille définissant le potentiel. La taille de la grille est un paramètre fondamental pour ce genre de problème. En effet le paquet

d'onde n'est pas défini pour une énergie unique, c'est une distribution gaussienne sur un domaine d'énergie plus ou moins étalé. Cela entraîne lors de la dynamique un temps de propagation différent entre les queues de la distribution gaussienne du paquet d'onde. Une partie du paquet d'onde peut avoir interagi et être considérée comme ayant fini de se trouver dans la zone d'interaction quand l'autre partie se trouve encore dans cette zone. Si la grille est trop petite la première partie du paquet d'onde aura atteint la limite de la grille quand la propagation du paquet d'onde ne sera pas encore finie, ce qui induit des réflexions sur le bord de la grille qui reviennent ensuite dans la zone d'interaction et faussent la quantité de flux obtenue dans chaque canal. La méthode la plus directe consiste à prendre une grille suffisamment grande pour ne pas avoir ce genre de problème, mais c'est extrêmement coûteux numériquement.

Il existe une méthode permettant de limiter au maximum les réflexions tout en ayant une grille de taille réduite utilisant des potentiels absorbants complexes [97] (CAP en anglais). Ces potentiels sont ajoutés dans le Hamiltonien nucléaire de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Ils sont positionnés proches des extrémités de la grille, et ont pour fonction d'absorber le flux du paquet d'onde les atteignant avant que celui-ci n'atteigne le bord de la grille. Cependant introduire un potentiel dans le Hamiltonien va produire des réflexions du paquet d'onde. Il faut alors optimiser avec attention ces CAPs pour que ces réflexions soient négligeables.

La forme de ces CAPs est la suivante :

$$-iW(q^{(\kappa)}) = -i\eta(q^{(\kappa)} - q_c^{(\kappa)})^a \theta(q^{(\kappa)} - q_c^{(\kappa)}) \quad (2.100)$$

avec  $\eta$  la force du CAP,  $q_c^{(\kappa)}$  la valeur à laquelle l'extrémité du CAP est placée pour le degré de liberté  $\kappa$ . L'exposant vaut dans notre cas  $a = 3$ , cette valeur peut influencer sur les réflexions produites par le CAP. Enfin la fonction de Heaviside,  $\theta(y - y_c)$ <sup>1</sup>. permet d'avoir un CAP nul avant la valeur  $q_c^{(\kappa)}$  fixée. Les différents paramètres du CAP doivent être ajustés pour que l'ajout de ce potentiel soit assez doux et que le paquet d'onde soit absorbé entièrement avant d'atteindre la fin de la grille sans engendrer de réflexions non négligeables. Le domaine d'énergie optimal pour un choix de paramètres de CAP donne une restriction forte sur l'étalement en énergie translationnelle de la fonction d'onde. Si celle-ci est trop large, il y aura des réflexions indésirables non négligeables aux queues de la gaussienne.

Les CAPs étant situés en fin de grille, ils peuvent aussi servir à calculer le flux entrant dans un canal donné, au lieu de calculer le flux à travers une surface positionnée asymptotiquement loin dans un canal. Cette utilisation des CAPs est discutée en section 2.3.3.

**d) Mise en forme du potentiel pour MCTDH** La PES utilisée comme potentiel lors de la propagation de la fonction d'onde est, par nature, multi-dimensionnelle et non séparable. Cependant afin d'être compatible avec la représentation en somme de produits de Hartree de l'algorithme MCTDH, il est nécessaire que le potentiel soit représenté sous

---

1. On a  $\theta(y - y_c) = \begin{cases} +1 & \text{si } y - y_c \geq 0 \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$

la forme d'une combinaison linéaire de fonctions uni-dimensionnelles. Il faut donc un algorithme (appelé POTFIT) qui permette avec une erreur minimale d'obtenir le potentiel sous cette forme.

La PES est initialement sous la forme :

$$V(q_{i_1}^{(1)}, \dots, q_{i_f}^{(f)}) \equiv V_{i_1 \dots i_f} \quad (2.101)$$

avec  $f$  degrés de liberté, et la coordonnée du  $i$ -ème point de grille du  $\kappa$ -ème degré de liberté est notée  $q_{i_\kappa}^{(\kappa)}$  et  $1 \leq i_\kappa \leq N_\kappa$ . La grille DVR sur laquelle est définie la PES est celle utilisée pour l'algorithme MCTDH.

On définit les composantes de la matrice densité du potentiel  $\varrho^{(\kappa)}$  :

$$\varrho_{jl}^{(\kappa)} = \sum_{i_1=1}^{N_1} \dots \sum_{i_{\kappa-1}=1}^{N_{\kappa-1}} \sum_{i_{\kappa+1}=1}^{N_{\kappa+1}} \dots \sum_{i_f=1}^{N_f} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1} j i_{\kappa+1} \dots i_f} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1} l i_{\kappa+1} \dots i_f} \quad (2.102)$$

On note les vecteurs propres (appelés potentiels naturels)  $\mathbf{v}_j^{(\kappa)}$  définis sur les points de grille  $q_i^{(\kappa)}$  avec pour composantes  $v_{ij}^{(\kappa)} = v_j^{(\kappa)}(q_i^{(\kappa)})$  et les valeurs propres  $\lambda_j^{(\kappa)}$  de la matrice densité du potentiel (appelées populations naturelles du potentiel). Elles sont classées par ordre décroissant  $\lambda_j^{(\kappa)} \leq \lambda_{j+1}^{(\kappa)}$ . Le potentiel approximé est défini comme :

$$V^{\text{app}}(q_{i_1}^{(1)}, \dots, q_{i_f}^{(f)}) = \sum_{j_1=1}^{m_1} \dots \sum_{j_f=1}^{m_f} C_{j_1 \dots j_f} v_{j_1}^{(1)}(q_{i_1}^{(1)}) \dots v_{j_f}^{(f)}(q_{i_f}^{(f)}) \quad (2.103)$$

$m_\kappa$  est l'ordre d'expansion pour le degré de liberté  $\kappa$ . Le potentiel approximé est exact si l'ordre d'expansion est identique au nombre de points de grille, puisque la base est complète sur cette grille. Les coefficients d'expansion  $C_{j_1 \dots j_f}$  sont déterminés par le recouvrement entre le potentiel et les potentiels naturels sur chaque point de grille :

$$C_{j_1 \dots j_f} = \sum_{i_1=1}^{N_1} \dots \sum_{i_f=1}^{N_f} V_{i_1 \dots i_f} v_{i_1 j_1}^{(1)} \dots v_{i_f j_f}^{(f)} \quad (2.104)$$

L'erreur faite par l'approximation est déterminée par la somme des carrés des différences entre le potentiel et le potentiel approximé sur chaque point de la grille :

$$\Delta^2 = \sum_{i_1=1}^{N_1} \dots \sum_{i_f=1}^{N_f} \left( V_{i_1 \dots i_f} - V_{i_1 \dots i_f}^{\text{app}} \right)^2 \quad (2.105)$$

Il est possible de contracter l'approximation sur un degré de liberté, on définit la fonction d'expansion contractée :

$$D_{j_\kappa}(q_{i_\kappa}^{(\kappa)}) = \sum_{j_\kappa=1}^{m_\kappa} C_{j_1 \dots j_f} v_{i_\kappa j_\kappa}^{(\kappa)} \quad (2.106)$$

On peut alors sommer sur tous les potentiels naturels, pour ce degré de liberté,  $m_\kappa = N_\kappa$  et avoir ainsi une meilleure approximation du potentiel pour ce degré de liberté tout en diminuant le nombre de termes d'expansion. On redéfinit le potentiel approximé :

$$V^{\text{app}}(q_{i_1}^{(1)}, \dots, q_{i_f}^{(f)}) = \sum_{j_1=1}^{m_1} \dots \sum_{j_{\kappa-1}=1}^{m_{\kappa-1}} \sum_{j_{\kappa+1}=1}^{m_{\kappa+1}} \dots \sum_{j_f=1}^{m_f} v_{i_1 j_1}^{(1)} \dots v_{i_{\kappa-1} j_{\kappa-1}}^{(\kappa-1)} \\ \times D_{j_\kappa}(q_{i_\kappa}^{(\kappa)}) v_{i_{\kappa+1} j_{\kappa+1}}^{(\kappa+1)} v_{i_f j_f}^{(f)} \quad (2.107)$$

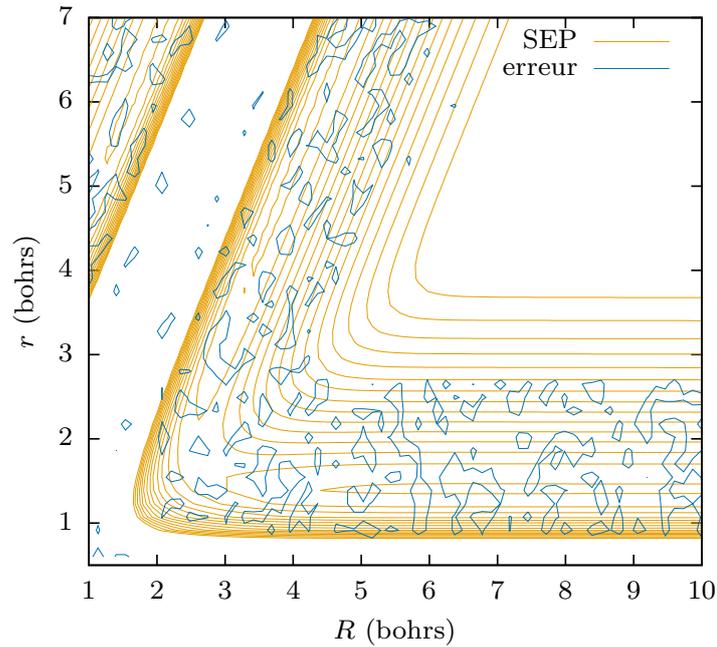


FIGURE 2.10 – PES du système  $H_3$  après POTFIT et erreur maximale absolue ( $10^{-8}$  Hartree) de l'ajustement. La PES est représentée en géométrie collinéaire en coordonnées pondérées par les masses.

La fig. 2.10 représente une PES pour une réaction colinéaire atome-diatome (ici la PES de  $H_3$ ) approximée par cet algorithme ainsi que la valeur absolue de l'erreur  $|V_{i_1 \dots i_f} - V_{i_1 \dots i_f}^{\text{app}}|$ . Les canaux sont les zones où l'erreur est la plus grande puisque c'est là que la PES est la moins régulière.

### 2.3.3 Calcul des observables

On rappelle le système étudié :

$$A + BC(\nu, j) \rightarrow \begin{cases} A + BC(\nu', j') & \text{(a)} \\ AC(\nu', j') + B & \text{(b)} \\ AB(\nu', j') + C & \text{(c)} \\ A + B + C & \text{(d)} \end{cases}$$

Afin d'obtenir des observables lors de collisions atome-diatome à partir du paquet d'onde, il faut déterminer les éléments de la matrice de diffusion  $S$  de la collision. Dans un cas idéal, il faut propager le paquet d'onde loin dans les régions asymptotiques des différents canaux  $\lambda$  de la réaction. Il faut ensuite projeter pour chaque canal ce paquet d'onde  $\Phi_{\nu,j}^{(\pm,\lambda)}$  sur les états de la région asymptotique,  $(\nu, j)$  étant l'état ro-vibrationnel initial,  $\pm$  correspondant à un paquet d'onde allant dans l'une ou l'autre direction sur la coordonnée asymptotique.

Ces états correspondent au produit d'une onde libre (indépendante du temps),  $\Xi_{\nu,j}^{(\pm,\lambda)}$ , se propageant sur la coordonnée asymptotique d'un canal (la coordonnée de Jacobi  $R^{(\lambda)}$  de ce canal  $\lambda$ ) de la PES, par les états propres  $E_{\nu,j}^{(\lambda)}$  du Hamiltonien de la diatomique  $H_{\text{diat}}^{(\lambda)}$  formée dans ce canal, c'est-à-dire issus de la diagonalisation de la PES à  $R^{(\lambda)}$  fixe asymptotiquement grand. On appelle  $\mathbf{x}^{(\lambda)}$  l'ensemble des coordonnées internes, on sépare le canal inélastique  $a$  des deux canaux réactifs  $b$  et  $c$  appelés  $\gamma$ . La base qui discrétise la fonction d'onde étant définie en coordonnées de Jacobi réactifs, la fonction d'onde est définie en fin de réaction dans cette même base par  $\Psi_{\nu,j}^{(+,a)}$  (il n'y a que la composante + puisqu'on a restreint la fonction d'onde initiale à un mouvement vers la zone d'interaction) :

$$H_{\text{diat}}^{(\lambda)} \xi_{\nu,j}^{(\lambda)}(\mathbf{x}^{(\lambda)}) = E_{\nu,j}^{(\lambda)} \xi_{\nu,j}^{(\lambda)}(\mathbf{x}^{(\lambda)}) \quad (2.108)$$

$$\Phi_{\nu,j}^{(\pm,\lambda)}(R^{(\lambda)}, \mathbf{x}^{(\lambda)}) = \Xi_{\nu,j}^{(\pm,\lambda)}(R^{(\lambda)}) \xi_{\nu,j}^{(\lambda)}(\mathbf{x}^{(\lambda)}) \quad (2.109)$$

$$\Xi_{\nu,j}^{(\pm,\lambda)}(R^{(\lambda)}) = \left( \frac{\mu_R^{(\lambda)}}{2\pi p_{\nu,j}^{(\lambda)}} \right)^{1/2} e^{\pm i p_{\nu,j}^{(\lambda)} R^{(\lambda)}} \quad (2.110)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{\nu,j}^{(+,a)}(R^{(\lambda)}, \mathbf{x}^{(\lambda)}) &\xrightarrow{R^{(\lambda)} \rightarrow \infty} \Phi_{\nu,j}^{(-,a)}(R^{(a)}, \mathbf{x}^{(a)}) \delta_{a\lambda} \\ &\quad - \sum_{\nu',j'} S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda \leftarrow a)}(E_c) \Phi_{\nu',j'}^{(+,\lambda)}(R^{(\lambda)}, \mathbf{x}^{(\lambda)}) \end{aligned} \quad (2.111)$$

avec la matrice de la collision  $S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda \leftarrow a)}(E_c)$  pour une énergie translationnelle  $E_c$ , du canal initial  $a$  vers le canal final  $\lambda$ , avec l'état initial  $(\nu, j)$  et final  $(\nu', j')$  et l'impulsion :

$$p_{\nu,j}^{(\lambda)} = \sqrt{2\mu_R^{(\lambda)} (E_c - E_{\nu,j}^{(\lambda)})} \quad (2.112)$$

Le Hamiltonien  $H$ , dont  $\Psi_{\nu,j}^{(+,a)}$  est la fonction propre, est défini par le potentiel d'interaction  $V_I^{(\lambda)}$  et le Hamiltonien  $H_0^{(\lambda)}$  dont  $\Phi_{\nu,j}^{(\pm,\lambda)}$  est la fonction propre :

$$H = H_0^{(\lambda)} + V_I^{(\lambda)} \quad (2.113)$$

$$H_0^{(\lambda)} = T_R^{(\lambda)} + H_{\text{diat}}^{(\lambda)} \quad (2.114)$$

Comme expliqué précédemment, il faudrait une grille extrêmement étendue ce qui a un coût numérique très important pour obtenir le flux de cette manière.

La méthode utilisée consiste à calculer le flux passant à travers une surface positionnée assez loin sur la coordonnées asymptotique  $R^{(\lambda)}$  du canal  $\lambda$  pour négliger les interactions entre l'atome et la diatomique. Afin de calculer le flux, on calcule la variation au cours du

temps d'une fonction  $\Theta^{(\lambda)}$  qui décrit l'occupation de la zone située au delà de la surface asymptotique  $R_c^{(\lambda)}$  :

$$\Theta^{(\lambda)} = \theta (R^{(\lambda)} - R_c^{(\lambda)}) \quad (2.115)$$

D'après le théorème d'Ehrenfest on peut écrire :

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \Theta^{(\lambda)} | \Psi \rangle = i \langle \Psi | [H, \Theta^{(\lambda)}] | \Psi \rangle \quad (2.116)$$

on a donc l'expression du flux  $F^{(\lambda)}$  entrant dans le canal  $\lambda$  :

$$F^{(\lambda)} \equiv i [H, \Theta^{(\lambda)}] \quad (2.117)$$

La fonction  $\Theta^{(\lambda)}$  commute avec  $V_I^{(\lambda)}$  et  $H_{\text{diat}}^{(\lambda)}$ , ce qui donne :

$$\begin{aligned} F^{(\lambda)} &= i [T_R^{(\lambda)}, \Theta^{(\lambda)}] \\ &= \frac{-i}{2\mu_R^{(\lambda)}} \left( \frac{\partial}{\partial R^{(\lambda)}} \delta (R^{(\lambda)} - R_c^{(\lambda)}) + \delta (R^{(\lambda)} - R_c^{(\lambda)}) \frac{\partial}{\partial R^{(\lambda)}} \right) \end{aligned} \quad (2.118)$$

On peut alors calculer les éléments de la matrice  $S$  (pour  $\lambda \equiv \gamma$ ) comme :

$$\langle \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} | F^{(\gamma)} | \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} \rangle = \sum_{\nu',j'} \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\gamma \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 \langle \Phi_{\nu,j}^{(+,\gamma)} | F^{(\gamma)} | \Phi_{\nu,j}^{(+,\gamma)} \rangle \quad (2.119)$$

$$= \sum_{\nu',j'} \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\gamma \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 \langle \Xi_{\nu,j}^{(+,\gamma)} \xi_{\nu,j}^{(\gamma)} | F^{(\gamma)} | \Xi_{\nu,j}^{(+,\gamma)} \xi_{\nu,j}^{(\gamma)} \rangle \quad (2.120)$$

sachant que  $\xi_{\nu,j}^{(\gamma)}$  ne dépend que des coordonnées internes, et à l'aide des éq. (2.110) et (2.118) on en déduit :

$$\langle \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} | F^{(\gamma)} | \Psi_{\nu,j}^{(+,\gamma)} \rangle = \frac{1}{2\pi} \sum_{\nu',j'} \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\gamma \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 \quad (2.121)$$

Pour obtenir le flux pour un état final donné on peut projeter le flux sur cet état à l'aide du projecteur :

$$P_{\nu,j}^{(\gamma)} = \left| \xi_{\nu,j}^{(\gamma)} \right\rangle \left\langle \xi_{\nu,j}^{(\gamma)} \right| \quad (2.122)$$

ce qui donne :

$$\langle \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} | P_{\nu',j'}^{(\gamma)} F^{(\gamma)} P_{\nu',j'}^{(\gamma)} | \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} \rangle = \frac{1}{2\pi} \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\gamma \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 \quad (2.123)$$

Dans le cas des trajectoires réactives, il faut faire un changement permettant de passer d'une base définie pour des coordonnées de Jacobi des réactifs à une base définie pour des

coordonnées de Jacobi des produits. Cela nécessite à chaque pas de temps de la propagation (dès que le flux est non nul à travers la surface séparatrice) de redéfinir la base, ce qui est coûteux numériquement. L'accès aux composantes d'état-à-état de la matrice  $S$  est donc restreint au canal inélastique dans le cas de la méthode MCTDH, – pour lequel l'obtention de la matrice de diffusion peut s'obtenir de manière similaire –, la base étant déjà définie de manière à connaître les projecteurs  $P_{\nu',j'}^{(a)}$ .

Comme abordé dans la Sec. 2.3.2, les CAPs peuvent être une alternative à l'utilisation d'une surface séparatrice comme développé par A. Jäckle et H.-D. Meyer [97]. On rappelle que le Hamiltonien est alors modifié comme suit :

$$\tilde{H} = H - iW \quad (2.124)$$

où  $-iW$  est le CAP qui peut être défini indépendamment sur chaque canal :  $W = W^{(a)} + W^{(b)} + W^{(c)}$  où chaque CAP est réel positif et nul en dehors de la région caractérisée par le canal donné. Les CAPs sont définis de telle sorte que la propagation se fait avec  $\tilde{H}$  au lieu de  $H$  sans changer la valeur de la fonction d'onde. On peut calculer le flux dans un canal  $\lambda$  comme :

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} \left| F^{(\lambda)} \right| \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} \right\rangle &= \frac{1}{(2\pi)^2 |\Delta(E_c)|^2} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \langle \Psi_0 | e^{i(\tilde{H}^\dagger - E_c)t} F^{(\lambda)} e^{-i(\tilde{H} - E_c)t'} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.125)$$

avec  $\Delta(E_c)$  la distribution initiale d'énergie du paquet d'onde  $\Psi_0$ .

Comme précédemment, on définit le flux :

$$F^{(\lambda)} \equiv i [H, \Theta^{(\lambda)}] = 2W^{(\lambda)} + \tilde{H}^\dagger \Theta^{(\lambda)} - i\Theta^{(\lambda)} \tilde{H} \quad (2.126)$$

Le paquet d'ondes étant limité à des impulsions négatives, il ne peut pas interagir avec le CAP pour des temps négatifs, on peut donc remplacer les bornes inférieures des intégrales par 0 et injecter l'expression du flux dans l'éq. (2.126), en utilisant la relation de l'éq. (2.116) on obtient :

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} \left| F^{(\lambda)} \right| \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} \right\rangle &= \frac{1}{(2\pi)^2 |\Delta(E_c)|^2} \\ &\times \int_0^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} dt' \left[ 2 \langle \Psi_0 | e^{i(\tilde{H}^\dagger - E_c)t} W^{(\lambda)} e^{-i(\tilde{H} - E_c)t'} | \Psi_0 \rangle \right. \\ &\left. + \left( \frac{d}{dt} + \frac{d}{dt'} \right) \langle \Psi_0 | e^{i(\tilde{H}^\dagger - E_c)t} \Theta^{(\lambda)} e^{-i(\tilde{H} - E_c)t'} | \Psi_0 \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.127)$$

On peut supprimer certains termes sachant que  $\Theta^{(\lambda)} \Psi_0 = 0$  et que pour  $t \rightarrow \infty$ ,  $e^{-i\tilde{H}t} \Psi_0 \rightarrow 0$  puisque le paquet d'ondes est absorbé par les CAPs.

En définissant la fonction d'onde dépendante du temps en fonction de  $\Psi_0$  on a  $\Psi(t) = e^{-i\tilde{H}t} \Psi_0$  d'où l'expression du flux :

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} \left| F^{(\lambda)} \right| \Psi_{\nu,j}^{(+,a)} \right\rangle &= \frac{1}{2\pi^2 |\Delta(E_c)|^2} \\ &\times \int_0^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} dt' \langle \Psi(t) | W^{(\lambda)} | \Psi(t') \rangle e^{-iE_c(t-t')} \end{aligned} \quad (2.128)$$

Ce qui permet d'exprimer la matrice  $S$  en fonction du CAP :

$$\sum_{\nu',j'} \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 = \frac{1}{\pi |\Delta(E_c)|^2} \int_0^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} dt' \langle \Psi(t) | W^{(\lambda)} | \Psi(t') \rangle e^{-iE_c(t-t')} \quad (2.129)$$

que l'on peut projeter sur un état  $(\nu', j')$  :

$$\begin{aligned} \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 &= \frac{1}{\pi |\Delta(E_c)|^2} \\ &\times \int_0^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} dt' \langle \Psi(t) | P_{\nu',j'}^{(\lambda)} W^{(\lambda)} P_{\nu',j'}^{(\lambda)} | \Psi(t') \rangle e^{-iE_c(t-t')} \end{aligned} \quad (2.130)$$

à condition d'avoir une base adaptée permettant de connaître l'expression des projecteurs  $P_{\nu',j'}^{(\lambda)}$  dans les canaux  $\gamma$ . Par le changement de variable  $t' = t + \tau$  on peut exprimer plus simplement la matrice  $S$  d'un état initial spécifique :

$$\sum_{\nu',j'} \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 = \frac{1}{\pi |\Delta(E_c)|^2} \int_0^{+\infty} dt \langle \Psi(t) | W^{(\lambda)} | \Psi(t + \tau) \rangle e^{iE_c\tau} \quad (2.131)$$

et résolu d'état-à-état :

$$\left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 = \frac{1}{\pi |\Delta(E_c)|^2} \int_0^{+\infty} dt \langle \Psi(t) | P_{\nu',j'}^{(\lambda)} W^{(\lambda)} P_{\nu',j'}^{(\lambda)} | \Psi(t + \tau) \rangle e^{iE_c\tau} \quad (2.132)$$

L'observable qui nous intéresse est la section efficace. On rappelle que le Hamiltonien par lequel est propagé le paquet d'onde a un moment cinétique total fixe  $J$ . Pour obtenir la section efficace il faut sommer sur tous les moments cinétiques totaux (numériquement jusqu'à convergence des résultats, c'est-à-dire jusqu'à  $J_{\max}$  tel que  $S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda \leftarrow r)}(E_c) \rightarrow 0$ ,  $\forall J \geq J_{\max}$ ). On calcule la section efficace spécifique comme :

$$\sigma_{\nu,j}^{(\lambda)}(E_c) = \frac{\pi}{p_{\nu,j}^{(\lambda)2}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{\nu',j'} \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 \quad (2.133)$$

et la section efficace d'état-à-état, uniquement accessible pour le canal inélastique dans notre cas :

$$\sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(a)}(E_c) = \frac{\pi}{p_{\nu,j}^{(a)2}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(a \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 \quad (2.134)$$

La constante de vitesse d'état spécifique pour les canaux  $\gamma$  s'obtient par la relation :

$$k_{\nu,j}^{(\gamma)}(T) = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^{\infty} \sigma_{\nu,j}^{(\gamma)}(E_c) E_c \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) dE_c \quad (2.135)$$

Pour le canal inélastique la constante de vitesse d'état-à-état s'obtient comme :

$$k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(a)}(T) = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^{\infty} \sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(a)}(E_c) E_c \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) dE_c \quad (2.136)$$

### 2.3.4 Exemple d'utilisation du code MCTDH Heidelberg Package

Le code MCTDH Heidelberg package a été développé par H.-D. Meyer et al. [98]. Il utilise la méthode MCTDH afin d'étudier différents types de réactions. Cet algorithme est notamment très efficace pour traiter des systèmes comportant un grand nombre d'atomes (mais également plusieurs états électroniques) [99, 100] mais de nombreuses études ont porté sur des systèmes à peu de degrés de liberté [101, 102, 103].

Afin de vérifier le bon fonctionnement du code et la bonne lecture des fichiers d'entrée, un calcul comparatif a été fait sur le système  $D + H_2$  sur la PES LSTH [104, 105, 106]. En fig. 2.11 et 2.12 sont représentés les isoniveaux du potentiel en géométrie colinéaire et en coordonnées de Jacobi pondérées par les masses, on note l'excellent accord entre le potentiel exact et l'ajustement par l'algorithme POTFIT.

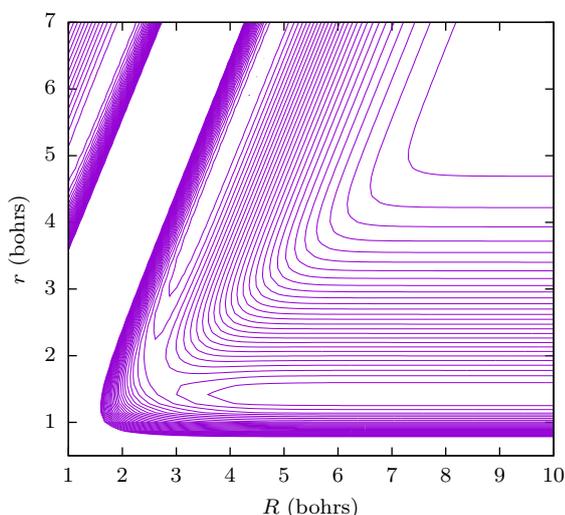


FIGURE 2.11 – Potentiel LSTH exact pour le système  $H_3$ .

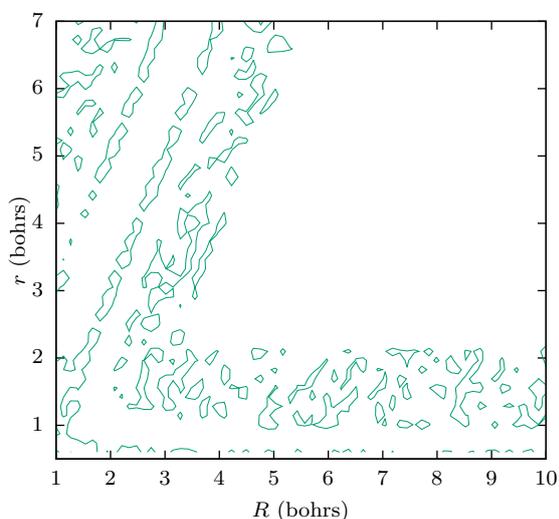


FIGURE 2.12 – Contours de  $5 \times 10^{-9}$  Hartree de différence entre le potentiel ajusté par l'algorithme POTFIT et le potentiel exact pour le système  $H_3$ . l'erreur maximale est de  $10^{-8}$  Hartree.

La section efficace pour la collision  $D - H_2(0, j)$  avec  $j = 1, 3, 4$  est représentée en fig. 2.14 et le fichier d'entrée pour un des calculs est en annexe B ainsi que le fichier de l'opérateur. Afin d'obtenir l'ensemble des probabilités d'interaction  $P_{\nu_0 j_0 m_0}^J(E_c)$  pour  $J = 0 - 30$ , une méthode d'interpolation des  $J$  a été utilisée [107, 108, 109] permettant ici de ne calculer la probabilité que pour  $J = 0, 5, 10, 15, 20, 30$ .

L'algorithme d'interpolation permet, en ayant calculé  $P_{\nu_0 j_0 m_0}^J(E_c)$  et  $P_{\nu_0 j_0 m_0}^{J+N}(E_c)$ , d'obtenir  $P_{\nu_0 j_0 m_0}^{J+n}(E_c)$  avec  $0 < n < N$  dans l'intervalle d'énergie considéré  $[E_{\min}, E_{\max}]$  [110] :

$$\begin{aligned}
 P_{\nu_0 j_0 m_0}^{J+n}(E_c) &= (1 - \beta) P_{\nu_0 j_0 m_0}^J(E_c - \alpha[(J+n)(J+n+1) - J(J+1)]) \\
 &+ \beta P_{\nu_0 j_0 m_0}^{J+N}(E_c + \alpha[(J+N)(J+N+1) \\
 &- (J+n)(J+n+1)])
 \end{aligned}
 \tag{2.137}$$

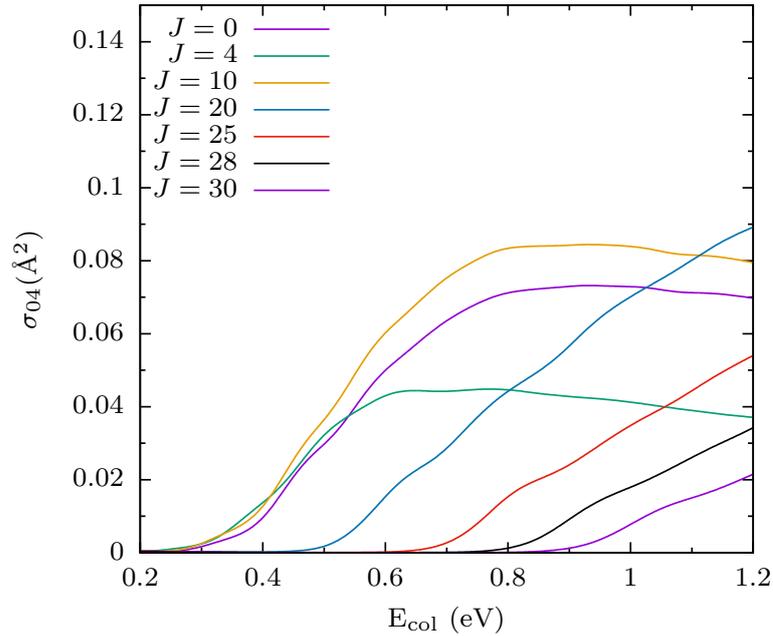


FIGURE 2.13 – Contribution à la section efficace de certains  $J = 0 - 30$  pour la réaction  $D + H_2(\nu = 0, j = 1, 3, 4) \rightarrow H + HD$  sur la PES LSTH.

avec :

$$\beta = \frac{n}{N} \quad (2.138)$$

$$\alpha = \frac{2\Delta}{(J+N)(J+N+1) - J(J+1)} \quad (2.139)$$

La valeur de  $\Delta$  est obtenue en résolvant numériquement :

$$\frac{\partial C(\Delta)}{\partial \Delta} = 0 \quad (2.140)$$

$$C(\Delta) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P^J(E_c - \Delta) P^{J+N}(E_c + \Delta) dE_c \quad (2.141)$$

Cette réaction a été étudiée auparavant par S. Sukiasyan et H.-D. Meyer, les résultats sont identiques à ceux présentés en figure 6 de [84]. La convergence sur le moment cinétique total est vérifiée en étudiant la contribution des valeurs maximales de celui-ci, représenté en fig. 2.13. On voit que la contribution pour les  $J$  plus élevés que 30 intervient pour des énergies supérieures à 1 eV et reste négligeable (on estime une contribution maximale pour les  $J > 30$  à moins de  $0.05 \text{ \AA}^2$  à 1.2 eV).

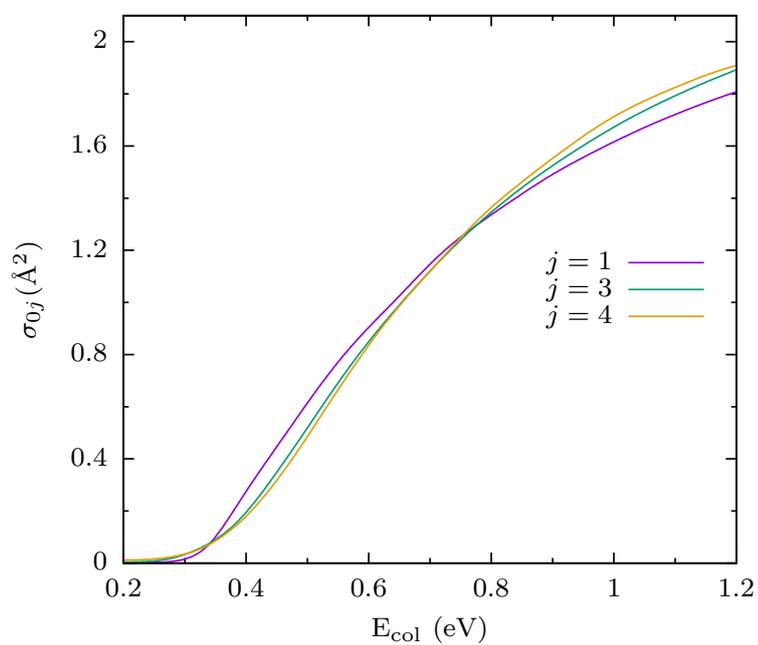


FIGURE 2.14 – Section efficace d'état spécifique pour la réaction  $\text{D} + \text{H}_2(\nu = 0, j = 1, 3, 4) \rightarrow \text{H} + \text{HD}$  sur la PES LSTH.

# CHAPITRE 3

---

## Méthodes de trajectoires pour la dynamique réactionnelle

---

Alternativement à la résolution de l'équation de Schrödinger, il est possible d'étudier la dynamique réactionnelle par l'évolution de trajectoires. Les méthodes développées dans ce chapitre sont donc nécessairement des approximations, puisque les trajectoires obéissent aux équations de Hamilton et leurs mouvements sont classiques. Certaines méthodes comme celles reposant sur les intégrales de chemin, prennent en compte des effets quantiques dynamiques. Les méthodes de trajectoires ont pour intérêt un coût numérique bien inférieur aux méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Elles laissent aussi la possibilité d'étudier la dynamique en cours de collision, ce qui permet d'expliquer certains comportements de la section efficace.

### 3.1 Approche des trajectoires quasi-classiques

La méthode des trajectoires quasi-classiques (QCT en anglais) s'appuie sur le formalisme classique pour traiter le mouvement des noyaux. Le terme quasi-classique vient du fait que les réactifs et les produits sont quantifiés via le principe de correspondance malgré un comportement classique. On a alors un traitement quantique des électrons et classique des noyaux. Cette méthode présente comme principal intérêt son efficacité numérique pour simuler des collisions comparée aux méthodes quantiques (dépendantes ou indépendantes du temps), ainsi que la possibilité d'accéder facilement à la dynamique des noyaux tout au long de la réaction. Il faut cependant faire attention quant à l'interprétation de la dynamique d'une trajectoire unique, la méthode reposant sur la simulation d'un grand nombre de trajectoires. La précision de cette méthode est assez variable en fonction du système d'application. Aucun effet quantique n'étant pris en compte lors de la dynamique des noyaux, elle sera d'autant plus appropriée que ceux-ci sont faibles.

La théorie sera d'abord présentée, suivi d'une partie traitant du code `QCTrate` développé dans le cadre de cette thèse.

### 3.1.1 Equations du mouvement

#### Equations de Hamilton

L'efficacité de la méthode des trajectoires quasi-classiques vient du fait que les noyaux sont traités de manière purement classique et leurs mouvements obéissent donc aux équations de Hamilton. Pour obtenir les équations du mouvement, on utilise le principe variationnel sur l'action  $S$ , cela correspond à sa minimisation sur un intervalle de temps  $[t_1; t_2]$  ce qui revient à imposer  $\delta S = 0$ . L'action est définie à partir du Lagrangien  $\mathcal{L}$  du système [111]. On travaille ici avec le Hamiltonien qu'on obtient par transformée de Legendre du Lagrangien :

$$\mathcal{H}(q, p, t) = p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) \quad (3.1)$$

on utilise ici la convention de sommation d'Einstein sur l'indice de sommation  $i$ . On peut donc écrire le principe variationnel sur l'action :

$$\delta S \equiv \delta \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L} dt \equiv \delta \int_{t_1}^{t_2} (p_i \dot{q}_i - \mathcal{H}(q, p, t)) dt = 0 \quad (3.2)$$

Pour retrouver les équations d'Euler-Lagrange, on fait varier l'action en fonction d'un paramètre  $\alpha$  qui paramétrise différents chemins possibles pour les  $q_i$  et  $p_i$  entre  $t_1$  et  $t_2$ . Comme l'action est stationnaire par rapport au chemin correct on a  $q_i(t, \alpha)$  et  $p_i(t, \alpha)$  avec le chemin correct désigné par  $q_i(t, 0)$  et  $p_i(t, 0)$  (d'après [112]) :

$$\frac{\delta S}{\delta \alpha} d\alpha = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial \alpha} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial \alpha} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \alpha} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{p}_i} \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial \alpha} \right) d\alpha dt \quad (3.3)$$

Si on s'intéresse au terme de droite de l'intégrale, en intégrant par partie on obtient :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{p}_i} \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial \alpha} dt = \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{p}_i} \frac{\partial p_i}{\partial \alpha} \right|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{p}_i} \right) \frac{\partial p_i}{\partial \alpha} dt \quad (3.4)$$

De même pour le terme dépendant de  $\dot{q}_i$ . Le premier terme de droite doit être nul puisque par définition tous les chemins passent par  $t_1$  et  $t_2$ . En réintroduisant le terme restant dans l'éq. (3.3) et en utilisant le fait que  $\delta S = \frac{\partial S}{\partial \alpha} d\alpha$  et par analogie  $\delta q_i = \frac{\partial q_i}{\partial \alpha} d\alpha$  (de même pour  $p_i$ ), on obtient :

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i dt + \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{p}_i} \right) \delta p_i dt \quad (3.5)$$

Les variables  $q_i$  et  $p_i$  étant toutes indépendantes entre elles, leurs variations le sont aussi. On obtient les équations d'Euler-Lagrange en posant :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{p}_i} = 0 \quad (3.7)$$

En prenant l'expression du Lagrangien en fonction du Hamiltonien, on obtient les équations de Hamilton :

$$\dot{p}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = 0 \quad (3.8)$$

$$\dot{q}_i - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = 0 \quad (3.9)$$

Considérons maintenant un système de trois noyaux  $A$ ,  $B$  et  $C$  de masses respectives  $m_A$ ,  $m_B$  et  $m_C$ .

### Coordonnées cartésiennes

Ces coordonnées permettent d'obtenir les équations du mouvement dans le référentiel du laboratoire et sont ici développées puisque ce sont les coordonnées les plus communes. De manière générale des systèmes de coordonnées généralisées sont utilisés. En effet ceux-ci permettent de tenir compte des symétries du système ou de séparer le mouvement du centre de masse des mouvements internes du système comme les coordonnées de Jacobi ou les coordonnées hypersphériques (voir section 2.2.1).

Le Hamiltonien de ce système de trois noyaux de coordonnées  $q_i$  et de moments conjugués  $p_i$  avec  $i = 1, 2, 3$ ,  $i = 4, 5, 6$  et  $i = 7, 8, 9$  pour  $A$ ,  $B$  et  $C$  respectivement s'écrit (on définit les composantes  $i = 1, 4, 7$  selon  $\vec{e}_x$ ,  $i = 2, 5, 8$  selon  $\vec{e}_y$  et  $i = 3, 6, 9$  selon  $\vec{e}_z$ ) :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2m_B} \sum_{i=4}^6 p_i^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=7}^9 p_i^2 + V(q_1, \dots, q_9) \quad (3.10)$$

avec  $V(q_1, \dots, q_9)$  le potentiel dû aux interactions électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau obtenu lors de calcul de la PES. Les équations de Hamilton sont alors :

$$\dot{p}_i + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (3.11)$$

$$\dot{q}_i - \frac{p_i}{m} = 0 \quad (3.12)$$

On remarque ici la nécessité de connaître les dérivées du potentiel en fonction des coordonnées cartésiennes, or généralement les PESs sont calculées en fonction des coordonnées internucléaires  $R_1 \equiv R_{AB}$ ,  $R_2 \equiv R_{BC}$  et  $R_3 \equiv R_{AC}$ . Il faut donc établir les relations de passage d'un système à l'autre :

$$\begin{aligned} R_1 &= \left[ \sum_{i=1}^3 (q_{i+3} - q_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ R_2 &= \left[ \sum_{i=1}^3 (q_{i+6} - q_{i+3})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ R_3 &= \left[ \sum_{i=1}^3 (q_{i+6} - q_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

et établir l'expression des dérivées en utilisant la règle de dérivation en chaîne :

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial V}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial q_i} \quad (3.14)$$

On obtient alors l'expression des équations du mouvement en coordonnées cartésiennes :

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= (1/m_A)p_i \\ \dot{q}_{i+3} &= (1/m_B)p_{i+3} \\ \dot{q}_{i+6} &= (1/m_C)p_{i+6} \\ \dot{p}_i &= \frac{\partial V}{\partial R_1} \left( \frac{q_{i+3} - q_i}{R_1} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_3} \left( \frac{q_{i+6} - q_i}{R_3} \right) \quad (i = 1, 2, 3) \\ \dot{p}_{i+3} &= -\frac{\partial V}{\partial R_1} \left( \frac{q_{i+3} - q_i}{R_1} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_2} \left( \frac{q_{i+6} - q_{i+3}}{R_2} \right) \\ \dot{p}_{i+6} &= -\frac{\partial V}{\partial R_2} \left( \frac{q_{i+6} - q_{i+3}}{R_2} \right) - \frac{\partial V}{\partial R_3} \left( \frac{q_{i+6} - q_i}{R_3} \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

### Coordonnées généralisées

Afin de s'affranchir du mouvement du centre de masse, et ainsi de réduire la dimensionnalité du système, on utilise pour la suite le système des coordonnées de Jacobi défini par deux vecteurs  $\vec{R}$  et  $\vec{r}$  (on rappelle les différentes combinaisons de coordonnées  $a$ ,  $b$ , et  $c$  pour un système à trois corps en fig. 2.5) qui seront décomposés sur la base des coordonnées cartésiennes. Ces coordonnées présentent l'intérêt de découpler le mouvement du centre de masse (qui est rectiligne uniforme puisque le complexe moléculaire est isolé) des mouvements internes [113].

On définit les relations de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées de Jacobi (d'après [106]) :

$$\begin{aligned} Q_i^{(a)} &= q_{i+6} - q_{i+3} \\ Q_{i+3}^{(a)} &= q_i - (m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}) / (m_B + m_C) \quad (i = 1, 2, 3) \\ Q_{i+6}^{(a)} &= (1/M)(m_A q_i + m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

avec  $M = m_A + m_B + m_C$ . Les composantes du vecteur  $\vec{r}$  de Jacobi reliant  $B$  à  $C$  sont définies pour  $i = 1, 2, 3$ , celles du vecteur  $\vec{R}$  de Jacobi reliant le centre de masse de  $BC$  à  $A$  sont définies pour  $i = 4, 5, 6$  et les  $i = 7, 8, 9$  correspondent aux coordonnées du centre de masse. Le choix a été fait ici de définir  $\vec{r}$  reliant  $B$  à  $C$  puisque dans notre cas l'atome  $A$  entre en collision avec la diatomique initiale  $BC$  on a donc un système  $A + BC$ . Par permutations circulaires de  $A$ ,  $B$  et  $C$  on peut définir des coordonnées de Jacobi adaptées à un système  $B + AC$  ou  $C + AB$ . On définit les relations de passages des coordonnées de Jacobi "réactifs"  $Q_i^{(a)}$  adaptées à  $A + BC$  aux coordonnées de Jacobi "produits" pour un

système  $B + AC$ ,  $Q_i^{(b)}$  :

$$\begin{aligned} Q_i^{(b)} &= -Q_{i+3}^{(a)} + \frac{m_B}{m_B + m_C} Q_i^{(a)} & (i = 1, 2, 3) \\ Q_{i+3}^{(b)} &= \frac{1}{m_A + m_C} \left( m_A Q_{i+3}^{(a)} - \frac{m_C}{m_B + m_C} M Q_i^{(a)} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Ainsi que les relations pour passer des coordonnées de Jacobi "réactifs" aux coordonnées de Jacobi "produits" pour un système  $C + AB$ ,  $Q_i^{(c)}$  :

$$\begin{aligned} Q_i^{(c)} &= -Q_{i+3}^{(a)} - \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_i^{(a)} & (i = 1, 2, 3) \\ Q_{i+3}^{(c)} &= \frac{1}{m_A + m_B} \left( m_A Q_{i+3}^{(a)} - \frac{m_B}{m_B + m_C} M Q_i^{(a)} \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Pour réécrire le Hamiltonien dans ce système de coordonnées on utilise les relations de passage inverses :

$$\begin{aligned} q_i &= [(m_B + m_C)/M] Q_{i+3}^{(a)} + Q_{i+6}^{(a)} \\ q_{i+3} &= -[m_C/(m_B + m_C)] Q_i^{(a)} - (m_A/M) Q_{i+3}^{(a)} + Q_{i+6}^{(a)} & (i = 1, 2, 3) \\ q_{i+6} &= [m_B/(m_B + m_C)] Q_i^{(a)} - (m_A/M) Q_{i+3}^{(a)} + Q_{i+6}^{(a)} \end{aligned} \quad (3.19)$$

On utilise la relation de contact pour obtenir l'expression des moments conjugués en coordonnées cartésiennes en fonction des moments conjugués en coordonnées de Jacobi :

$$p_i = \sum_{j=1}^9 P_j^{(a)} \frac{\partial Q_j^{(a)}}{\partial q_i} \quad (3.20)$$

On obtient :

$$\begin{aligned} p_i &= P_{i+3}^{(a)} + (m_A/M) P_{i+6}^{(a)} \\ p_{i+3} &= -P_i^{(a)} - [m_B/(m_B + m_C)] P_{i+3}^{(a)} + (m_B/M) P_{i+6}^{(a)} & (i = 1, 2, 3) \\ p_{i+6} &= P_i^{(a)} - [m_C/(m_B + m_C)] P_{i+3}^{(a)} + (m_C/M) P_{i+6}^{(a)} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Cela permet d'écrire le Hamiltonien en coordonnées de Jacobi :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^3 P_i^{(a)2} + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{i=4}^6 P_i^{(a)2} + \frac{1}{2M} \sum_{i=7}^9 P_i^{(a)2} + V(Q_1^{(a)}, Q_2^{(a)}, \dots, Q_6^{(a)}) \quad (3.22)$$

avec  $\frac{1}{\mu_{BC}} = \frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_C}$  et  $\frac{1}{\mu_{A,BC}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B + m_C}$ . On remarque que le potentiel est alors indépendant des coordonnées du centre de masse puisque le complexe moléculaire est isolé et n'est soumise à aucun potentiel extérieur. De même que précédemment on a besoin

des dérivées du potentiel en fonction des coordonnées de Jacobi, il faut donc établir les relations de passages aux coordonnées internes :

$$\begin{aligned}
R_1 &= \left[ \sum_{i=1}^3 \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_i^{(a)} + Q_{i+3}^{(a)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
R_2 &= \left[ \sum_{i=1}^3 Q_i^{(a)2} \right]^{\frac{1}{2}} \\
R_3 &= \left[ \sum_{i=1}^3 \left( \frac{m_B}{m_B + m_C} Q_i^{(a)} - Q_{i+3}^{(a)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Par dérivation en chaîne on peut alors écrire les équations de Hamilton en coordonnées de Jacobi :

$$\begin{aligned}
\dot{Q}_i^{(a)} &= (1/\mu_{BC})P_i^{(a)} \\
\dot{Q}_{i+3}^{(a)} &= (1/\mu_{A,BC})P_{i+3}^{(a)} \\
\dot{Q}_{i+6}^{(a)} &= (1/M)P_{i+6}^{(a)} \\
\dot{P}_i^{(a)} &= -\frac{1}{R_1} \frac{m_C}{m_B + m_C} \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_i^{(a)} + Q_{i+3}^{(a)} \right) \frac{\partial V}{\partial R_1} \\
&\quad - \frac{Q_i^{(a)}}{R_2} \frac{\partial V}{\partial R_2} - \frac{1}{R_3} \frac{m_B}{m_B + m_C} \left( \frac{m_B}{m_B + m_C} Q_i^{(a)} - Q_{i+3}^{(a)} \right) \frac{\partial V}{\partial R_3} \\
\dot{P}_{i+3}^{(a)} &= -\frac{1}{R_1} \left( \frac{m_B}{m_B + m_C} Q_{i+3}^{(a)} + Q_{i+6}^{(a)} \right) \frac{\partial V}{\partial R_1} \\
&\quad + \frac{1}{R_3} \left( \frac{m_B}{1} m_B + m_C Q_{i+3}^{(a)} - Q_{i+6}^{(a)} \right) \frac{\partial V}{\partial R_3} \\
\dot{P}_{i+6}^{(a)} &= 0
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Les équations couplées correspondant au mouvement du centre de masse sont nulles et peuvent être enlevées du Hamiltonien puisque les  $P_i^{(\lambda)}$  avec  $i = 7, 8, 9$  quel que soit  $\lambda$  sont des constantes du mouvement :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^3 P_i^{(a)2} + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{i=4}^6 P_i^{(a)2} + V(R_1, R_2, R_3) \tag{3.25}$$

La résolution de ces 12 équations différentielles ordinaires (EDO) couplées permet de suivre l'évolution temporelle du système formé d'un noyau  $A$  et d'une diatomique  $BC$ . Ainsi s'achève la partie dynamique de la méthode des trajectoires quasi-classiques. L'accord entre cette méthode et les méthodes purement quantiques ne reposent, en plus du fait que les trajectoires suivent un potentiel obtenu par calcul quantique, que sur l'échantillonnage des paramètres initiaux antérieurs à la collision et sur l'attribution d'un état quantique à la diatomique initiale et à celle présente à la fin de la propagation (s'il y en a une).

### 3.1.2 Quantification

La manière dont on quantifie des états initiaux et finaux du système va déterminer la qualité de la méthode à reproduire des résultats physiques (donc de dynamique quantique). Il est très important d'être cohérent dans ce traitement entre les réactifs et les produits. Dans cette section est d'abord présentée la méthode de quantification des énergies des diatomiques initiales et finales (pour une diatomique formée à la fin de la propagation), à savoir comment passer des énergies de la mécanique classique à celles de la mécanique quantique et inversement. Ensuite est donné le détail de l'échantillonnage Monte Carlo du système initial. Les formules présentées ici considèrent un système de coordonnées de Jacobi puisqu'il s'agit des coordonnées utilisées durant cette thèse, mais il est tout à fait possible de travailler en coordonnées cartésiennes dans le référentiel dit du laboratoire ou dans d'autres systèmes de coordonnées généralisées.

#### Relations de passage quantique-classique

Il est strictement nécessaire de traiter de manière homogène et cohérente l'attribution d'un état quantique de rotation et de vibration (plus loin, appelé état de rovibration) à la diatomique initiale  $BC$  (pour un processus  $A + BC$ ) et à la diatomique finale. Ceci afin de garantir le plus possible la réversibilité dans l'étude de la collision par cette méthodologie.

Deux nombres quantiques qu'il est essentiel de considérer afin de quantifier les énergies des diatomiques initiales et finales sont le nombre quantique de rotation  $j$  et le nombre quantique de vibration  $\nu$ . Initialement on attribue un état rovibrationnel  $(\nu, j)$  quantique à la diatomique  $BC$  qui va déterminer les énergies internes et potentielles initiales classiques. En fin de trajectoire on connaît l'énergie interne et potentielle de la diatomique et on cherche à attribuer un état quantique rovibrationnel. On voit ici la symétrie dans le traitement des diatomiques que l'on doit respecter afin d'être cohérent.

**a) Relations entre pseudo-nombres et nombres quantiques de rotation** Il existe une relation de passage du nombre quantique de rotation au moment cinétique total classique. Pour cela il faut s'intéresser au potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  de la diatomique considérée. Ce potentiel effectif comporte le terme d'interaction  $V_{\text{diat}}$  entre les noyaux, entre les noyaux et les électrons, et entre les électrons, à cela il faut rajouter le terme centrifuge  $V_{\text{centr}}$ . Pour des raisons de simplicité on notera  $r$  la norme du vecteur de Jacobi  $r^{(\lambda)}$  composé des  $Q_i^{(\lambda)}$  pour  $i = 1, 2, 3$ ,  $\lambda$  étant  $a$ ,  $b$  ou  $c$  en fonction de la diatomique considérée. De même pour  $p_r$  la norme du vecteur conjugué  $p_r^{(\lambda)}$  de  $r^{(\lambda)}$  :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{diat}}(r) + V_{\text{centr}}(r) \quad (3.26)$$

Le terme centrifuge est classiquement défini comme :

$$V_{\text{centr}}^c(r) = \frac{J^2}{2\mu_{\text{diat}}r^2} \quad (3.27)$$

avec  $J$  le moment cinétique total,  $\mu_{\text{diat}}$  la masse réduite de la diatomique et  $r$  la norme du vecteur reliant les deux atomes de la diatomique, soit la norme du vecteur de Jacobi

$\vec{r}$  adapté au système (Jacobi "réactifs" ou Jacobi "produits" en fonction de la diatomique présente). Ce terme centrifuge pour un système Hamiltonien quantique a pour expression (voir [114] pp.102-105) :

$$V_{\text{centr}}^q(r) = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu_{\text{diat}} r^2} \quad (3.28)$$

avec  $j$  le nombre quantique de rotation. On peut en déduire la relation :

$$J = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (3.29)$$

qui permet d'obtenir le moment cinétique total initial.

Inversement pour obtenir un nombre de rotation final il faut d'abord obtenir le moment cinétique total. Celui-ci a pour composantes le produit vectoriel du vecteur de Jacobi  $\vec{r}$ , qu'on a défini par les composantes  $Q_i^{(\lambda)}$ , par le moment conjugué  $\vec{p}_r$ , défini par les composantes  $P_i^{(\lambda)}$ , pour  $i = 1, 2, 3$  et  $\lambda$  étant  $a, b$  ou  $c$  en fonction de la diatomique considérée :

$$J_k = \varepsilon^{ijk} Q_i^{(\lambda)} P_j^{(\lambda)} \quad (i, j, k = 1, 2, 3) \quad (3.30)$$

$$J = \left( \sum_{i=1}^3 J_i^2 \right)^{1/2} \quad (3.31)$$

$\varepsilon^{ijk}$  étant le symbole de Levi-Civita<sup>1</sup>.

Après inversion de la relation de passage (3.29) on obtient l'expression d'un pseudo-nombre quantique de rotation  $\tilde{j}$  en fonction du moment cinétique total  $J$  :

$$\tilde{j} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left( 1 + 4 \frac{J^2}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (3.32)$$

**b) Relations entre pseudo-nombres et nombres quantiques de vibration** Pour faire le lien entre les états quantiques de vibration et l'énergie interne classique de la diatomique on utilise la condition de quantification WKB (Brillouin-Kramers-Wentzel). C'est une généralisation de la condition de quantification de Bohr-Sommerfeld (voir [114] pp. 164-171) qui exprime l'action  $S$  d'un système stationnaire (indépendant du temps) en fonction d'un nombre de vibration que l'on identifie au nombre quantique vibrationnel  $\nu$  :

$$S = \oint p_r(r) dr = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) 2\pi \quad (3.33)$$

avec  $p_r(r)$  le moment conjugué de la diatomique intégré sur une période de vibration complète. On a :

$$p_r(r) = \sqrt{2\mu_{\text{diat}} E_c^d(r)} \quad (3.34)$$

---

1. On a  $\varepsilon^{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{si } (ijk) \text{ est } (123), (312) \text{ ou } (231) \\ -1 & \text{si } (ijk) \text{ est } (321), (132) \text{ ou } (213) \\ 0 & \text{si } i = j, j = k \text{ ou } k = i \end{cases}$

$E_c^d(r)$  étant l'énergie cinétique de la diatomique définie à partir de son potentiel effectif et de son énergie interne  $\varepsilon_{\nu,j}$ , qui dépend de son état rovibrationnel  $(\nu, j)$  :

$$E_c^d(r) = \varepsilon_{\nu,j} - V_{\text{eff}}(r) \quad (3.35)$$

On peut réécrire l'éq. (3.33) en fonction de la demi-période en intégrant entre les deux points du potentiel où l'impulsion est nulle, c'est-à-dire où l'énergie de la diatomique est uniquement potentielle, plutôt que sur une période complète. On appelle ces points les points tournants :

$$2 \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{2\mu_{\text{diat}} E_c^d(r)} dr = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) 2\pi \quad (3.36)$$

avec  $r_-$  et  $r_+$  les points tournants gauches et droits.

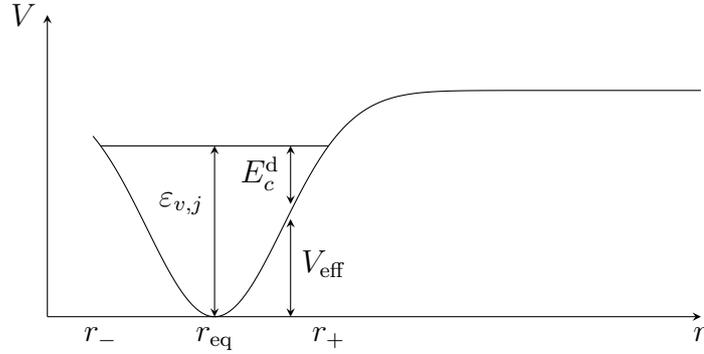


FIGURE 3.1 – Représentation schématique montrant la répartition des énergies cinétiques et potentielles pour une énergie interne d'une diatomique sur sa courbe de potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  en fonction de sa position actuelle.

La fig. 3.1 est une représentation schématique de la répartition des énergies potentielles et cinétiques en fonction de l'énergie interne et de la distance séparant les deux atomes. Au minimum du potentiel se trouve la distance d'équilibre  $r_{\text{eq}}$ .

On peut en inversant cette relation obtenir un pseudo-nombre quantique de vibration (continu puisque classique) en fonction de l'énergie cinétique de la diatomique finale :

$$\tilde{\nu} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{2\mu_{\text{diat}} E_c^d(r)} dr \quad (3.37)$$

L'énergie cinétique est, d'après l'éq. (3.35), définie à partir de l'énergie interne et de l'énergie du potentiel effectif. En fin de propagation l'énergie interne est continue et ne correspond donc pas à un état rovibrationnel  $(\nu, j)$ , elle est appelée  $\varepsilon_{\text{int}}$ . On peut connaître l'énergie interne en fonction du terme d'interaction  $V_{\text{diat}}$  du potentiel effectif et du moment conjugué de  $r$  :

$$\varepsilon_{\text{int}} = \frac{p_r^2(r)}{2\mu_{\text{diat}}} + V_{\text{diat}}(r) \quad (3.38)$$

On exprime alors le nombre de vibration en fonction de l'énergie interne de la diatomique et de son potentiel effectif :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{diat}}(r) + \frac{J^2}{2\mu_{\text{diat}}r^2} \quad (3.39)$$

$$\tilde{\nu} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{2\mu_{\text{diat}}(\varepsilon_{\text{int}} - V_{\text{eff}}(r))} dr \quad (3.40)$$

### Attribution d'un état quantique à la diatomique

Dans les paragraphes précédents, on a vu comment on peut, à partir d'un état quantique rovibrationnel  $(\nu, j)$ , obtenir une correspondance avec l'énergie interne classique  $\varepsilon_{\text{int}}$  et le moment cinétique total classique  $J$ . Ces relations sont utilisées initialement pour attribuer la position et l'impulsion initiale à la diatomique  $BC$  (voir la section 3.1.3 sur l'échantillonnage).

Concernant l'étude de la diatomique finale la problématique est différente. En effet à la fin de la propagation classique, les pseudo-nombres de rotation  $\tilde{j}$  et de vibration  $\tilde{\nu}$  sont continus, on les appelle pseudo-nombres quantiques pour cette raison. Afin de les identifier aux nombres quantiques rovibrationnels, on attribue à ces pseudo-nombres quantiques une valeur discrète en leur associant l'entier le plus proche [106]. On a ainsi :

$$j = [\tilde{j}] \quad (3.41)$$

$$\nu = [\tilde{\nu}] \quad (3.42)$$

Dans le cas de collisions inélastiques avec une molécule homogène comme  $\text{H}_2$  (la classification des trajectoires dans les différents canaux de réaction sera discutée dans la section 3.1.4), il existe cependant une règle de conservation de la symétrie du spin nucléaire. Le nombre quantique de rotation final doit alors être de même parité que le nombre quantique de rotation initial. On choisit comme nombre quantique de rotation final l'entier le plus proche de  $\tilde{j}$  de même parité que le nombre quantique de rotation initial, ce qui revient à ajouter  $\pm 1$  à  $j$  si cette parité n'est pas respectée par l'application de l'éq. (3.41). Les relations permettant d'obtenir les nombres quantiques rovibrationnels sont alors :

$$j = \begin{cases} [\tilde{j}] & \text{si } |[\tilde{j}] - j| \bmod 2 = 0 \\ [\tilde{j}] + 1 & \text{si } |[\tilde{j}] - j| \bmod 2 \neq 0, \tilde{j} - [\tilde{j}] > 0 \\ [\tilde{j}] - 1 & \text{si } |[\tilde{j}] - j| \bmod 2 \neq 0, \tilde{j} - [\tilde{j}] < 0 \end{cases} \quad (3.43)$$

$$\nu = [\tilde{\nu}] \quad (3.44)$$

### 3.1.3 Echantillonnage des réactifs

Afin de s'affranchir d'une dépendance des résultats en fonction des paramètres initiaux choisis, en méthode des trajectoires quasi-classiques on échantillonne les paramètres de la collision par la méthode Monte Carlo (voir [106] pp. 505-566). Cette méthode est basée sur l'utilisation de procédés aléatoires et dans notre cas, d'une variable aléatoire  $\epsilon$  différente pour chaque paramètre et pour chaque trajectoire. Cette méthode est donc

d'autant plus fiable que l'on réalise un grand nombre de tirages, et donc que l'on propage un grand nombre de trajectoires. L'utilisation de la méthode Monte Carlo permet de balayer de manière homogène l'espace des phases des paramètres de collision (représentés sur la fig. 3.2). Les variables que l'on souhaite fixer pour étudier des collisions sont bien entendu l'état rovibrationnel initial  $(\nu, j)$ , ainsi que l'énergie de collision disponible pour la réaction. Tous les autres paramètres doivent donc être échantillonnés. On choisit ici pour des raisons de simplicité d'attribuer l'énergie de collision à l'atome  $A$  entrant en collision avec la diatomique BC.

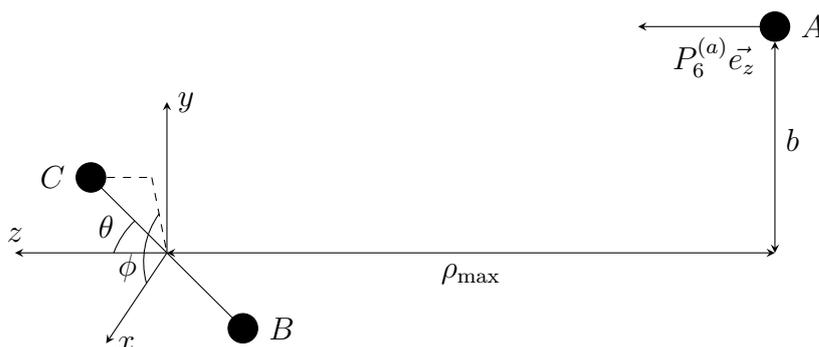


FIGURE 3.2 – Position initiale du système A – BC, les paramètres de la collisions sont définis plus loin.

### Position et impulsion de la diatomique

La diatomique initiale est placée arbitrairement à l'origine pour simplifier les conditions initiales. Il est nécessaire d'échantillonner son orientation dans l'espace ainsi que sa position et impulsion sur son potentiel effectif (voir fig. 3.1). La méthode consiste à la placer initialement sur un des points tournants afin de connaître la position et d'avoir une impulsion nulle. On la propage ensuite en amont de la collision une fraction de sa période  $\tau_{\text{vib}}^{\text{init}}$ . Cette fraction est déterminée par un tirage aléatoire de la variable  $\epsilon \in [0; 1]$ .

L'action étant l'équivalent du produit d'une énergie par un temps, on peut obtenir la période de vibration  $\tau_{\text{vib}}$  en la dérivant par rapport à l'énergie :

$$\tau_{\text{vib}} = \frac{\partial S}{\partial E_c} = \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{\frac{\mu_{\text{diat}}}{2E_c^{\text{d}}(r)}} dr. \quad (3.45)$$

Et la fraction de la période est donnée par :

$$\tau_{\text{vib}}^{\text{init}} = \epsilon \tau_{\text{vib}} \quad (3.46)$$

À la fin de la propagation préliminaire à la collision on connaît la position  $r$  et la partie radiale  $p_r^{\text{rad}}(r)$  de l'impulsion de la diatomique initiale. Pour connaître l'expression des différentes composantes  $Q_i^{(a)}$  et  $P_i^{(a)}$  avec  $i = 1, 2, 3$  à initialiser il faut orienter la diatomique dans l'espace et ajouter les composantes du moment cinétique aux composantes radiales de l'impulsion. On utilise pour cela les angles des coordonnées sphériques  $(\theta, \phi)$  que

l'on échantillonne à l'aide du nombre aléatoire  $\epsilon$ . On doit respecter la condition  $\phi \in [0; 2\pi]$  et  $\theta \in [0; \pi]$ , et la distribution doit être homogène sur l'angle solide  $d^2\Omega = \sin(\theta)d\theta d\phi = d\cos(\theta)d\phi$  qui correspond à l'angle "vu" par l'atome incident.

On a donc :

$$\begin{aligned}\phi &= 2\pi\epsilon \\ \theta &= \arccos(1 - 2\epsilon)\end{aligned}\quad (3.47)$$

Les  $Q_i^{(a)}$  pour  $i = 1, 2, 3$  s'expriment en fonction de la position comme :

$$\begin{aligned}Q_1^{(a)} &= r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ Q_2^{(a)} &= r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ Q_3^{(a)} &= r \cos(\theta)\end{aligned}\quad (3.48)$$

Pour échantillonner l'orientation du moment cinétique on choisit un vecteur de référence qu'on définit comme  $\vec{K} = \vec{r} \wedge \vec{e}_z$ . On définit un angle  $\eta$  entre le vecteur du moment cinétique et le vecteur  $\vec{K}$  à échantillonner avec  $\eta \in [0; 2\pi]$  :

$$\eta = 2\pi\epsilon \quad (3.49)$$

On peut alors définir les composantes de l'impulsion de la diatomique en fonction de la partie radiale et de la partie cinétique :

$$\begin{aligned}P_1^{(a)} &= p_r^{\text{rad}} \sin(\theta) \cos(\phi) + \frac{J}{r} (\sin(\phi) \cos(\eta) - \cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\eta)) \\ P_2^{(a)} &= p_r^{\text{rad}} \sin(\theta) \sin(\phi) - \frac{J}{r} (\cos(\phi) \cos(\eta) + \cos(\theta) \sin(\phi) \sin(\eta)) \\ P_3^{(a)} &= p_r^{\text{rad}} \cos(\theta) + \frac{J}{r} (\sin(\phi) \sin(\eta))\end{aligned}\quad (3.50)$$

### Position et impulsion de l'atome incident

Un paramètre crucial dans l'étude des collisions est le paramètre d'impact  $b$ . Il permet de définir la distance séparant la diatomique de l'atome incident à  $t=0$ . Plus ce paramètre est grand, moins il y aura d'interaction et donc de probabilité d'avoir une réaction. Théoriquement ce paramètre n'est pas borné, on a donc  $b \in [0; +\infty[$ . Cependant pour des raisons évidentes, il suffit de le prendre suffisamment grand pour ne plus qu'il y ait d'interaction, on définit ainsi un  $b_{\text{max}}$ . Ce paramètre combiné à l'orientation initiale de la diatomique distribue la position de l'atome initial dans un disque autour de la diatomique. Il faut une distribution homogène sur la surface de ce disque dont l'aire est une fonction quadratique de  $b$ , on définit donc l'échantillonnage de ce paramètre comme :

$$b = b_{\text{max}}\sqrt{\epsilon} \quad (3.51)$$

Les figures 3.3 et 3.4 montrent la distribution des paramètres de collision initiaux pour 1000 et 20 000 trajectoires, et donc autant de tirages aléatoires. On voit clairement

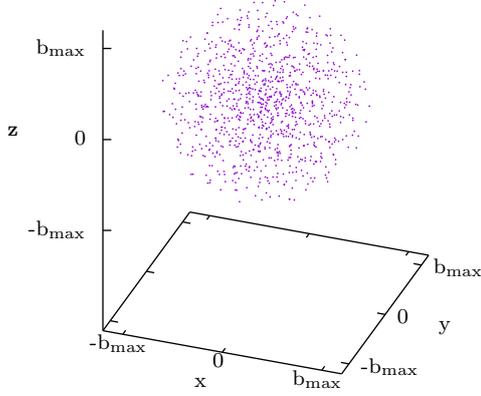


FIGURE 3.3 – Espace des phases des paramètres de collision pour 1000 trajectoires autour de la diatomique cible.

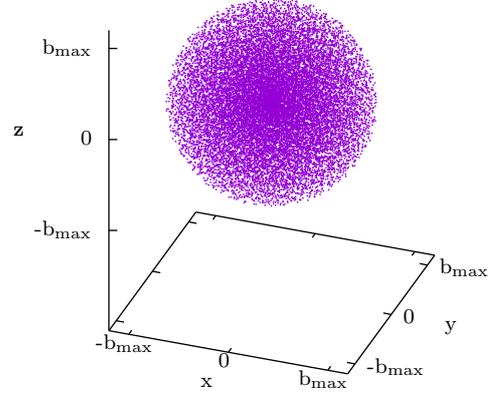


FIGURE 3.4 – Espace des phases des paramètres de collision pour 20 000 trajectoires autour de la diatomique cible.

l'efficacité de la méthode Monte Carlo pour couvrir de manière homogène tout l'espace des phases de la collision. Cela assure une décorrélation complète entre les valeurs des observables étudiés et le choix des paramètres initiaux (voir section 3.1.5).

L'énergie relative, donc l'énergie cinétique de la collision  $E_c$ , est entièrement attribuée à la particule incidente, pour des raisons de simplicité cette impulsion est définie suivant un seul axe :

$$\begin{aligned} P_4^{(a)} &= 0 \\ P_5^{(a)} &= 0 \\ P_6^{(a)} &= \sqrt{2\mu_{A,BC}E_c} \end{aligned} \quad (3.52)$$

En ce qui concerne la position initiale de l'atome incident, il est nécessaire que la distance  $R^{(a)} = \left(\sum_{i=4}^6 Q_i^{(a)2}\right)^{1/2}$  soit assez grande, *i.e*  $R_1$  et  $R_3$  doivent être assez grands pour que :

$$V(R_1, R_2, R_3) \simeq V_{\text{diat}}(R_2) \equiv V_{\text{diat}}(r) \quad (3.53)$$

On éloigne donc l'atome incident de la diatomique d'une valeur suffisamment grande  $\rho_{\text{max}}$  selon  $\vec{e}_z$ . Comme l'impulsion initiale est selon ce même vecteur, le paramètre d'impact est défini par la distance  $b = \left(Q_4^{(a)2} + Q_5^{(a)2}\right)^{1/2}$ . Pour des raisons de simplicité on fixe  $Q_4^{(a)} = 0$ , on obtient ainsi la position initiale de l'atome incident :

$$\begin{aligned} Q_4^{(a)} &= 0 \\ Q_5^{(a)} &= b \\ Q_6^{(a)} &= \rho_{\text{max}} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Comme le mouvement du centre de masse n'est pas nécessaire si on ne s'intéresse pas au référentiel du laboratoire, il n'est pas utile d'initialiser les variables pour les indices  $i = 7, 8, 9$ .

### Echantillonnage pour un moment cinétique total fixé

En dynamique quantique, du fait que le moment cinétique total est un bon nombre quantique, celui-ci est fixé par le choix de la base utilisée pour étudier la dynamique. Il va dépendre du moment orbital et du moment angulaire de la diatomique. Au contraire en dynamique classique, on cherche à échantillonner les trajectoires sur tous les paramètres d'impact jusqu'à la limite  $b_{\max}$ . Cela correspond à faire des calculs pour toutes les valeurs du moment cinétique total  $J$  ainsi que celles du moment orbital. Afin de pouvoir se comparer à des calculs quantiques à moment cinétique total fixé, il est nécessaire d'avoir une procédure similaire utilisable en QCT [115]. La différence avec la procédure expliquée précédemment est l'échantillonnage du paramètre d'impact  $b$  qui est alors dépendant du moment orbital  $l$  [116].

Par définition le moment orbital est borné par les valeurs du moment cinétique total et du nombre quantique de rotation et prend une valeur entière :

$$|J - j| \leq l \leq J + j \quad (3.55)$$

et on a la relation habituelle  $L = (l(l+1))^{1/2}/\hbar$ .  $J$  et  $j$  sont fixés et on échantillonne le moment orbital de manière homogène sur l'intervalle de définition en utilisant la variable aléatoire  $\epsilon$  :

$$l = |J - j| + [(J + j - |J - j|)\epsilon] \quad (3.56)$$

Le paramètre d'impact est défini à partir de la norme du moment conjugué du vecteur  $\vec{R}^{(a)}$  de Jacobi  $P_R^{(a)}$  :

$$b = \frac{L}{P_R^{(a)}} = \frac{\sqrt{l(l+1)}/\hbar}{\sqrt{\sum_{i=4}^6 P_i^{(a)2}}} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{l(l+1)}{2\mu_{A,BC}E_c}} \quad (3.57)$$

Pour étudier une réaction il faut alors, comme pour les calculs quantiques, sommer les probabilités de réaction  $P_J^{(\lambda)}(E_c)$  sur l'ensemble des  $J$  jusqu'à la limite où leur contribution pour les  $J$  supérieurs est nulle dans la section efficace pour le domaine d'énergies considéré. La section efficace est exprimée par rapport à la probabilité de réaction par :

$$\sigma_{\nu', j' \leftarrow \nu, j}^{(\lambda)}(E_c) = \frac{\pi}{2\mu_{A,BC}E_c} \sum_{J=0}^{J_{\max}} (2J+1) P_J^{(\lambda)}(E_c) \quad (3.58)$$

#### 3.1.4 Identification des canaux

Afin d'appliquer la procédure de quantification des produits expliquée précédemment, il faut connaître la diatomique finale présente afin de sélectionner le système de coordonnées

de Jacobi "réactifs" dénoté  $a$  ou de Jacobi "produits" dénotés  $b$  et  $c$ . Les trajectoires se classent en trois catégories, et un exemple de trajectoire de chaque catégorie est représenté sur la fig. 3.5 dans le cas d'un système colinéaire (l'angle entre  $\vec{R}^{(a)}$  et  $\vec{r}^{(a)}$  reste 0 tout le long de la collision ce qui permet de tracer la PES dans une seule géométrie le long de la propagation).

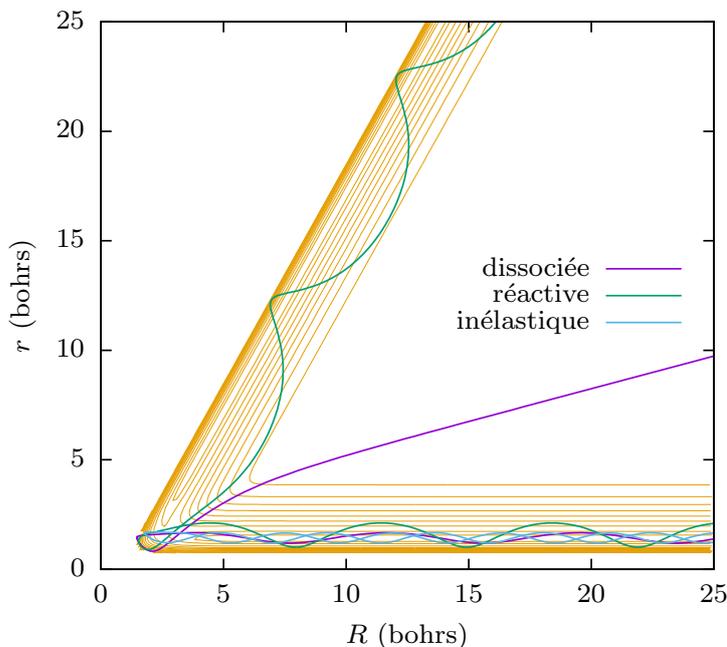


FIGURE 3.5 – Différentes trajectoires représentées se propageant sur la PES.

- les trajectoires non réactives ou inélastiques (canal ( $a$ )) :
  - $A + BC(\nu, j) \rightarrow A + BC(\nu', j')$ ,
- les trajectoires réactives (canaux ( $b$ ) et ( $c$ ) selon la diatomique formée) :
  - $A + BC(\nu, j) \rightarrow AC(\nu', j') + B$ ,
  - $A + BC(\nu, j) \rightarrow AB(\nu', j') + C$ ,
- les trajectoires dissociatives (canal ( $d$ ), utilisation des coordonnées de Jacobi "réactifs") :
  - $A + BC(\nu, j) \rightarrow A + B + C$ .

Le cas des trajectoires dissociatives est un cas à part, comme il mène à la destruction de la diatomique, il n'y a pas de quantification à faire.

Il existe un cas intermédiaire entre les trajectoires menant à la formation d'une diatomique et les trajectoires dissociatives, ce sont les trajectoires menant à la formation d'une diatomique quasi-liée. Cette diatomique est piégée par la barrière centrifuge de son potentiel effectif, mais a une énergie interne supérieure à l'énergie de dissociation  $E_{\text{diss}}$  (énergie limite des états rovibrationnels liés) comme représenté sur la fig. 3.6. Dans le cas d'une approche quantique incorporant l'effet tunnel, ces états peuvent se dissocier après un temps de vie

dépendant de la largeur et la hauteur de la barrière. Les états quasi-liés sont donc facilement identifiés en étudiant l'énergie interne des diatomiques formées en fin de réaction. Ces trajectoires sont d'ordinaire considérées comme dissociées (canal  $(d)$ ).

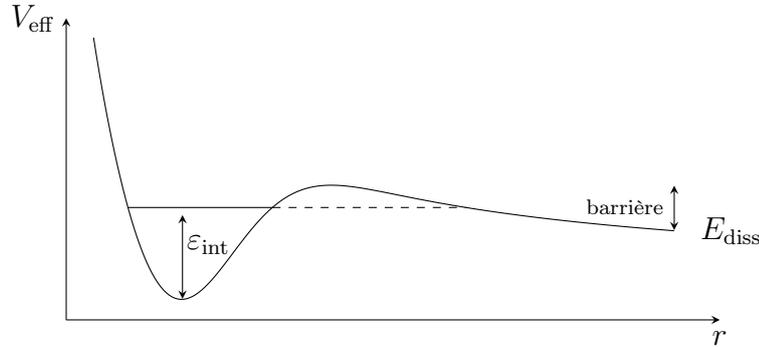


FIGURE 3.6 – Schéma montrant une diatomique dans un état quasi-lié piégée par la barrière centrifuge de son potentiel effectif.

Cette différenciation entre les canaux est faite en comparant les distances relatives entre atomes,  $R_i$ , et leur moment conjugué,  $P_{R_i}$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Ce sont aussi ces critères de distance qui permettent de définir à quel moment arrêter la propagation d'une trajectoire, en fonction d'une distance arbitraire suffisamment grande pour être certain que les particules n'aient plus d'interaction entre elles,  $\rho_{\max}$ , qui a aussi été défini comme tel pour initialiser la position de l'atome incident :

- $R_1, R_3 > \rho_{\max} > R_2$  avec  $P_{R_1}, P_{R_3} > 0$  signifie que la trajectoire a été réfléchi (non réactive) et a formé une diatomique  $BC$ ,
- $R_3, R_2 > \rho_{\max} > R_1$  avec  $P_{R_3}, P_{R_2} > 0$  signifie que la trajectoire a été réactive et a formé une diatomique  $AB$ ,
- $R_1, R_2 > \rho_{\max} > R_3$  avec  $P_{R_1}, P_{R_2} > 0$  signifie que la trajectoire a été réactive et a formé une diatomique  $AC$ .

Pour la dissociation il y a un critère sur les trois distances :

- $R_1, R_2, R_3 > \rho_{\max}$ ,

### 3.1.5 Détermination des observables

#### Probabilité de réaction

La probabilité de réaction  $P^{(\lambda)}$  d'un état rovibrationnel initial  $(\nu, j)$  donné vers un état final  $(\nu', j')$  correspond à la proportion de trajectoires ayant mené à la diatomique finale  $BC$  ( $\lambda = a$ ),  $AC$  ( $\lambda = b$ ) ou  $AB$  ( $\lambda = c$ ) pour un paramètre d'impact  $b$  et une énergie de collision  $E_c$  :

$$P^{(\lambda)}(\nu, j \rightarrow \nu', j'; b, E_c) = \frac{x_{\nu', j'}^{(\lambda)}(b, E_c)}{N(\nu, j; b, E_c)} \quad (3.59)$$

avec  $x_{\nu',j'}^{(\lambda)}$  le nombre de trajectoires dans le canal défini par  $\lambda$  et dans l'état final  $(\nu', j')$ ,  $N$  le nombre total de trajectoires dans l'ensemble des canaux  $\lambda$  et  $d$ . Il faut cependant noter qu'il ne s'agit pas forcément du nombre total  $N_t$  de trajectoires propagées en fonction de la méthode de tri utilisée et des trajectoires qui ont été interrompues. Le nombre de trajectoires dans un canal est d'une manière générale défini comme :

$$x_{\nu',j'}^{(\lambda)} = \sum_{i=1}^N x_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)} W(\tilde{\nu}, \tilde{j}) \quad (3.60)$$

où l'on somme sur les  $N \equiv N(\nu, j; b, E_c)$  trajectoires celles qui appartiennent en fin de propagation au canal  $\lambda$ ,  $W(\tilde{\nu}, \tilde{j}) = W(\tilde{\nu}) \times W(\tilde{j})$  est une pondération qui dépend des pseudo-nombres quantiques  $\tilde{\nu}$  et  $\tilde{j}$ .

Pour étudier la probabilité de dissociation on a une relation équivalente :

$$P^{(d)}(\nu, j; b, E_c) = \frac{x^{(d)}(b, E_c)}{N(\nu, j; b, E_c)} \quad (3.61)$$

Le nombre de trajectoires dissociatives étant simplement une somme :

$$x^{(d)} = \sum_{i=1}^N x^{(i;d)} \quad (3.62)$$

Dans notre cas le paramètre d'impact est échantillonné de manière homogène  $b \in [0; b_{\max}]$ , la probabilité obtenue ne dépend donc plus que de l'énergie de collision  $E_c$ . Pour plus de lisibilité pour la suite la dépendance en énergie n'est plus indiquée dans les équations.

En principe concernant les trajectoires ayant formé une diatomique, il ne faut garder que les trajectoires  $x_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)}$  ayant un pseudo-nombre quantique de rovibration entier, qui est donc directement identifié comme le nombre quantique de rovibration [117]. Cela enlève une grande partie de la statistique et il faut alors renormaliser les  $x_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)}$  pour conserver la proportion de trajectoires dans le canal dissociatif (puisqu'elles sont toujours comptées comme unités) par un facteur noté  $A$ . On a alors avant renormalisation :

$$x_{\nu',j'}^{(\lambda)} = \sum_{i=1}^N x_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)} \delta(\tilde{\nu} - \nu') \delta(\tilde{j} - j') \quad (3.63)$$

$$N^{(a,b,c)}(\nu, j) = \sum_{\lambda} \sum_{\nu',j'} x_{\nu',j'}^{(\lambda)} \quad (3.64)$$

$$N^{(d)}(\nu, j) = \sum_{i=1}^N x^{(i;d)} \quad (3.65)$$

$$A = \frac{N(\nu, j) - N^{(d)}(\nu, j)}{N^{(a,b,c)}(\nu, j)} \quad (3.66)$$

avec  $x_{\nu',j'}^{(\lambda)}$  le nombre de trajectoires ayant  $\tilde{\nu} = \nu$  et  $\tilde{j} = j$ ,  $\delta(y - y_c)$  la distribution de Dirac<sup>2</sup>.

Après renormalisation :

$$x_{\nu',j'}^{(\lambda)} = A \sum_{i=1}^N x_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)} \delta(\tilde{\nu} - \nu') \delta(\tilde{j} - j') \quad (3.67)$$

$$N(\nu, j) = N^{(a,b,c)}(\nu, j) + N^{(d)}(\nu, j) \quad (3.68)$$

Cette procédure ne donne des probabilités non nulles que lorsque le nombre de trajectoires total  $N_i \rightarrow \infty$ . Autrement dit il faut une statistique irréaliste pour l'utiliser. Il existe deux procédures qui permettent d'obtenir de manière moins restrictive les probabilités de réaction dans les différents canaux.

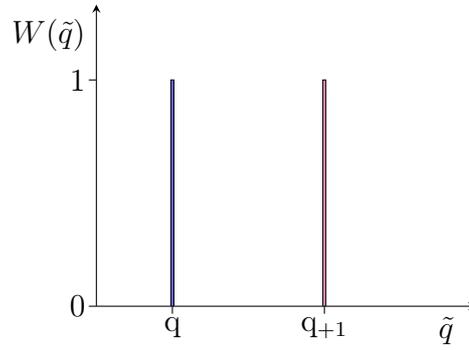


FIGURE 3.7 – Pondération stricte des trajectoires en fonction du pseudo-nombre quantique ( $\tilde{q}$  étant  $\tilde{\nu}$  ou  $\tilde{j}$ ).

**a) Tri en histogrammes** La méthode de tri en histogrammes a été introduite par La Budde et Bernstein [118] puis développée par de nombreux auteurs durant la décennie suivante [119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127]. Elle consiste à placer les trajectoires de chaque état  $(\nu', j')$  dans des boites sans pondération. La largeur d'une boite pour un nombre quantique  $q$  correspond à la moitié de l'écart avec les deux états les plus proches  $q_{-1}$  et  $q_{+1}$  (voir la fig. 3.8) :

$$x_{\nu',j'}^{(\lambda)} = \sum_{i=1}^N x_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)} \Pi(\nu') \Pi(j') \quad (3.69)$$

$$N(\nu, j) = N^{(r,p1,p2)}(\nu, j) + N^{(d)}(\nu, j) \quad (3.70)$$

avec  $\Pi(y)$  la fonction porte<sup>3</sup>. L'avantage de cette procédure est que toutes les trajectoires ayant terminé la propagation sont comptées avec un poids égal. On n'a donc pas de perte

2. On a  $\delta(y - y_c) = \begin{cases} +1 & \text{si } y = y_c \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$

3. On a  $\Pi(y) = \begin{cases} +1 & \text{dans l'intervalle } [y - \frac{1}{2}; y + \frac{1}{2}] \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$

de statistique par rapport au nombre de trajectoires propagées initialement. Cependant les trajectoires étant à la limite de l'intervalle de la fonction porte ont le même poids que celles dont le pseudo-nombre quantique de rovibration est très proche du nombre quantique, ce qui peut induire une erreur dans l'attribution des états quantiques. Le problème majeur de ce tri concerne les trajectoires menant à un état vibrationnel ou rotationnel fondamental. D'après la règle d'attribution des états définie par les éq. (3.41) et (3.42) on peut dans certains cas avoir des diatomiques avec  $\tilde{\nu} = -0.5$  ou  $\tilde{j} = -0.5$  se voir attribuer les états  $\nu = 0$  ou  $j = 0$  respectivement. Ceci s'explique par le fait que l'énergie de point zéro (ZPE en anglais) étant absente lors de la propagation classique, on peut avoir des trajectoires qui ont une énergie inférieure à cette énergie minimale en fin de propagation impacter les observables. La manière la plus stricte de contourner ce problème serait de les supprimer de la statistique et de ne compter que les trajectoires ayant une énergie interne supérieure à la ZPE du potentiel effectif de la diatomique considérée [128], ce qui est parfois utilisé dans les études [129]. Mais cela implique de sacrifier une partie des trajectoires, et ne prend pas en compte la pondération des trajectoires qui occupent des états autres que le fondamental. Il existe une procédure moins stricte qui pondère les trajectoires en fonction de la valeur de leurs pseudo-nombres quantiques détaillée ci-après.

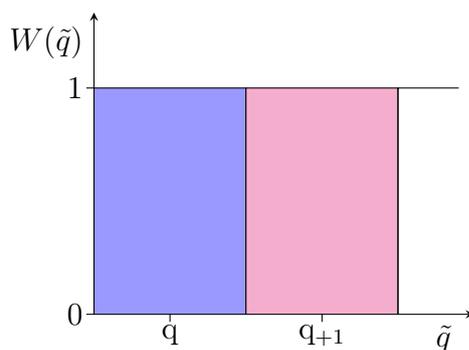


FIGURE 3.8 – Pondération en histogrammes des trajectoires en fonction du pseudo-nombre quantique ( $\tilde{q}$  étant  $\tilde{\nu}$  ou  $\tilde{j}$ ).

Cette procédure est cependant la plus couramment utilisée encore aujourd'hui [130, 131, 132] tant que la ZPE des réactifs est plus élevée en énergie que la ZPE des produits.

**b) Tri avec pondération gaussienne** Afin de prendre en compte en partie la violation de ZPE, plusieurs méthodes ont été développées. La plus utilisée de ces méthodes est la méthode par pondération gaussienne, développée par L. Bonnet et J.-C. Rayez [117, 133]. Différentes versions ont ensuite été développées [134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142].

Une pondération gaussienne est appliquée à chaque trajectoire. Le choix de la fonction gaussienne n'est pas obligatoire, toute fonction symétrique qui, en limite de largeur nulle, tend vers une distribution de Dirac peut être utilisée (voir la fig. 3.9). On définit alors le nombre (continu et non entier puisque pondéré) de trajectoires dans un canal par :

$$x_{\nu',j'}^{(\lambda)} = \sum_{i=1}^N x_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)} \Pi(\nu') \Pi(j') e^{-\frac{(\tilde{\nu}-\nu')^2(\tilde{j}-j')^2}{2\sigma^2}} \quad (3.71)$$

avec  $\sigma$  l'écart type. Cette pondération sur la rotation et la vibration nécessite d'augmenter grandement la statistique par rapport à la méthode de tri en histogramme. On peut cependant modifier cette pondération en considérant que l'écart entre deux état rotationnels est bien inférieur à l'écart entre deux états vibrationnels. Une pondération gaussienne sur la vibration seulement donne donc des résultats pratiquement identiques [138]. On pondère donc de cette façon :

$$x_{\nu',j'}^{(\lambda)} = \sum_{i=1}^N x_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)} \Pi(\nu') e^{-\frac{(\tilde{\nu}-\nu')^2}{2\sigma^2}} \Pi(j') \quad (3.72)$$

Pour le calcul du nombre de trajectoires dans chaque canal, il y a plusieurs pondérations à appliquer basées sur des raisonnements que je vais expliciter.

Contrairement à la méthode de tri en histogrammes, les trajectoires sont toutes pondérées. Il faut donc considérer la possibilité que certains canaux  $\lambda$  puissent, après pondération, ne plus avoir la même proportion relative aux autres canaux. Il est normal que cette proportion ne soit pas conservée si un canal comporte plus de trajectoires ne respectant pas la ZPE,  $z_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)}$ , que les autres, ces trajectoires n'étant pas physiques. Mais concernant la pondération des trajectoires ayant une énergie supérieure à la ZPE,  $y_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)}$ , cette justification n'est pas valable. En effet il existe une incertitude sur l'attribution de l'état rovibrationnel due à la quantification, mais il n'y a aucune incertitude quant à la classification des trajectoires dans chaque canal. Il faut donc une normalisation qui traite indépendamment les différents canaux, et qui traite différemment dans chaque canal les trajectoires selon qu'elles respectent ou non la ZPE.

En considérant une relation identique à l'éq. (3.72) pour  $y_{\nu',j'}^{(\lambda)}$  et  $z_{\nu',j'}^{(\lambda)}$  :

$$x_{\nu',j'}^{(\lambda)} = B^{(\lambda)} y_{\nu',j'}^{(\lambda)} + z_{\nu',j'}^{(\lambda)} \quad (3.73)$$

On définit la renormalisation pour un canal  $\lambda$  ( $r$ , ( $b$  ou  $c$ ) à l'aide du facteur  $B^{(\lambda)}$  et des nombres pondérés,  $\mathcal{N}_y^{(\lambda)}$ , et non pondérés,  $N_y^{(\lambda)}$ , de trajectoires respectant la ZPE dans un canal ( $\lambda$ ) :

$$\mathcal{N}_y^{(\lambda)} = \sum_{\nu',j'} \sum_{i=1}^N y_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)} \Pi(\nu') e^{-\frac{(\tilde{\nu}-\nu')^2}{2\sigma^2}} \Pi(j') \quad (3.74)$$

$$N_y^{(\lambda)} = \sum_{\nu',j'} \sum_{i=1}^N y_{\tilde{\nu},\tilde{j}}^{(i;\lambda)} \Pi(\nu') \Pi(j') \quad (3.75)$$

$$B^{(\lambda)} = \frac{N_y^{(\lambda)}}{\mathcal{N}_y^{(\lambda)}} \quad (3.76)$$

Cette normalisation serait suffisante s'il n'y avait pas dans la dynamique des trajectoires dissociatives. Ces trajectoires n'ont pas d'attribution d'état final, elles ont donc par définition un poids de 1. Afin de ne pas fausser le rapport entre les trajectoires dissociatives et les autres, il faut appliquer une seconde pondération sur les canaux  $\lambda$  :

$$x_{\nu',j'}^{(\lambda)} = C^{(\lambda)} \left( B^{(\lambda)} y_{\nu',j'}^{(\lambda)} + z_{\nu',j'}^{(\lambda)} \right) \quad (3.77)$$

Le facteur de normalisation  $C^{(\lambda)}$  s'exprime comme :

$$N^{(\lambda)} = \sum_{i=1}^N x_{\tilde{\nu}, \tilde{j}}^{(i; \lambda)} \Pi(\nu') \Pi(j') \quad (3.78)$$

$$C^{(\lambda)} = \frac{N^{(\lambda)}}{\sum_{\nu', j'} \left( B^{(\lambda)} y_{\nu', j'}^{(\lambda)} + z_{\nu', j'}^{(\lambda)} \right)} \quad (3.79)$$

On obtient *in fine* après renormalisation  $\sum_{\nu', j'} x_{\nu', j'}^{(\lambda)} = N^{(\lambda)}$  qui atteste une conservation de la statistique initiale. On a alors pour le calcul des probabilités :

$$x_{\nu', j'}^{(\lambda)} = C^{(\lambda)} \left( B^{(\lambda)} y_{\nu', j'}^{(\lambda)} + z_{\nu', j'}^{(\lambda)} \right) \quad (3.80)$$

$$N(\nu, j) = N^{(a, b, c)}(\nu, j) + N^{(d)}(\nu, j) \quad (3.81)$$

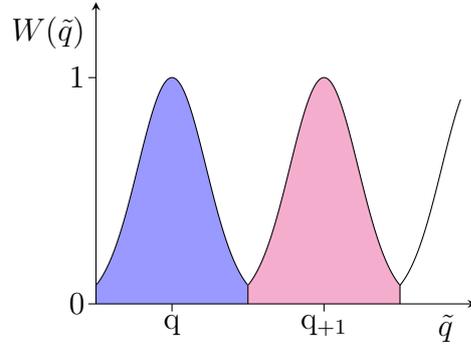


FIGURE 3.9 – Pondération gaussienne des trajectoires en fonction du pseudo-nombre quantique ( $\tilde{q}$  étant  $\tilde{\nu}$  ou  $\tilde{j}$ ).

### Section efficace

La section efficace est définie à partir de la probabilité de réaction donnée en éq. (3.59) pour une énergie donnée. Dans le cas de la résolution d'état-à-état on a :

$$\sigma_{\nu', j' \leftarrow \nu, j}^{(\lambda)}(E_c) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} P^{(\lambda)}(\nu, j \rightarrow \nu', j'; b, E_c) b db \quad (3.82)$$

on rappelle que  $b_{\max}$  est tel que pour  $b > b_{\max}$ ,  $P^{(\lambda)} = 0$ .

Si comme dans notre cas le paramètre d'impact est échantillonné initialement (voir section. 3.1.3), alors la probabilité de réaction est  $P^{(\lambda)}(\nu, j \rightarrow \nu', j'; E_c)$  et la section efficace est donnée par :

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu', j' \leftarrow \nu, j}^{(\lambda)}(E_c) &= 2\pi P^{(\lambda)}(\nu, j \rightarrow \nu', j'; E_c) \int_0^{b_{\max}} b db \\ &= \pi b_{\max}^2 P^{(\lambda)}(\nu, j \rightarrow \nu', j'; E_c) \end{aligned} \quad (3.83)$$

Ce qui correspond au produit de la section géométrique d'une cible de rayon  $b_{\max}$  par un facteur qui est la probabilité de réaction. Avec une probabilité de 1 on peut considérer cette cible comme pleine.

Le nombre  $N_t$  de trajectoires propagées étant fini, on a une valeur approchée de la probabilité de réaction et donc de la section efficace. L'écart-type associé à la méthode Monte-Carlo dépend du nombre de trajectoires propagées et comptant dans la statistique (on note  $s(y)$  l'écart-type associé à  $y$ ) :

$$s(\sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda)}; E_c) = \sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda)}(E_c) \sqrt{\frac{N(\nu, j; E_c) - N^{(\lambda)}(\nu, j; E_c)}{N(\nu, j; E_c)N^{(\lambda)}(\nu, j; E_c)}} \quad (3.84)$$

Pour obtenir la section efficace totale pour un état initial  $(\nu, j)$  donné à partir des sections efficaces d'état-à-état, on somme sur les états finaux :

$$\sigma_{\nu,j}^{(\lambda)}(E_c) = \sum_{\nu',j'} \sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\lambda)}(E_c) \quad (3.85)$$

De manière équivalente on peut obtenir la section efficace de dissociation et son écart-type :

$$\sigma_{\nu,j}^{(d)}(E_c) = \pi b_{\max}^2 P^{(d)}(\nu, j; E_c) \quad (3.86)$$

$$s(\sigma_{\nu,j}^{(d)}; E_c) = \sigma_{\nu,j}^{(d)}(E_c) \sqrt{\frac{N(\nu, j; E_c) - N^{(d)}(\nu, j; E_c)}{N(\nu, j; E_c)N^{(d)}(\nu, j; E_c)}} \quad (3.87)$$

Les expressions de la constante de vitesse d'état initial spécifique et résolu d'état-à-état sont données en section 2.1.3.

### 3.1.6 Présentation du code QCTrate

Le code `QCTrate` a été développé afin de simuler par méthode QCT des collisions atome-diatome en trois dimensions [143, 144, 145, 146]. Il est en écrit en Fortran90 et se compose de différents modules séparant entre autres l'échantillonnage, la quantification des réactifs et produits, la propagation et l'analyse des produits.

#### Structure du code

La fig. 3.10 reprend les principales étapes du code, et les algorithmes utilisés pour les différentes étapes sont présentés en annexes C, D et E.

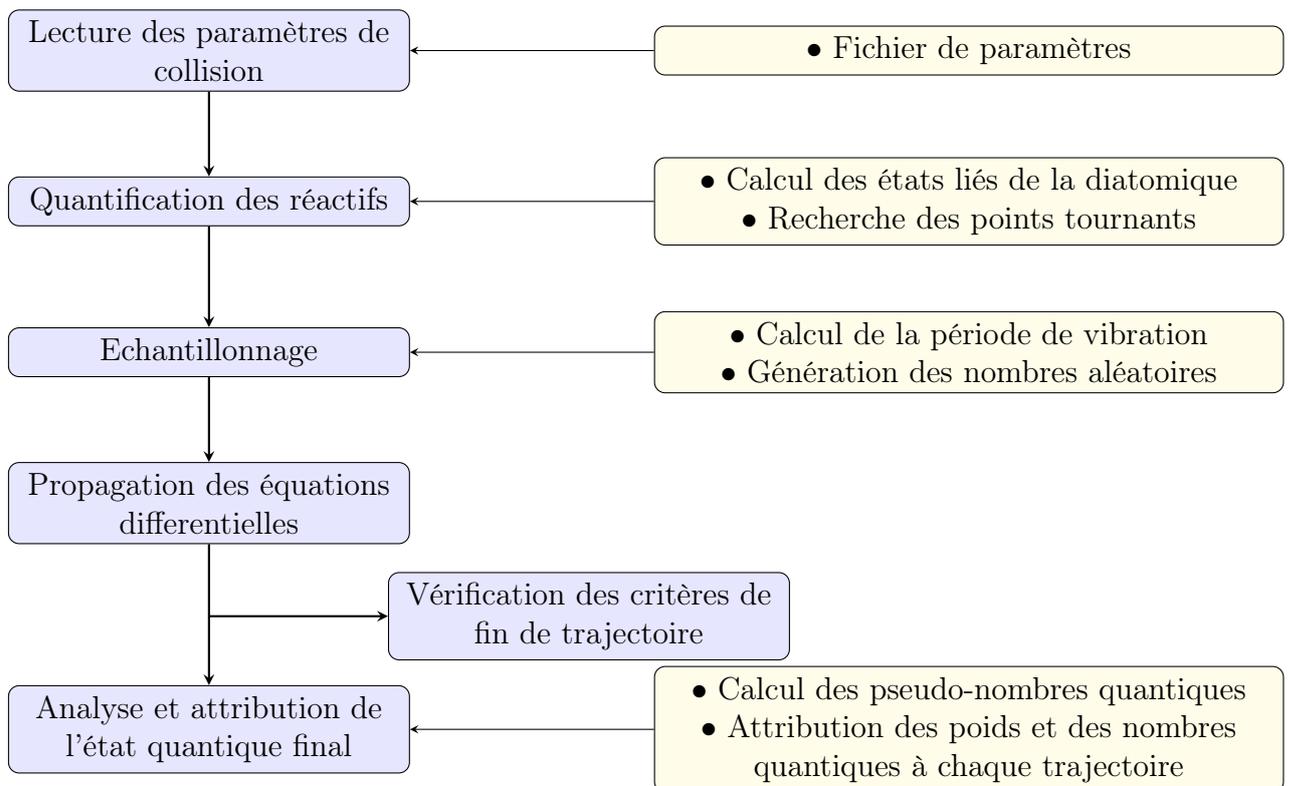


FIGURE 3.10 – Structure schématique du code `QCTrate`.

**a) Calcul des états liés des trois diatomiques possibles** L'approximation la plus sévère consiste à considérer un potentiel harmonique :

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2r^2 \quad (3.88)$$

$r$  étant la distance inter-atomique, les énergies propres du potentiel,  $E_\nu$ ,  $\nu$  correspondant au nombre quantique de vibration de la diatomique, étant connus analytiquement :

$$E_\nu = \hbar\omega(\nu + 1/2) \quad (3.89)$$

Il existe une solution analytique pour les états propres d'un potentiel anharmonique, celle d'un potentiel de Morse :

$$V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 + V(r_e) \quad (3.90)$$

$r_e$  est la distance à l'équilibre,  $D_e$  est la profondeur du puit et  $a$  une largeur caractéristique du potentiel. Les énergies vibrationnelles sont obtenues par la formule :

$$E_\nu = \hbar \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{m}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{4D_e} \left[ \hbar \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{m}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad (3.91)$$

Cette solution anharmonique est utilisée parfois pour calculer les états propres de diatomiques, et l'approximation est correcte tant que les énergies sont basses. En effet le fond de puits de potentiels de diatomiques peut être approximé ainsi, mais il s'éloigne d'un potentiel de Morse quand l'énergie augmente. Le code étant ici destiné à produire des constantes de vitesse pour un grand nombre d'énergies internes, cette méthode n'était pas envisageable. De plus, les PES utilisées sont calculées en des points de grille, une méthode particulièrement adaptée est la méthode *Fourier Grid Hamiltonian* (FGH) décrite en annexe C. Celle-ci discrétise le potentiel sur une grille dans l'espace de Fourier afin d'obtenir une matrice numériquement diagonalisable. Cette dernière est donc diagonalisée afin d'obtenir vecteurs et valeurs propres. C'est le potentiel effectif qui est diagonalisé, de manière à obtenir les états rovibrationnels du potentiel.

**b) Recherche des points tournants** En premier lieu c'est la méthode de Brent qui est utilisée permettant de trouver le minimum d'un potentiel effectif en combinant la méthode de dichotomie, la méthode de la sécante et l'interpolation quadratique inverse. Ensuite à partir de ce minimum, la distance inter-atomique  $r$  est diminuée de  $h$  pour chercher le point tournant gauche  $r_-$ . Si les conditions :

$$\begin{aligned} V_{\text{diat}}(r) - \epsilon_{\nu,j} &< 0 \\ V_{\text{diat}}(r-h) - \epsilon_{\nu,j} &> 0 \end{aligned} \quad (3.92)$$

sont respectées, alors on connaît un intervalle contenant le point tournant  $r-h < r_- < r$ . De même pour chercher le point tournant droit on incrémente  $r$  de  $h$  et on cherche :

$$\begin{aligned} V_{\text{diat}}(r) - \epsilon_{\nu,j} &< 0 \\ V_{\text{diat}}(r+h) - \epsilon_{\nu,j} &> 0 \end{aligned} \quad (3.93)$$

signifiant que le point tournant est dans l'intervalle  $r < r_- < r+h$ . La précision est définie par choix du pas d'incrément  $h$ .

**c) Calcul de la période de vibration** Une quadrature de Gauss est utilisée pour calculer l'intégrale de l'action et le schéma de la quadrature est présenté en annexe D. Pour rappel la période de vibration  $\tau_{\text{vib}}$  est obtenue en intégrant l'expression :

$$\tau_{\text{vib}} = \frac{\partial S}{\partial E_c} = \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{\frac{\mu_{\text{diat}}}{2E_c^d(a)}} dr. \quad (3.94)$$

avec l'énergie de collision  $E_c$ , les points tournant  $r_-$  et  $r_+$  et la masse réduite de la diatomique  $\mu_{\text{diat}}$ .

**d) Propagation des équations du mouvement** Afin de propager les ODE, un propagateur numérique est utilisé, ici c'est l'algorithme de Cash-Karp Runge Kutta d'ordre 5 à pas de temps adaptatif (l'ordre est en réalité d'ordre 4 et l'ordre 5 est utilisé pour fixer l'erreur relative maximale du pas) développé en annexe E.

A chaque pas de temps un test sur les distances est effectué (correspondant aux conditions exposées en section 3.1.4) indépendamment pour chaque trajectoire, stoppant sa propagation si elle répond aux critères d'arrêt. L'identification des canaux est alors faite ainsi que le changement de variable si nécessaire pour passer des coordonnées de Jacobi réactifs aux coordonnées de Jacobi produits (voir éq. (3.17) et (3.18)).

**e) Obtention des pseudo-nombres quantiques** Pour la rotation,  $\tilde{j}$  est obtenu par l'éq. (3.32). Le pseudo-nombre quantique de vibration  $\tilde{\nu}$  est obtenu à partir de l'action, utilisant une quadrature de Gauss, en annexe D, afin de calculer l'intégrale :

$$\tilde{\nu} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{2\mu_{\text{diat}}(\varepsilon_{\text{int}} - V_{\text{eff}}(r))} dr \quad (3.95)$$

avec le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  et l'énergie interne (continue) de la diatomique  $\varepsilon_{\text{int}}$ .

En fonction de la méthode de tri sélectionnée les trajectoires ont ensuite un nombre quantique de rovibration et un poids propre.

## Paramètres d'entrée principaux du code QCTrate

TABLE 3.1 – Fichier des paramètres d'entrée pour QCTrate.

Entiers	
ivib0	$\nu$ initial
jrot0	$j$ initial
jtot0	$J$ initial
op_species	loi de conservation ortho-para (collisions inélastiques) : <ul style="list-style-type: none"> <li>• pas de conservation</li> <li>• conservation</li> </ul>
ntraj0	# trajectoires
nfhg	# points pour la méthode FGH (annexe C)
nquad	# points pour le calcul de $\tau_{\text{vib}}$ par quadrature de Gauss (annexe D)
Réels	
t_end0	temps maximal de propagation
tstep_init	taille du pas de temps initial
tstep_min	taille minimale du pas de temps
tstep_max	taille maximale du pas de temps
eps_ode	précision pour la propagation des EDO
h_finite_diff	pas pour la méthode des différences finies (pour dérivées)
tol_brent	précision pour la recherche de minimum, méthode de Brent
en_init	énergie totale initiale
bmin	paramètre d'impact minimal
bmax	paramètre d'impact maximal
diat_rmin	$r_{\min}^{(\lambda)}$ pour la recherche des points tournants
diat_rmax	$r_{\max}^{(\lambda)}$ pour la recherche des points tournants
fwhm	largeur à mi-hauteur de la gaussienne pour méthode de tri
zma	$m_A$
zmb	$m_B$
zmc	$m_C$
rho_A_BC	$R^{(a)}$ initial
rho_diss	$r_{\min}^{(\lambda)}$ pour considérer dissociation
rho_capture	$r_{\max}^{(\lambda)}$ pour considérer formation du complexe intermédiaire
Drapeaux	
f_backint	mode de propagation : <ul style="list-style-type: none"> <li>• propagation normale</li> <li>• propagation inversée (test)</li> </ul>
f_conv_energy	unités de l'énergie : <ul style="list-style-type: none"> <li>• unités atomique d'énergie</li> <li>• <math>\text{cm}^{-1}</math></li> <li>• eV</li> <li>• K</li> </ul>

TABLE 3.2 – Fichier des paramètres d'entrée pour QCTrate (suite).

f_conv_mass	unités de masse : <ul style="list-style-type: none"> <li>• unités atomiques de masse (<i>i.e.</i> masse de l'électron)</li> <li>• unités atomiques de masse unifiées (<i>i.e.</i> <math>m(^{12}\text{C})/12</math>)</li> </ul>
f_conv_time	unité de temps : <ul style="list-style-type: none"> <li>• unité atomique de temps</li> <li>• femtosecondes</li> </ul>
f_ode	mode d'intégration EDO : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Euler</li> <li>• Runge-Kutta, 4ème ordre, pas de temps fixe</li> <li>• Runge-Kutta, 5ème ordre, pas de temps adaptatif</li> </ul>
f_plot	sortie en fin de propagation : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Trajectoires – pas-à-pas</li> <li>• Trajectoires – Attributs finaux (court)</li> <li>• Trajectoires – Attributs finaux (complet)</li> <li>• Probabilités – Total</li> <li>• Probabilités / Sections efficaces – état-à-état – fragment AB/AC</li> <li>• Probabilités / Sections efficaces – état-à-état – inélastique</li> <li>• Probabilités / Sections efficaces – Total – fragment AB/AC</li> <li>• Probabilités / Sections efficaces – Total – inélastiques</li> <li>• Probabilités / Sections efficaces – état-à-état – réactives + inélastiques</li> <li>• Probabilités / Sections efficaces – état-à-état – fragment AB</li> <li>• Probabilités / Sections efficaces – état-à-état – fragment AC</li> </ul>
f_pot	PES à utiliser : <ul style="list-style-type: none"> <li>• LEPS pour <math>\text{H}_3</math>, Sato, JCP 23, 592 (1955), Weston, JCP 31, 892 (1959)</li> <li>• LSTH pour <math>\text{H}_3</math>, Liu, J. Chem. Phys., Vol. 58, 1925(1973) ; Liu et al., J. Chem. Phys., Vol. 68, 2457(1978) ; Truhlar et al., J. Chem. Phys. 71, 1514(E) (1979)</li> <li>• BKMP2 pour <math>\text{H}_3</math>, Boothroyd et al., J Chem Phys 104, 7139 (1996)</li> <li>• CCI pour <math>\text{H}_3</math>, Mielke et al., J. Chem. Phys., 116, 4142 (2002)</li> <li>• <math>\text{H}_3^+</math>, Vellilla et al., J. Chem. Phys. 129, 084307 (2008)</li> <li>• <math>\text{H}_3^+</math>, Aguado et al., J. Chem. Phys., 112, 1240 (2000)</li> <li>• <math>\text{SH}_2^+</math>, Zanchet et al., The Astronomical Journal, 146 :125 (7pp) (2013)</li> <li>• <math>\text{ArH}_2^+</math>, Hu et al., J. Chem. Phys. 138, 174305 (2013)</li> <li>• <math>\text{HeH}_2^+</math>, Ramachandran et al., Chem. Phys. Lett., 469, 26-30 (2009)</li> </ul>
f_sampl	méthode d'échantillonnage : <ul style="list-style-type: none"> <li>• trajectoire unique (<i>i.e.</i> pas d'échantillonnage)</li> <li>• état quantique <math>(\nu, j)</math> fixé</li> <li>• état quantique <math>(\nu, j)</math> et moment angulaire total <math>J</math> fixés</li> <li>• température fixée, distribution de Maxwell-Boltzmann pour <math>(\nu, j)</math>, distribution de Maxwell pour impulsion</li> </ul>
f_binn	méthode de tri : <ul style="list-style-type: none"> <li>• tri en histogrammes</li> <li>• tri avec pondération gaussienne</li> </ul>

### Tests de référence

Afin de tester la validité du code `QCTrate` développé, une série de calculs a été réalisée et comparée avec des résultats de référence. Les comparaisons sont présentées dans cette section.

Les tab. 3.3, 3.4 et 3.5 présentent les comparaisons sur la PES LSTH, pour le système  $H + H_2$ . La tab. 3.3 compare les sections efficaces intégrées sur les états finaux. On remarque un bon accord général mais des différences notamment à basse énergie collisionnelle. Ces différences sont expliquées par l'ancienneté des données de référence (propagateur moins performant, statistique moins élevée, contrôle de l'erreur relative sur l'énergie dans le code `QCTrate` à  $10^{-7}$ , bien inférieure aux calculs précédents). Les tab. 3.4 et 3.5 comparent les constantes de vitesse d'état-à-état, les données de référence étant les valeurs situées au dessus et les données obtenues par `QCTrate` sont en dessous. L'accord est ici bon (la grande majorité des données diffère de moins d'un facteur 1.5) sauf lorsque les constantes sont faibles, ceci vient du fait que les calculs effectués par M.E. Mandy et P.G. Martin ont été prolongés jusqu'à 150 900 K (13 eV) d'énergie relative alors que les calculs sur `QCTrate` ont été stoppés à 7000 K pour produire les constantes de vitesse à 1000 K. Dans le calcul de la constante de vitesse les valeurs de sections efficaces au-delà de 7000 K peuvent induire une augmentation des constantes de vitesse faible mais visible quand les constantes de vitesse sont elles-mêmes faibles.

$E_c$ (eV)	$\sigma$ (bohr <sup>2</sup> )					
	$j = 0$		$j = 1$		$j = 2$	
	réf.	QCTrate	réf.	QCTrate	réf.	QCTrate
<b>H + H<sub>2</sub> (<math>\nu = 0, j</math>)</b>						
0.31	0.008±0.004	0.046±0.008	0	0.039±0.009	0	0.006±0.003
0.36	0.21±0.02	0.29±0.02	0.15±0.02	0.32±0.02	0.04±0.01	0.24±0.02
0.428	0.71±0.04	0.87±0.04	0.66±0.05	0.90±0.04	0.80±0.05	0.81±0.04
0.48	1.29±0.05	1.34±0.05	1.19±0.05	1.35±0.05	1.21±0.05	1.31±0.05
0.65	2.44±0.05	2.71±0.07	2.60±0.06	2.77±0.07	2.64±0.06	2.85±0.07
<b>H + H<sub>2</sub> (<math>\nu = 1, j</math>)</b>						
0.13	0.001±0.001	0.031±0.009	0	0	0	0
0.20	1.19±0.08	1.31±0.06	1.01±0.14	1.05±0.04	0.41±0.04	0.70±0.04
0.30	3.28±0.12	3.52±0.09	2.91±0.24	3.21±0.09	2.82±0.21	2.74±0.07
0.48	5.64±0.15	5.93±0.12	5.23±0.17	5.83±0.11	5.52±0.31	5.51±0.09
0.65	6.31±0.39	7.03±0.12	6.15±0.23	7.09±0.12	6.15±0.22	7.18±0.12

TABLE 3.3 – Comparaison des sections efficaces avec les données de H.R. Mayne et J.P. Toennies [147] sur la PES LSTH pour le système  $H - H_2$  [105, 148].

Sur la même PES, le système  $H - D_2$  a été étudié de manière à comparer les sections efficaces et la constante de vitesse avec celles présentées par Aoiz et al. [150]. La tab. 3.6 reporte les sections efficaces de ce travail ainsi que celle de la tab. 1 de [150] pour  $H + D_2(\nu = 0, j) \rightarrow HD + H$ . La fig. 3.11 présente les constantes de vitesse pour  $H + D_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow HD + H$  de 200 K à 1500 K. On note un excellent accord, les différences entre les sections efficaces sont comprises dans les erreurs statistiques (sauf

État initial	$k_{(\nu,j)\rightarrow(\nu',j')} (1000 \text{ K}) (\text{cm}^3.\text{s}^{-1})$ , avec les puissance de 10 entre parenthèses							
	État final							
	(0,0)	(0,1)	(0,2)	(0,3)	(0,4)	(0,5)	(0,6)	(0,7)
(0,0)	1.1(-13)	6.4(-13)	1.7(-13)	4.7(-13)	5.7(-14)	1.2(-13)	1.4(-14)	1.7(-14)
	1.4(-13)	3.0(-13)	2.5(-13)	1.5(-13)	8.0(-14)	3.1(-14)	6.2(-15)	2.1(-16)
(0,1)	8.5(-14)	6.2(-13)	1.9(-13)	3.5(-13)	6.8(-14)	1.1(-13)	1.4(-14)	1.9(-14)
	1.0(-13)	3.6(-13)	2.8(-13)	1.6(-13)	8.3(-14)	3.4(-14)	7.5(-15)	4.6(-16)
(0,2)	5.7(-14)	4.7(-13)	1.9(-13)	3.9(-13)	7.7(-14)	1.3(-13)	1.7(-14)	2.3(-14)
	7.0(-14)	2.4(-13)	3.0(-13)	1.8(-13)	9.3(-14)	4.0(-14)	1.1(-14)	1.1(-15)
(0,3)	6.2(-14)	3.5(-13)	1.5(-13)	4.4(-13)	9.3(-14)	1.7(-13)	2.3(-14)	2.8(-14)
	5.3(-14)	1.8(-13)	2.3(-13)	2.1(-13)	1.2(-13)	5.9(-14)	2.0(-14)	3.2(-15)
(0,4)	3.4(-14)	3.1(-13)	1.4(-13)	4.2(-13)	1.2(-13)	2.1(-13)	3.5(-14)	4.4(-14)
	4.6(-14)	1.5(-13)	2.0(-13)	2.1(-13)	1.5(-13)	8.6(-14)	3.8(-14)	9.7(-15)
(0,5)	4.6(-14)	3.2(-13)	1.4(-13)	4.7(-13)	1.3(-13)	2.9(-13)	5.4(-14)	8.0(-14)
	4.1(-14)	1.5(-13)	1.9(-13)	2.1(-13)	1.8(-13)	1.2(-13)	6.0(-14)	2.4(-14)
(0,6)	3.5(-14)	2.6(-13)	1.3(-13)	4.4(-13)	1.5(-13)	3.6(-13)	9.0(-14)	1.3(-13)
	1.0(-14)	1.4(-13)	2.0(-13)	2.2(-13)	2.2(-13)	1.6(-13)	9.8(-14)	4.4(-14)
(0,7)	3.8(-14)	3.2(-13)	1.5(-13)	4.7(-13)	1.6(-13)	4.7(-13)	1.1(-13)	2.2(-13)
	3.9(-14)	1.4(-13)	2.2(-13)	2.6(-13)	2.6(-13)	2.2(-13)	1.5(-13)	8.3(-14)
(0,8)	2.6(-14)	2.6(-13)	1.4(-13)	5.1(-13)	2.0(-13)	5.2(-13)	1.5(-13)	3.2(-13)
	3.4(-14)	1.3(-13)	2.1(-13)	2.7(-13)	3.0(-13)	2.8(-13)	2.2(-13)	1.4(-13)
(0,9)	3.0(-14)	2.4(-13)	1.3(-13)	5.3(-13)	2.0(-13)	6.7(-13)	1.8(-13)	5.1(-13)
	2.2(-14)	1.0(-13)	1.8(-13)	2.7(-13)	3.3(-13)	3.4(-13)	3.0(-13)	2.3(-13)
(1,0)	2.9(-13)	1.9(-12)	6.9(-13)	2.0(-12)	5.7(-13)	1.2(-12)	2.4(-13)	3.8(-13)
	5.0(-13)	1.2(-12)	1.5(-12)	1.4(-12)	1.1(-12)	7.0(-13)	4.0(-13)	1.9(-13)
(1,1)	2.0(-13)	1.6(-12)	7.3(-13)	2.2(-12)	5.3(-13)	1.1(-12)	2.1(-13)	3.9(-13)
	2.3(-13)	1.0(-12)	1.5(-12)	1.4(-12)	9.7(-13)	6.2(-13)	3.5(-13)	1.7(-13)
(1,2)	8.7(-14)	9.7(-13)	5.3(-13)	1.6(-12)	4.7(-13)	9.9(-13)	2.2(-13)	3.5(-13)
	1.5(-13)	6.5(-13)	9.5(-13)	1.1(-12)	8.6(-13)	5.2(-13)	2.9(-13)	1.6(-13)
(1,3)	8.2(-14)	7.3(-13)	3.4(-13)	1.1(-12)	3.4(-13)	7.6(-13)	1.6(-13)	3.4(-13)
	1.2(-13)	4.7(-13)	6.5(-13)	7.0(-13)	6.5(-13)	4.6(-13)	2.7(-13)	1.7(-13)
(1,4)	6.1(-14)	5.2(-13)	2.7(-13)	8.6(-13)	2.6(-13)	6.1(-13)	1.5(-13)	3.8(-13)
	1.1(-13)	3.5(-13)	4.8(-13)	5.0(-13)	4.6(-13)	3.8(-13)	2.7(-13)	2.1(-13)
(1,5)	3.7(-14)	3.9(-13)	1.8(-13)	6.5(-13)	2.2(-13)	5.6(-13)	1.5(-13)	3.7(-13)
	8.3(-14)	2.6(-13)	3.6(-13)	4.0(-13)	4.0(-13)	3.3(-13)	2.5(-13)	2.2(-13)

TABLE 3.4 – Comparaison des constantes de vitesse produites par le code `QCTrate` (valeurs situées en dessous) avec les données de M.E. Mandy et P.G. Martin [149] (valeurs situées au-dessus) sur la PES LSTH pour le système H – H<sub>2</sub>.

État initial	$k_{(\nu,j)\rightarrow(\nu',j')} (1000 \text{ K}) (\text{cm}^3.\text{s}^{-1})$ , avec les puissance de 10 entre parenthèses							
	État final							
	(0,8)	(0,9)	(1,0)	(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(1,5)
(0,0)	1.3(-15)	1.3(-15)	7.1(-16)	3.8(-15)	6.7(-16)	1.7(-15)	2.8(-16)	2.9(-16)
	0	0	1.3(-15)	1.7(-15)	3.7(-16)	0	0	0
(0,1)	1.7(-15)	1.4(-15)	6.2(-16)	4.0(-15)	9.9(-16)	1.9(-15)	3.1(-16)	3.9(-16)
	0	0	9.7(-16)	2.1(-15)	4.9(-16)	1.8(-17)	0	0
(0,2)	2.3(-15)	1.8(-15)	5.7(-16)	4.6(-15)	1.4(-15)	2.2(-15)	4.1(-16)	4.7(-16)
	0	0	6.6(-16)	2.2(-15)	1.0(-15)	9.5(-17)	3.7(-18)	0
(0,3)	3.3(-15)	2.9(-15)	6.6(-16)	5.4(-15)	1.6(-15)	2.9(-15)	5.2(-16)	6.6(-16)
	4.0(-17)	0	5.4(-16)	1.6(-15)	1.2(-15)	3.0(-16)	4.4(-17)	0
(0,4)	5.9(-15)	5.0(-15)	8.6(-16)	6.0(-15)	2.2(-15)	4.0(-15)	7.1(-16)	1.0(-15)
	8.1(-16)	4.4(-18)	8.9(-16)	1.9(-15)	1.6(-15)	6.0(-16)	1.8(-16)	1.3(-17)
(0,5)	9.7(-15)	1.1(-14)	1.1(-15)	7.5(-15)	2.8(-15)	5.6(-15)	1.0(-15)	1.6(-15)
	4.4(-15)	1.4(-16)	1.0(-15)	3.1(-15)	2.5(-15)	2.0(-15)	5.9(-16)	2.2(-16)
(0,6)	1.8(-14)	1.9(-14)	1.5(-15)	9.9(-15)	4.3(-15)	8.2(-15)	1.7(-15)	2.8(-15)
	1.4(-14)	1.9(-15)	1.6(-15)	5.4(-15)	4.9(-15)	5.0(-15)	4.3(-15)	9.6(-16)
(0,7)	3.4(-14)	4.8(-14)	2.1(-15)	1.6(-14)	5.9(-15)	1.5(-14)	3.8(-15)	6.3(-15)
	3.5(-14)	8.9(-15)	4.1(-15)	1.2(-14)	1.3(-14)	1.1(-14)	9.6(-15)	6.4(-15)
(0,8)	6.7(-14)	9.5(-14)	4.1(-15)	3.1(-14)	1.1(-14)	3.4(-14)	8.8(-15)	1.7(-14)
	7.5(-14)	3.0(-14)	9.0(-15)	3.0(-14)	3.5(-14)	3.2(-14)	2.5(-14)	1.8(-14)
(0,9)	1.1(-13)	2.0(-13)	9.6(-15)	6.9(-14)	4.4(-14)	1.0(-13)	1.7(-14)	6.0(-14)
	1.4(-13)	7.3(-14)	2.1(-14)	7.3(-14)	9.3(-14)	8.5(-14)	6.4(-14)	4.8(-14)
(1,0)	8.2(-14)	1.6(-13)	8.3(-13)	4.3(-12)	8.2(-13)	1.6(-12)	2.7(-13)	4.0(-13)
	7.5(-14)	1.5(-14)	1.5(-12)	3.1(-12)	2.5(-12)	1.8(-12)	1.2(-12)	7.1(-13)
(1,1)	8.0(-14)	1.5(-13)	5.6(-13)	3.9(-12)	9.1(-13)	1.7(-12)	2.8(-13)	4.4(-13)
	7.7(-14)	2.0(-14)	8.4(-13)	2.9(-12)	2.5(-12)	1.8(-12)	1.2(-12)	7.0(-13)
(1,2)	7.0(-14)	2.4(-13)	2.7(-13)	2.3(-12)	1.1(-12)	2.1(-12)	3.9(-13)	5.4(-13)
	8.1(-14)	3.1(-14)	4.6(-13)	1.7(-12)	2.3(-12)	1.8(-12)	1.2(-12)	7.2(-13)
(1,3)	8.4(-14)	2.1(-13)	2.0(-13)	1.7(-12)	8.0(-13)	2.5(-12)	4.6(-13)	7.0(-13)
	9.8(-14)	4.5(-14)	3.0(-13)	1.1(-12)	1.6(-12)	1.7(-12)	1.3(-12)	8.4(-13)
(1,4)	9.6(-14)	1.6(-13)	1.5(-13)	1.2(-12)	6.7(-13)	2.0(-12)	6.8(-13)	1.1(-12)
	1.3(-13)	7.2(-14)	2.3(-13)	8.5(-13)	1.2(-12)	1.4(-12)	1.3(-12)	9.3(-13)
(1,5)	1.1(-13)	3.3(-13)	1.3(-13)	1.1(-12)	5.4(-13)	1.8(-12)	6.3(-13)	1.6(-12)
	1.8(-13)	1.2(-13)	1.9(-13)	7.2(-13)	1.1(-12)	1.2(-12)	1.2(-12)	10.0(-13)

TABLE 3.5 – Comparaison des constantes de vitesse produites par le code `QCTrate` (valeurs situées en dessous) avec les données de M.E. Mandy et P.G. Martin [149] (valeurs situées au-dessus) sur la PES LSTH pour le système H – H<sub>2</sub>.

pour  $E_c = 1.3$  eV).

$E_c$ (eV)	$j$	$\sigma$ ( $\text{\AA}^2$ )	
		réf.	QCTrate
0.54636	0	$0.257 \pm 0.011$	$0.267 \pm 0.002$
0.55000	0	$0.261 \pm 0.011$	$0.272 \pm 0.002$
0.53994	1	$0.267 \pm 0.011$	$0.265 \pm 0.002$
0.52515	2	$0.249 \pm 0.012$	$0.250 \pm 0.002$
1.30000	0	$1.077 \pm 0.013$	$1.038 \pm 0.007$

TABLE 3.6 – Comparaison des sections efficaces avec les données de Aoiz et al. [150] sur la PES LSTH pour la collision réactive  $\text{H} + \text{D}_2(\nu = 0, j) \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ .

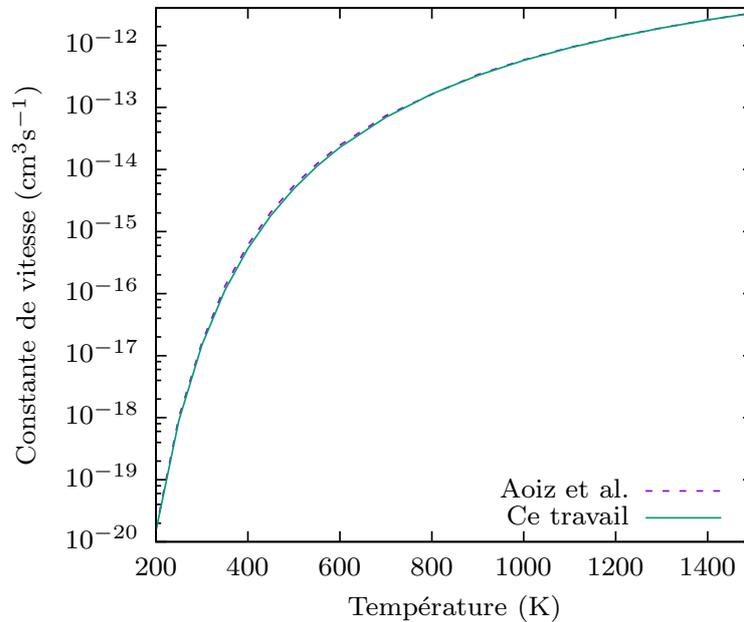


FIGURE 3.11 – Comparaison de la constante de vitesse obtenue dans ce travail avec celle de Aoiz et al. [150] sur la gamme de température 200 – 1500 K sur la PES LSTH pour la collision réactive  $\text{H} + \text{D}_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ .

Un calcul comparatif a aussi été fait sur la PES BKMP2 pour le système  $\text{H} - \text{D}_2$  en fig. 3.12. Il porte cette fois sur le canal inélastique, plus particulièrement la distribution rovibrationnelle des états finaux, en comparaison avec un calcul de Jambrina et al. présenté en fig. 1 de leur publication [151]. Il y a un excellent accord qui confirme la manière d'attribuer les états quantiques à partir des pseudo-nombres quantiques.

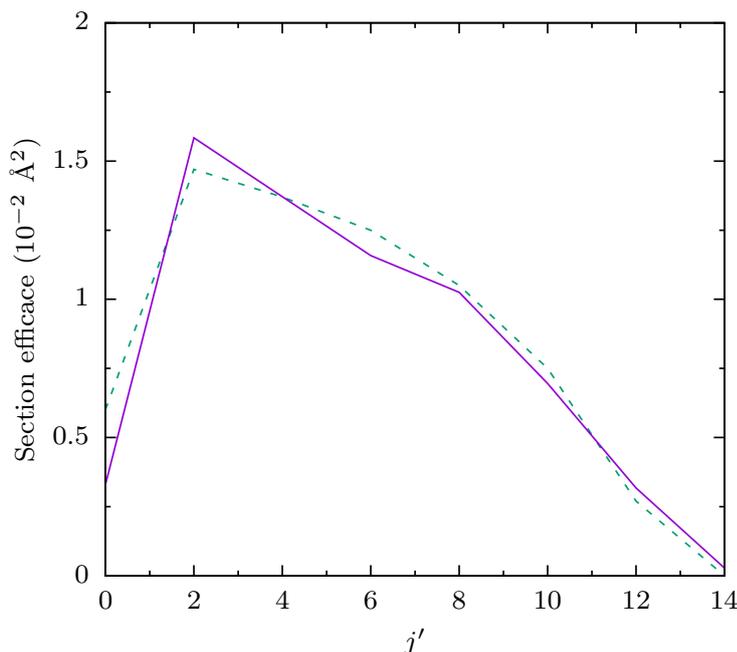


FIGURE 3.12 – Section efficace résolue rotationnellement pour la collision inélastique  $\text{H} + \text{D}_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{H} + \text{D}_2(\nu' = 3, j')$  à 1.72 eV (trait continu violet) par comparaison avec les points de Jambrina et al. [151] (trait pointillé vert) sur la PES BKMP2.

## 3.2 Approche dérivée des intégrales de chemin

Nous avons présenté dans les chapitres précédents une méthode quasi-classique (QCT) et des méthodes purement quantiques (close-coupling, statistique et MCTDH) pour traiter le mouvement des noyaux sur la PES. Ce sont donc des méthodes assez opposées qui permettent, d'un côté, d'obtenir efficacement une grande quantité de données de manière approximative et sans effet quantique, et de l'autre, d'obtenir des résultats très précis incluant les effets quantiques dynamiques mais généralement de manière longue et coûteuse. Il existe des méthodes permettant de reproduire des effets quantiques nucléaires dans le cadre d'un formalisme Hamiltonien (donc sans fonction d'onde). Certaines de ces méthodes sont basées sur l'isomorphisme des fonctions de partition quantiques et classiques et sur le formalisme des intégrales de chemin de Feynman dans le but de calculer des constantes de vitesse de systèmes à l'équilibre (donc de constantes de vitesse thermalisées). La méthode *Ring Polymer Molecular Dynamics* (RPMD) présentée ici a été développée par I. R. Craig et D. E. Manolopoulos [152, 153, 154] ainsi que R. Collepardo-Guevarra et Y. V. Suleimanov [155, 156] pour traiter des collisions bimoléculaires. Cette méthode a par ailleurs aussi été utilisée pour étudier la cinétique de diffusion de molécules notamment par T. F. Miller et D. E. Manolopoulos [157, 158] et T. E. Markland et al. [159, 160] et des développements ont été réalisés pour faire de la spectroscopie de grosses molécules notamment par F. Calvo et al. [161, 162].

### 3.2.1 Fonction de corrélation quantique

#### Physique statistique

On se place dans le cadre de la physique statistique. L'ensemble considéré est l'ensemble canonique, caractérisé par un volume  $V$ , un nombre de particules  $N$  et une température fixe  $T$ . La température est gardée constante par des échanges possibles avec un bain thermalisé à la température désirée. Pour comparaison l'ensemble microcanonique est défini par des systèmes isolés identiques caractérisés par une énergie, un volume et un nombre de particule constants. L'ensemble grand canonique englobe les systèmes à l'équilibre et pouvant échanger de l'énergie et de la matière avec un bain thermalisé et ayant un potentiel chimique.

A l'équilibre, on considère un ensemble statistique, les propriétés de l'ensemble sont obtenues en calculant sa fonction de partition  $\mathcal{Q}$ . Pour l'ensemble canonique celle-ci s'exprime comme [163] :

$$\mathcal{Q}(T, V, N) = \sum_j e^{-\beta E_j(V, N)} \quad ; \quad \beta = (k_B T)^{-1} \quad (3.96)$$

Pour un système macroscopique le spectre d'énergie est continu et la fonction de partition est définie par la transformée de Laplace de la fonction de densité d'états  $\rho_E(E, V, N)$  :

$$\mathcal{Q}(T, V, N) = \int_0^\infty dE \rho_E(E, V, N) e^{-\beta E(V, N)} \quad (3.97)$$

$$\rho_E(E, V, N) = \sum_j \delta(E - E_j(V, N)) \quad (3.98)$$

La probabilité  $P_j$  que le système soit dans un état  $j$  d'énergie  $E_j$  est définie par :

$$P_j = e^{-\beta E_j} / \mathcal{Q} \quad (3.99)$$

L'énergie moyenne du système peut-être obtenue ainsi :

$$E = \sum_j E_j P_j = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial T} \right)_{V, N} = - \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right)_{V, N} \quad (3.100)$$

Bien que le système soit considéré ici à l'équilibre, il est possible d'obtenir des informations dynamiques sur celui-ci. On peut par exemple s'intéresser à la fonction de corrélation temporelle  $C_{AB}(t_1, t_2)$  entre une variable  $A(t_1)$  à un instant  $t_1$  donné et une variable  $B(t_2)$  à un instant  $t_2$  :

$$C_{AB}(t_1, t_2) = \langle A(t_1) B(t_2) \rangle = \int \int ABP(B, t_2; A, t_1) dA dB \quad (3.101)$$

dépendant de la probabilité  $P$  de trouver  $B$  à  $t_2$  sachant qu'on a  $A$  à  $t_1$ . Comme le système est stationnaire on a :

$$\langle A(t_1) B(t_2) \rangle = \langle A(0) B(t) \rangle \quad ; \quad t = t_2 - t_1 \quad (3.102)$$

$$C_{AB}(t_1, t_2) = C_{AB}(t) \quad (3.103)$$

L'espace des phases des  $N$  particules du système  $\mathbf{q}^N(t), \mathbf{p}^N(t)$  est entièrement défini par les conditions initiales  $\mathbf{q}^N(0), \mathbf{p}^N(0)$ , on peut donc réécrire l'éq. (3.101) :

$$C_{AB}(t_1, t_2) = \int d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N f(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) A(t_1; \mathbf{q}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) B(t_2; \mathbf{q}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) \quad (3.104)$$

avec  $A(t_1; \mathbf{q}^N(0), \mathbf{p}^N(0))$  la valeur de  $A$  au temps  $t_1$  dépendant des conditions initiales  $\mathbf{q}^N(0), \mathbf{p}^N(0)$  et  $f(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)$  la distribution initiale des états dans l'espace des phases, idem pour  $B$ . On peut montrer en dérivant explicitement par rapport au temps l'observable  $B$  que la fonction de corrélation temporelle classique respecte le principe du bilan détaillé [164] c'est-à-dire  $C_{AB}(t) = C_{BA}(-t)$ , propriété importante dans l'étude de réactions.

L'analogie quantique de la fonction de corrélation temporelle présentée précédemment est :

$$C_{AB}(t_1, t_2) = \langle \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) \rangle = \text{Tr} \left[ \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\mathcal{Q}(T)} \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) \right] \quad (3.105)$$

$e^{-\beta \hat{H}}$  est appelé opérateur de Boltzmann et il assure la thermalisation du système étudié à tout temps.  $\mathcal{Q}(T)$  est la fonction de partition quantique dérivée de l'éq. (3.97) en considérant les états propres d'un Hamiltonien  $\hat{H}$  :

$$\mathcal{Q}(T) = \text{Tr} \left[ e^{-\beta \hat{H}} \right] \quad (3.106)$$

Les observables sont désormais des opérateurs, leur évolution temporelle est décrite dans la représentation d'Heisenberg :

$$\hat{X}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{X} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (3.107)$$

De par les propriétés cycliques de la trace, et le fait que l'opérateur densité  $\hat{\rho} = \mathcal{Q}^{-1} e^{-\beta \hat{H}}$  commute avec l'opérateur d'évolution temporelle,  $[\hat{\rho}, e^{-i\hat{H}t/\hbar}] = 0$  on en déduit :

$$\langle \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) \rangle = \langle A(t) B(0) \rangle = \langle A(0) B(-t) \rangle ; \quad t = t_2 - t_1 \quad (3.108)$$

Pour des opérateurs réels on a aussi :

$$\langle \hat{A}(t) \hat{B}(0) \rangle = \langle \hat{A}(-t) \hat{B}(0) \rangle^* \quad (3.109)$$

et s'ils sont hermitiens :

$$\langle \hat{B}(-t) \hat{A}(0) \rangle = \langle \hat{B}(0) \hat{A}(t) \rangle^* = \langle (\hat{B}(0) \hat{A}(t))^\dagger \rangle^* = \langle \hat{A}(t) \hat{B}(0) \rangle^* \quad (3.110)$$

$$C_{BA}(t) = C_{AB}(-t)^* \quad (3.111)$$

### Transformation de Kubo

La fonction de corrélation quantique  $C_{AB}(t)$  sous cette forme n'a pas toutes les symétries de la fonction de corrélation classique, ce qui est recherché puisqu'on désire approximer la fonction de corrélation quantique par sa formulation classique. L'utilisation d'une

transformation de Kubo permet d'obtenir une fonction de corrélation temporelle quantique avec les mêmes symétries, incluant une symétrie très importante pour des études de dynamique qui est le bilan détaillé. Cette transformation a été développée par Kubo dans le cas de la théorie de réponse linéaire [165, 166]. On considère pour cela un système unidimensionnel (représenté par la coordonnée  $x$ ) à l'équilibre thermique, auquel on ajoute une petite perturbation externe sous forme d'un champ  $E$ . Le Hamiltonien perturbé est de la forme  $\hat{H}(E) = \hat{H}(x) - \hat{M}(x)E$  avec  $\hat{H}(x)$  le Hamiltonien non perturbé et  $\hat{M}(x)$  le couplage du système au champ  $E$ . On veut connaître la réponse linéaire du système à cette perturbation.

L'opérateur densité  $\hat{\rho}(x)$  et la fonction de partition  $\mathcal{Q}(T)$  non perturbés s'expriment comme [167] :

$$\hat{\rho}(x) = e^{-\beta\hat{H}(x)} \quad (3.112)$$

$$\mathcal{Q}(T) = \text{Tr} \left[ e^{-\beta\hat{H}(x)} \right] = \int dx e^{-\beta\hat{H}(x)} \quad (3.113)$$

et l'opérateur densité  $\hat{\rho}(x, E)$  et la fonction de partition  $\mathcal{Q}(T; E)$  perturbés :

$$\hat{\rho}(x, E) = e^{-\beta\hat{H}(x) + \beta\hat{M}(x)E} \quad (3.114)$$

$$\mathcal{Q}(T; E) = \text{Tr} \left[ e^{-\beta\hat{H}(x) + \beta\hat{M}(x)E} \right] = \int dx e^{-\beta\hat{H}(x) + \beta\hat{M}(x)E} \quad (3.115)$$

On veut pouvoir s'affranchir des termes perturbatifs d'ordre  $E^2$  afin d'obtenir une réponse linéaire. Pour cela on applique une transformation de Laplace à la fonction de distribution perturbée. Le terme au numérateur est ainsi (pour une raison de clarté les dépendances ne sont pas écrites) :

$$\int_0^\infty d\beta e^{-\beta(\hat{H} - \hat{M}E)} e^{-\hat{z}\beta} = \frac{1}{\hat{z} + \hat{H} - \hat{M}E} \quad (3.116)$$

qu'on peut réécrire comme :

$$\frac{1}{\hat{z} + \hat{H} - \hat{M}E} = \frac{1}{\hat{z} + \hat{H}} + \frac{1}{\hat{z} + \hat{H}} \hat{M}E \frac{1}{\hat{z} + \hat{H} - \hat{M}E} \quad (3.117)$$

En ne gardant que le premier ordre en  $E$  on a :

$$\frac{1}{\hat{z} + \hat{H} - \hat{M}E} = \frac{1}{\hat{z} + \hat{H}} + \frac{1}{\hat{z} + \hat{H}} \hat{M}E \frac{1}{\hat{z} + \hat{H}} + \mathcal{O}(E^2) \quad (3.118)$$

On peut alors inverser la transformée de Laplace pour obtenir l'approximation linéaire en  $E$  de la réponse à la perturbation et le terme non perturbé :

$$e^{-\beta(\hat{H} - \hat{M}E)} = e^{-\beta\hat{H}} + \int_0^\beta d\lambda e^{-\lambda\hat{H}} \hat{M}E e^{-(\beta-\lambda)\hat{H}} + \mathcal{O}(E^2) \quad (3.119)$$

On utilise la notation de la représentation d'Heisenberg  $e^{-\lambda\hat{H}} \hat{M} e^{\lambda\hat{H}} = \hat{M}(i\hbar\lambda)$  ce qui permet de réécrire l'éq. (3.119) :

$$e^{-\beta(\hat{H} - \hat{M}E)} = e^{-\beta\hat{H}} + \int_0^\beta d\lambda \hat{M}(i\hbar\lambda) E e^{-\beta\hat{H}} + \mathcal{O}(E^2) \quad (3.120)$$

La transformation de Kubo  $\tilde{M}$  de  $\hat{M}$  est définie comme :

$$\tilde{M} = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \hat{M}(i\hbar\lambda) \quad (3.121)$$

Dans la limite de haute température :

$$\tilde{M} \stackrel{\beta \rightarrow 0}{\equiv} \hat{M} \quad (3.122)$$

Cette transformation est appliquée à la fonction de corrélation temporelle quantique :

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{\mathcal{Q}(T)} \text{Tr} \left[ e^{-\beta\hat{H}} \hat{A} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{B} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right] \quad (3.123)$$

$$\tilde{C}_{AB}(t) = \frac{1}{\mathcal{Q}(T)} \int_0^\beta d\lambda \text{Tr} \left[ e^{-(\beta-\lambda)\hat{H}} \hat{A} e^{-\lambda\hat{H}} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{B} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right] \quad (3.124)$$

On peut, en changeant la variable d'intégration  $\lambda' = \beta - \lambda$  et en inversant les bornes d'intégration, obtenir le principe du bilan détaillé [152] :

$$\tilde{C}_{AB}(t) = \tilde{C}_{BA}(-t) \quad (3.125)$$

Comme  $\hat{H}$ ,  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  sont Hermitiens on a :

$$\tilde{C}_{AB}(t) = \tilde{C}_{AB}^*(t) \quad (3.126)$$

Et du fait qu'on peut toujours choisir  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  réels dans la base des états propres de  $\hat{H}$  on a aussi :

$$\tilde{C}_{AB}(t) = \tilde{C}_{BA}^*(-t) \quad (3.127)$$

D'où :

$$\tilde{C}_{AB}(t) = \tilde{C}_{BA}(t) \quad (3.128)$$

est donc une fonction réelle et paire de  $t$ . On voit l'avantage d'appliquer cette transformation sachant que seule l'éq. (3.127) est réalisée pour la fonction de corrélation temporelle quantique.

Cette fonction de corrélation  $\tilde{C}_{AB}(t)$  apparaît dans de nombreuses méthodes d'approximation de dynamique quantique utilisant les intégrales de chemin. Cela vient du fait de ses symétries identiques à la fonction de partition classique, ce qui permet un résultat exact pour  $t = 0$  puisque l'espace des phases est le même que pour les calculs classiques, contrairement aux méthodes quantiques nécessitant de très nombreuses fonction de base et étant donc traitées dans un espace des phases artificiel.

### Formalisme des intégrales de chemin de Feynman

Quand on traite des fonctions de partitions quantiques, le formalisme le plus approprié est celui des intégrales de chemin de Feynman [168]. Il s'appuie sur le fait qu'en mécanique quantique, la probabilité qu'un évènement pouvant se produire de différentes manières se produise dépend du carré de la somme des contributions de chaque alternative.

Étudions l'amplitude de probabilité d'aller d'un point  $a$  à un point  $b$ . Contrairement à la mécanique classique, tous les chemins contribuent et pas uniquement le chemin de moindre action. Les différences de contribution de chaque chemin correspondent à leur phase. Cette phase est l'action classique  $S$  en unité du quantum d'action  $\hbar$  [169]. On a comme probabilité la relation  $P(b, a) = |K(b, a)|^2$ . L'amplitude  $K(b, a)$  est la somme des contributions  $\phi[x(t)]$  de chaque chemin  $x(t)$  :

$$K(b, a) = \sum_{\substack{a \rightarrow b \\ \text{chemins}}} \phi[x(t)] \quad (3.129)$$

La contribution de chaque chemin dépend de l'action classique  $S = \int_{t_a}^{t_b} \mathcal{L}(x, \dot{x}, t) dt$  avec  $\mathcal{L}$  le Lagrangien du système :

$$\phi[x(t)] = \text{Const} \times e^{iS[x(t)]/\hbar} \quad (3.130)$$

avec une constante, permettant de normaliser l'amplitude. Entre le point  $a$  et le point  $b$  il faut sommer sur tous les chemins possibles. On peut aussi ajouter un point  $c$  situé entre  $a$  et  $b$ . On a alors :

$$K(b, c) = \sum_{\substack{c \rightarrow b \\ \text{chemins}}} \phi[x(t)] \quad ; \quad K(c, a) = \sum_{\substack{a \rightarrow c \\ \text{chemins}}} \phi[x(t)] \quad (3.131)$$

Si on veut retrouver l'expression de  $K(b, a)$  il faut alors intégrer  $c$  sur toutes ses positions  $x_c$  possibles :

$$K(b, a) = \int_{-\infty}^{\infty} K(b, c)K(c, a)dx_c \quad (3.132)$$

En subdivisant le temps en  $N$  intervalles  $t_i = (t_a - t_b)/(N - 1) \times i$ ,  $\epsilon = t_{i+1} - t_i$ ,  $i = 0, \dots, N - 1$  avec pour chaque temps un  $x_i$  associé et à condition que  $N$  soit assez grand, on peut relier les  $x_i$  de chaque trajectoire par des segments.

$$K(b, a) \sim \int \cdots \int \phi[x(t)] dx_1 \cdots dx_{N-1} \quad (3.133)$$

l'origine et le point d'arrivée situées en  $x_0 = x_a$  et  $x_N = x_b$  étant fixés, elles ne sont pas intégrées. Il faut introduire un facteur de normalisation  $C^N$  afin de ne pas rencontrer de divergences en subdivisant le temps en  $N$  intervalles quand  $N \rightarrow \infty$ . On a ainsi pour le Lagrangien  $\mathcal{L} = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - V(x, t)$  :

$$K(b, a) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{C^N} \int \cdots \int e^{iS[b, a]/\hbar} dx_1 \cdots dx_{N-1} \quad (3.134)$$

$$C = \left( \frac{2\pi i \hbar \epsilon}{m} \right)^{1/2} \quad (3.135)$$

On utilise une notation plus commode pour définir l'intégrale de chemin :

$$K(b, a) = \int e^{iS[b,a]/\hbar} \mathcal{D}x(t) \quad (3.136)$$

Si on applique maintenant ce formalisme à la fonction de partition [170] pour un système à  $n$  dimensions on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(T) &= \int e^{iS[\mathbf{q}(t)]/\hbar} \mathcal{D}\mathbf{q}(t) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta_N} \right)^{nN/2} \int d^n \mathbf{q}_1 \cdots \int d^n \mathbf{q}_N e^{-\beta_N H_N(\mathbf{q})} \end{aligned} \quad (3.137)$$

avec  $m$  la masse de la particule,  $\beta_N = \beta/N$  et le Hamiltonien  $H_N(\mathbf{q})$  défini comme :

$$H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{m}{2\hbar^2\beta_N^2} (\mathbf{q}_{i+1} - \mathbf{q}_i)^2 + V(\mathbf{q}_i) \right] \quad (3.138)$$

Pour arriver à cette écriture il faut diviser le facteur de Boltzmann en  $N$  parties [171] :

$$\text{Tr} [e^{-\beta H}] = \text{Tr} [e^{-\beta_N H_N}]^N \quad (3.139)$$

Cela correspond pour la fonction de partition quantique à utiliser la relation de fermeture pour ajouter  $N$  états intermédiaires [172] :

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(T) &= \int d\mathbf{q}_1 \langle \mathbf{q}_1 | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{q}_1 \rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta_N} \right)^{nN/2} \int d\mathbf{q}_1 \cdots \int d\mathbf{q}_N \prod_{i=1}^N \langle \mathbf{q}_i | e^{-\beta_N \hat{H}_N} | \mathbf{q}_{i+1} \rangle \end{aligned} \quad (3.140)$$

avec  $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_N$  et  $n$  la dimensionalité [173].

Cela correspond pour la fonction de partition classique à ajouter  $N$  copies de chaque atome du système original. On reconnaît ainsi dans les éq. (3.137) et (3.140) l'expression de la fonction de partition classique d'un polymère cyclique d'oscillateurs harmoniques, le polymère étant composé de copies de l'atome original placé au centre de masse du polymère, la cyclicité vient de la propriété de la trace, qui force la  $(N - 1)$ -ème copie du polymère à être reliée à la première copie (voir fig. 3.13). C'est sur cet isomorphisme que s'appuient de nombreuses méthodes quantiques approchées utilisées pour la dynamique nucléaire comme la méthode de dynamique moléculaire du centroïde suggérée par Feynman, qui utilise le même formalisme que la méthode *Ring Polymer Molecular Dynamics* (RPMD) mais traite le mouvement du centroïde [174, 170].

Afin d'arriver à la formulation de la méthode PIMD [152] formulée d'abord par Parrinello et Rahman [175], on approxime cette intégrale de chemin en prenant une limite  $N$  grand et on obtient ainsi (avec  $p_i = m\dot{q}_i$ ) :

$$\mathcal{Q}(T) \simeq \mathcal{Q}_N(T) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{nN}} \int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} e^{-\beta_N H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \quad (3.141)$$

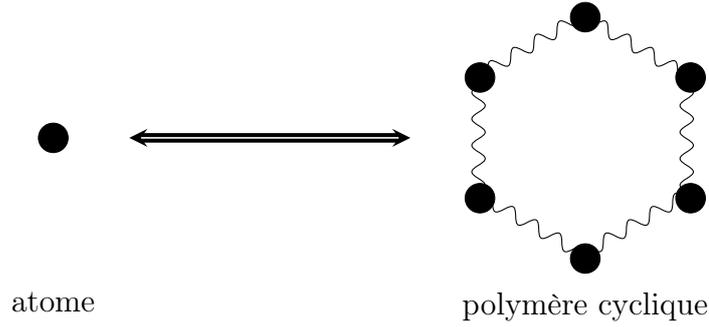


FIGURE 3.13 – Représentation schématique de l’isomorphisme entre la fonction de partition d’un atome, et celle d’un polymère cyclique de copies de l’atome reliés entre eux par des oscillateurs harmoniques classiques.

Cette expression est connue depuis longtemps, et l’évaluation de l’intégrale de chemin peut se faire par une méthode de Monte Carlo [172] afin de calculer l’énergie moyenne par la relation (3.100). On s’intéresse dans la méthode RPMD à la corrélation entre deux observables.

La fonction de corrélation quantique entre deux observables  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  dépendant de la position est donc calculable dans l’approximation de l’intégrale de chemin par la fonction de corrélation classique entre deux observables  $A$  et  $B$  pour des polymères fictifs de  $N$  copies de chaque atome initial :

$$\langle AB \rangle_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{nN} \mathcal{Q}_N(T)} \int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} e^{-\beta_N H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})} A_N(\mathbf{q}) B_N(\mathbf{q}) \quad (3.142)$$

où  $n = 3\mathbb{N}$  pour un système de  $\mathbb{N}$  atomes, et les observables  $A_N$  et  $B_N$  sont définis comme des moyennes sur les polymères fictifs :

$$X_N(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X(\mathbf{q}_i) \quad (3.143)$$

Cette fonction de corrélation correspond à la transformée de Kubo de la fonction de corrélation pour  $t \rightarrow 0$ ,  $\langle AB \rangle_N = \tilde{C}_{AB}(0)$  (dans la limite  $N \rightarrow \infty$ ). C’est ce qui explique pourquoi cette fonction de corrélation peut être calculée exactement dans cette limite de par son équivalence avec une fonction de corrélation classique.

### 3.2.2 Approche RPMD

#### Equations du mouvement

Le mouvement (classique) des polymères peut être décrit par les équations de Hamilton. Cependant on voit dans l’expression de la fonction de corrélation que la propagation se fait en temps imaginaire, ce qui est une limite aux méthodes de ce type basées sur l’intégrale

de chemin. Pour le Hamiltonien défini en éq. (3.138) on a :

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{m}{\hbar^2\beta_N^2}(2\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{i-1} - \mathbf{q}_{i+1}) - \frac{\partial V(\mathbf{q}_i)}{\partial \mathbf{q}_i} \\ \dot{\mathbf{q}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m}\end{aligned}\quad (3.144)$$

Ces équations induisent aussi que pour un potentiel harmonique, l'approximation RPMD de  $\tilde{C}_{AB}(t)$ , à savoir des polymères de taille finie et une propagation pendant un temps long, est exacte pour tout temps  $t$  pour  $A$  ou  $B$  fonction linéaire de  $\mathbf{q}$  [152].

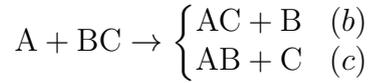
Ces équations permettent d'obtenir les  $(\mathbf{p}_t, \mathbf{q}_t)$  à partir de l'espace des phases initial  $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  pour un temps  $t$  :

$$\langle A(0)B(t) \rangle_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{nN} \mathcal{Q}_N(T)} \int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} e^{-\beta_N H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})} A_N(\mathbf{q}_t) B_N(\mathbf{q}_t) \quad (3.145)$$

La fonction de corrélation n'est exacte par la transformation de Kubo que pour  $t \rightarrow 0$  (sauf cas particulier mentionné précédemment) mais l'approximation pour des temps supérieurs est suffisamment bonne pour des études de réactions chimiques [153].

### Constante de vitesse

On souhaite obtenir par la méthode RPMD la constante de vitesse thermalisée (du fait qu'on a le facteur de Boltzmann qui thermalise le coefficient de corrélation) de la réaction :



du système composé des polymères fictifs cycliques d'oscillateurs harmoniques classiques, afin d'avoir une valeur approchée de la constante de vitesse du système quantique.

La constante de vitesse pour un système quantique est définie à partir de la matrice  $S$  de la collision, introduite en section 2.3.3, du canal initial  $a$  vers le canal  $\lambda$  (ici on s'intéresse aux canaux réactifs donc  $\lambda \equiv \gamma$ ) et de la fonction de partition du système initial  $\mathcal{Q}_r(T)$  [176] :

$$k(T) = \frac{1}{2\pi\hbar\beta\mathcal{Q}_r(T)} \sum_{\nu,j,\nu',j'} \int_0^\infty dE_c e^{-\beta(E_c + \varepsilon_{\nu,j})} \left| S_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}^{(\gamma \leftarrow a)}(E_c) \right|^2 \quad (3.146)$$

$$\mathcal{Q}_r(T) = \text{Tr} [e^{-\beta H_0}] \quad (3.147)$$

avec  $H_0$  le Hamiltonien non perturbé du système initial,  $\varepsilon_{\nu,j}$  l'énergie interne du fragment  $BC$  dans l'état vibrationnel  $(\nu, j)$  et  $E_c$  l'énergie collisionnelle initiale. En exprimant la matrice  $S$  en fonction du flux  $F^{(\gamma)}$  traversant une surface séparatrice entre réactifs et produits on obtient :

$$k(T) = \frac{1}{\mathcal{Q}_r(T)} \sum_{\nu,j} \int_0^\infty dE_c e^{-\beta(E_c + \varepsilon_{\nu,j})} \frac{\langle \psi_{\nu,j} | F^{(\gamma)} | \psi_{\nu,j} \rangle}{v^{(\gamma)}} \quad (3.148)$$

avec  $v^{(\gamma)}$  la vitesse asymptotique dans le canal final  $\gamma$ , c'est-à-dire la vitesse d'éloignement des centroïdes en fin de réaction et  $\psi_{\nu,j}$  la fonction d'onde incidente.

On peut réexprimer cette intégrale sur l'énergie en une intégrale sur l'impulsion relative initiale  $P_i^{(a)}$  entre l'atome incident et la diatomique (correspondant au moment conjugué de la coordonnée initiale  $R_i^{(a)}$ ) :

$$k(T) = \frac{1}{\mathcal{Q}_r(T)} \sum_{\nu,j} \int_0^\infty dP_i^{(a)} \langle \psi_{\nu,j} | e^{-\beta H} F^{(\gamma)} | \psi_{\nu,j} \rangle \quad (3.149)$$

On utilise aussi le fait que  $\psi_{\nu,j}$  est fonction propre du Hamiltonien d'où :

$$e^{-\beta(E_c + \varepsilon_{\nu,j})} \psi_{\nu,j} = e^{-\beta H} \psi_{\nu,j} \quad (3.150)$$

Pour avoir l'expression d'une trace et pouvoir relier la constante de vitesse à la fonction de corrélation de la méthode RPMD, il faut intégrer sur l'ensemble des impulsions  $P_i^{(a)}$ , on utilise un projecteur tel que :

$$\begin{aligned} \mathcal{P} \psi_{\nu,j} &= \psi_{\nu,j}, & P_i^{(a)} > 0 \\ \mathcal{P} \psi_{\nu,j} &= 0, & P_i^{(a)} < 0 \end{aligned} \quad (3.151)$$

défini par la fonction de Heaviside  $\theta(y)$  :

$$\mathcal{P} = \sum_{\nu,j} \int_{-\infty}^{\infty} dP_i^{(a)} \theta(P_i^{(a)}) |\psi_{\nu,j}\rangle \langle \psi_{\nu,j}| \quad (3.152)$$

On peut alors écrire :

$$k(T) = \frac{1}{\mathcal{Q}_r(T)} \text{Tr} [e^{-\beta H} F^{(\gamma)} \mathcal{P}] \quad (3.153)$$

On peut encore exprimer ce projecteur sous une autre forme en fonction de la limite de temps long [177] et de l'impulsion dans le canal  $a$  au temps  $t$ ,  $P_i^{(a)}$ , comme la transformée de Heisenberg de  $\theta(P_i^{(a)})$  :

$$\mathcal{P} = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{iHt/\hbar} \theta(P_i^{(a)}) e^{-iHt/\hbar} \quad (3.154)$$

On exprime la constante de vitesse de la réaction atome-diatome dans cette limite de temps asymptotiquement long à l'aide d'une fonction de corrélation du flux  $C_{fs}(t; s)$  dépendante de la position d'une surface séparatrice des produits et réactifs  $s(\mathbf{q})$ . On définit la surface séparatrice quand la coordonnée de réaction  $s(\mathbf{q})$  vaut  $s(\mathbf{q}) = 0$ , avec  $s(\mathbf{q}) > 0$  définissant la région des produits du canal  $\gamma$  considéré et  $s(\mathbf{q}) < 0$  définissant la région des réactifs. On corrèle donc le flux au temps  $t = 0$  à travers la surface séparatrice avec la projection des états finaux dans la région des produits au temps  $t \rightarrow \infty$ . L'intérêt de cette approche est que le résultat est indépendant du choix de la position  $\mathbf{q}$  de la surface séparatrice  $s(\mathbf{q})$  (voir preuve plus loin). En théorie quantique ce taux s'exprime comme [155] :

$$k(T) = \frac{1}{\mathcal{Q}_r(T)} \lim_{t \rightarrow \infty} C_{fs}(t; s) \quad (3.155)$$

avec  $\mathcal{Q}_r(T) = \mathcal{Q}_{\text{tr}}(T)\mathcal{Q}_{\text{diat}}(T)$ . Pour obtenir la fonction de corrélation du flux on utilise les éq. (3.153) et (3.154) et en remplaçant  $\theta(P_i^{(a)})$  par  $\theta(s)$ , ce qui dans la limite  $t \rightarrow \infty$  est équivalent [177], on a :

$$C_{fs}(t; s) = \text{Tr} [e^{-\beta H} F^{(\gamma)} e^{iHt/\hbar} \theta(s) e^{-iHt/\hbar}] \quad (3.156)$$

On donne l'expression quantique du flux à travers cette surface  $s(\mathbf{q})$ , qui utilise la projection du côté des produits (du canal  $\gamma$  de la surface séparatrice) :

$$F^{(\gamma)} = \frac{i}{\hbar} [H, \theta(s)] \quad (3.157)$$

Si la réaction se passe dans le vide, la fonction de partition du mouvement relatif par unité de volume est :

$$\mathcal{Q}_{\text{tr}}(T) = \left( \frac{\mu_R}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \quad (3.158)$$

$\mu_R$  étant la masse réduite de la coordonnée  $R^{(a)}$  de Jacobi. La fonction de partition interne de la diatomique initiale est :

$$\mathcal{Q}_{\text{diat}}(T) = \text{Tr} [e^{-\beta H_{\text{diat}}}] \quad (3.159)$$

La constante de vitesse de la méthode RPMD correspond à la fonction de corrélation classique dans la limite de polymère composé d'une seule copie de l'atome initial. L'expression de la fonction de corrélation classique est :

$$k^{(1)}(T) = \frac{1}{\mathcal{Q}_r^{(1)}(T)} \lim_{t \rightarrow \infty} C_{fs}^{(1)}(t; s) \quad (3.160)$$

avec la fonction de partition classique (à partir de l'éq. (3.145)) :

$$C_{fs}^{(1)}(t; s) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^n} \int d^n \mathbf{p} \int d^n \mathbf{q} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} F^{(\gamma)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \theta[s(\mathbf{q}_t)] \quad (3.161)$$

avec  $\theta[s(\mathbf{q}_t)]$  le compte des trajectoires étant situées du côté des produits de la surface séparatrice au temps  $t$ . L'expression classique du flux au temps  $t = 0$  est :

$$F^{(\gamma)} = \left. \frac{d\theta[s(\mathbf{q})]}{dt} \right|_{t=0} = \delta[s(\mathbf{q})] \left. \frac{ds(\mathbf{q})}{dt} \right|_{t=0} = \delta[s(\mathbf{q})] \frac{\partial s(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \frac{\mathbf{p}}{\mu} \quad (3.162)$$

$$= \delta[s(\mathbf{q})] v_s(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (3.163)$$

avec  $\boldsymbol{\mu} = \sum_{i=1}^n \mu_i$  ( $\mu_R$  ou  $\mu_r$  en coordonnées de Jacobi).

L'extension à l'expression de la constante de vitesse dans le formalisme RPMD est immédiate, en prenant un polymère fictif de  $N$  copies de chaque atome du système :

$$k^{(N)}(T) = \frac{1}{\mathcal{Q}_r^{(N)}(T)} \lim_{t \rightarrow \infty} C_{fs}^{(N)}(t; s) \quad (3.164)$$

On obtient en développant l'expression du flux :

$$C_{fs}^{(N)}(t; \bar{s}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{nN}} \int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} e^{-\beta_N H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \delta[\bar{s}(\mathbf{q})] \bar{v}_s(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \theta[\bar{s}(\mathbf{q}_t)] \quad (3.165)$$

la surface séparatrice est définie à partir de la coordonnée de réaction  $\bar{s}(\mathbf{q})$  du centroïde du polymère :

$$\bar{s}(\mathbf{q}) = s(\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N) \quad (3.166)$$

$$\bar{q}_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N q_{ij} \quad (3.167)$$

et la vitesse initiale de même :

$$\bar{v}_s(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{s}(\mathbf{q})}{\partial \bar{q}_i} \frac{\bar{p}_i}{\mu_i} \quad (3.168)$$

$$\bar{p}_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N p_{ij} \quad (3.169)$$

Pour tester la dépendance de cette fonction de corrélation à la position de la surface séparatrice, on la dérive [154] par rapport à sa position  $\mathbf{q}^\ddagger$ . La coordonnée de réaction est alors  $\bar{s}(\mathbf{q}) = \bar{\mathbf{q}} - \mathbf{q}^\ddagger$  :

$$\frac{\partial C_{fs}^{(N)}(t; \bar{s})}{\partial \mathbf{q}^\ddagger} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^{nN}} \int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} e^{-\beta_N H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \delta[\mathbf{q} - \mathbf{q}^\ddagger] \delta[\mathbf{q}_t - \mathbf{q}^\ddagger] \bar{v}_s(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (3.170)$$

où on a utilisé l'identité  $\int \frac{\partial \delta[y]}{\partial y} \theta[y] = - \int \delta[y] \frac{\partial \theta[y]}{\partial y}$ . Cette expression nous dit que la dérivée est non nulle si et seulement si les positions initiales et au temps  $t$  sont identiques en  $\mathbf{q}^\ddagger$  et la vitesse est non nulle. Dans la limite de temps  $t \rightarrow \infty$  ces trois conditions ne sont jamais respectées en même temps et la constante de vitesse RPMD est indépendante du choix de la position de la surface séparatrice.

On a une discontinuité dans l'expression de la fonction de corrélation pour  $t = 0$ . On peut donc définir une approximation de la constante de vitesse RPMD en la calculant dans la limite  $t \rightarrow 0^+$ , c'est l'approximation *Quantum Transition State Theory* (QTST) définie comme :

$$k^{QTST}(\bar{s}) = \frac{1}{\mathcal{Q}_r^{(N)}(T)} \lim_{t \rightarrow 0^+} C_{fs}^{(N)}(t; \bar{s}) \quad (3.171)$$

On peut réexprimer la fonction de Heaviside en fonction de l'impulsion initiale dans cette limite  $\theta[v_s(\mathbf{p}, \mathbf{q})]$  et on peut alors intégrer sur les impulsions et l'expression du coefficient de corrélation dans cette approximation se réduit à :

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0^+} C_{fs}^{(N)}(t; \bar{s}) &= \prod_{i=1}^n \left( \frac{\mu_i}{2\pi\hbar^2\beta_N} \right)^{N/2} \\ &\times \int d^{nN} \mathbf{q} e^{-\beta_N H_N(\mathbf{q})} \delta[\bar{s}(\mathbf{q})] \left( \sum_{j=1}^n \frac{1}{2\pi\beta\mu_i} \left[ \frac{\partial \bar{s}(\mathbf{q})}{\partial \bar{q}_i} \right]^2 \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (3.172)$$

En théorie de l'état de transition, une différence majeure avec l'expression en limite de temps asymptotiquement long est que la constante de vitesse dépend de la position de la surface séparatrice. Pour optimiser le calcul, celle-ci doit être positionnée dans la région où se situe la barrière de la réaction (si c'est une réaction d'abstraction) ou à l'entrée du puit (si c'est une réaction d'insertion) afin de séparer efficacement réactifs et produits. La constante de vitesse RPMD peut ensuite être exprimée à partir de cette constante de vitesse en ajoutant une correction appelée coefficient de transmission  $\kappa^{(N)}(s)$  :

$$\kappa^{(N)}(\bar{s}) = \frac{C_{fs}^{(N)}(t \rightarrow \infty; \bar{s})}{C_{fs}^{(N)}(t \rightarrow 0^+; \bar{s})} \quad (3.173)$$

avec  $C_{fs}^{(N)}(t \rightarrow y; \bar{s}) \equiv \lim_{t \rightarrow y} C_{fs}^{(N)}(t; \bar{s})$ .

On peut aussi choisir la position de la surface séparatrice afin d'avoir une expression simplifiée de la fonction de corrélation telle que (en coordonnées de Jacobi des centroïdes des réactifs) :

$$s_0(\mathbf{R}^{(a)}, \mathbf{r}^{(a)}) = R_\infty^{(a)} - R^{(a)} \quad (3.174)$$

avec  $R_\infty^{(a)}$  situé asymptotiquement loin pour qu'il n'y ait aucune interaction entre les réactifs. On a alors la fonction de corrélation qui se réduit à :

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} C_{fs}^{(N)}(t; \bar{s}) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{\mu_i}{2\pi\hbar^2\beta_N} \right)^{N/2} \int d^{nN} \mathbf{q} e^{-\beta_N H_N(\mathbf{q})} \delta[\bar{s}(\mathbf{q})] \left( \frac{1}{2\pi\beta\mu_R} \right)^{1/2} \quad (3.175)$$

en faisant apparaître la fonction de partition des réactifs :

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} C_{fs}^{(N)}(t; \bar{s}) = 4\pi R_\infty^2 \left( \frac{1}{2\pi\beta\mu_R} \right)^{1/2} \mathcal{Q}_r^{(N)}(T) \quad (3.176)$$

La fonction de partition des réactifs étant définie par les éq. (3.158) et (3.159) avec :

$$\mathcal{Q}_{\text{diat}}^{(N)}(T) = \left( \frac{\mu_r}{2\pi\hbar^2\beta_N} \right)^{3N/2} \int d^{3N} \mathbf{r} e^{\beta_N H_{\text{diat}}(\mathbf{r})} \quad (3.177)$$

avec  $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}^{(a)}$  la norme du vecteur de Jacobi du centroïdes des réactifs.

On obtient alors la constante de vitesse dans cette approximation et avec le choix de la surface séparatrice  $s_0$  comme :

$$k^{QTST}(s_0) = 4\pi R_\infty^2 \left( \frac{1}{2\pi\beta\mu_R} \right)^{1/2} \quad (3.178)$$

La constante de vitesse RPMD peut être exprimée en fonction de cette constante de vitesse QTST et du coefficient de transmission :

$$k^{(N)}(T) = \kappa^{(N)}(s_0) k^{QTST}(s_0) \quad (3.179)$$

Cependant comme précisé précédemment, on souhaite s'affranchir de la dépendance en la position de la surface séparatrice. Et il est nécessaire pour calculer correctement le flux dans la limite de temps long de positionner cette surface sur la barrière réactionnelle ou à l'entrée du puit du potentiel. On exprime donc la constante de vitesse ainsi :

$$k^{(N)}(T) = \kappa^{(N)}(s_1) p^{(N)}(s_1, s_0) k^{QTST}(s_0) \quad (3.180)$$

avec  $s_1(\bar{\mathbf{q}}) = 0$  positionnée dans la zone recherchée et le ratio  $p$  défini comme :

$$p^{(N)}(s_1, s_0) = \frac{C_{fs}^{(N)}(t \rightarrow 0^+; s_1)}{C_{fs}^{(N)}(t \rightarrow 0^+; s_0)} \quad (3.181)$$

### 3.2.3 Code RPMDrate

Un code a été développé par Y.V. Suleimanov et al. [178] pour calculer la constante de vitesse de réactions chimiques bimoléculaires de type  $A + BC \rightarrow AB + C$ . La méthode RPMD a été utilisée sur de nombreux systèmes bimoléculaires [156, 179, 180, 181, 182, 183, 184] notamment d'intérêt astrophysique [185], pour des réactions d'abstraction et d'insertion.

Tout d'abord une évaluation de  $p^{(N)}(s_1, s_0)$  est faite, ce ratio est réexprimé comme [155, 156] :

$$p^{(N)}(s_1, s_0) = \frac{P^{(N)}(1)}{P^{(N)}(0)} \quad (3.182)$$

avec :

$$P^{(N)}(y) = \frac{\int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} e^{(-\beta_N H_N^s)} \delta[\bar{\zeta}(\mathbf{q}) - y]}{\int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} e^{(-\beta_N H_N^s)}} \quad (3.183)$$

Cette fonction représente la probabilité dans l'ensemble canonique que la coordonnée de réaction  $\bar{\zeta}(\mathbf{q})$  prenne la valeur  $y$ . Cette coordonnée de réaction est définie comme reliant les deux surfaces séparatrices :

$$\varsigma(\bar{\mathbf{q}}) = \frac{s_0(\bar{\mathbf{q}})}{s_0(\bar{\mathbf{q}}) - s_1(\bar{\mathbf{q}})} \quad (3.184)$$

Le Hamiltonien modifié  $H_N^s$  est défini comme :

$$H_N^s(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \frac{1}{\beta_N} \ln \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{2\pi\beta m_i} \left| \frac{\partial \bar{\zeta}(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \right|^2 \right)^{1/2} \quad (3.185)$$

On peut réécrire l'éq. (3.182) comme :

$$p^{(N)}(s_1, s_0) = e^{-\beta(W(1)-W(0))} \quad (3.186)$$

avec  $W(y)$  l'énergie libre :

$$W(y) = -\frac{1}{\beta} \ln P^{(N)}(y) \quad (3.187)$$

Pour calculer cette différence d'énergie libre la méthode des configurations "parapluie" est utilisée. La coordonnée de réaction est divisée en fenêtres dans lesquelles il y a un potentiel "parapluie" harmonique. Pour une fenêtre  $i$  ce potentiel est :

$$w_i(\bar{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} k (\bar{s}(\mathbf{q}) - y_i)^2 \quad (3.188)$$

avec la constante de force  $k$ . Cela permet de forcer le polymère cyclique à rester le plus cyclique possible et à ne pas trop se déformer en jouant sur la constante de force qui peut être adaptée dans chaque fenêtre. La différence d'énergie libre est obtenue en intégrant numériquement  $\partial W(y)/\partial y$  sur l'ensemble des  $y$ . Le coefficient de transmission est donné par :

$$\kappa^{(N)}(s_1) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} \delta[s_1(\bar{\mathbf{q}})] \bar{v}_{s_1}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \theta[s_1(\bar{\mathbf{q}}_t)]}{\int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} \delta[s_1(\bar{\mathbf{q}})] \left( \sum_{j=1}^n \frac{1}{2\pi\beta\mu_i} \left[ \frac{\partial \bar{s}(\mathbf{q})}{\partial \bar{q}_i} \right]^2 \right)^{1/2}} \quad (3.189)$$

Une contrainte est donnée en imposant  $s_1(\bar{\mathbf{q}}) = 0$ . Ce qui permet de réécrire le coefficient :

$$\kappa^{(N)}(s_1) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int d^{nN} \mathbf{p} \int d^{nN} \mathbf{q} \frac{\bar{v}_{s_1}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \theta[s_1(\mathbf{q}_t)]}{\left( \sum_{j=1}^n \frac{1}{2\pi\beta\mu_i} \left[ \frac{\partial \bar{s}(\mathbf{q})}{\partial \bar{q}_i} \right]^2 \right)^{1/2}} \quad (3.190)$$

Numériquement une première étape consiste à propager un grand nombre de trajectoires thermalisées (pour respecter la thermalisation due au facteur de Boltzmann  $e^{-\beta_N H_N}$ ) avec cette contrainte pour avoir un set de position  $\mathbf{q}$  avec le centroïde en  $s_1(\mathbf{q}) = 0$ . Ensuite un set d'impulsions  $\mathbf{p}$  est généré respectant la distribution de Maxwell et les trajectoires sont propagées dans le temps sans contrainte ni thermalisation jusqu'à obtenir le set de  $\mathbf{q}_t$ . Le coefficient de transmission final est obtenu en moyennant sur l'ensemble des trajectoires propagées.

La méthode numérique permettant de thermaliser les trajectoires utilise le thermostat d'Andersen [186]. Pour cela on crée des collisions stochastiques entre le système étudié et des particules fictives ajoutées au système. Ces collisions sont instantanées, elles affectent l'impulsion des particules du système. On fixe pour le thermostat d'Andersen une température  $T$  à laquelle on veut thermaliser le système, et un taux de collision moyen  $\Gamma$ . On a alors la probabilité qu'une particule du système subisse une collision stochastique dans un intervalle de temps  $\Delta t$  égale à  $\Gamma \Delta t$ . Après la collision l'impulsion de cette particule est choisie aléatoirement en respectant la distribution de Boltzmann à la température  $T$ .

# CHAPITRE 4

---

## Applications pour la chimie primordiale

---

Les systèmes à trois corps atome-molécule étudiés dans cette thèse sont présentés dans ce chapitre. Pour chaque système, une rapide mise en contexte est faite, suivi d'une description de la PES utilisée, avant la présentation et l'analyse des résultats obtenus. Les réactions directes  $\text{H} - \text{H}_2$ ,  $\text{D} - \text{H}_2$  et  $\text{H} - \text{HD}$  sont d'abord présentées, les études portant sur le domaine des moyennes à hautes températures. En deuxième partie les réactions indirectes  $\text{D}^+ - \text{H}_2$  et  $\text{H} - \text{HeH}^+$  impliquant la formation d'un complexe intermédiaire sont étudiées dans un domaine plus bas en température.

### 4.1 Etude du système $\text{H}_3$

#### 4.1.1 La molécule $\text{H}_2$

La molécule de dihydrogène est la plus légère et la plus abondante de l'Univers. Du fait de son spin nucléaire non nul, il existe deux types d'états de spin, l'ortho- et le para- $\text{H}_2$  (voir fig. 4.1). La fonction d'onde de la molécule doit être antisymétrique sous l'échange des deux atomes.

L'ortho- $\text{H}_2$  a les spins nucléaires parallèles, le nombre quantique de spin est 1 et sa projection sur un axe vaut -1, 0 ou 1, c'est donc un état triplet. La fonction de spin nucléaire est symétrique, ce qui induit que la fonction d'onde rotationnelle doit être antisymétrique pour respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, le nombre quantique rotationnel est donc impair  $j = 1, 3, \dots$ . Le para- $\text{H}_2$  quant à lui a les spins nucléaires antiparallèles, le nombre quantique de spin vaut 0 et c'est donc un état singulet. La fonction de spin nucléaire est antisymétrique, la fonction d'onde rotationnelle doit donc être symétrique, ainsi le nombre quantique rotationnel est pair  $j = 0, 2, \dots$

A température moyenne à haute ( $T > 200$  K), à l'équilibre, le rapport ortho-/para- $\text{H}_2$  est de 3 : 1 puisque chaque état de spin à une distribution statistique en tenant compte de la dégénérescence des états (3 pour l'ortho- $\text{H}_2$  et 1 pour le para- $\text{H}_2$ ). Ce rapport peut-être modifié hors équilibre et il faut pour cela étudier les collisions menant à la conversion d'un état de spin à un autre.

Lors de collisions inélastiques, il y a conservation du spin nucléaire, ce qui signifie



FIGURE 4.1 – Représentation des états de spin nucléaires permettant de construire la fonction d’onde de spin nucléaire de l’état triplet ortho- $\text{H}_2$  ( $|\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ ,  $|\downarrow\downarrow\rangle$ ) et de l’état singulet para- $\text{H}_2$  ( $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ ).

que la parité du nombre quantique rotationnel reste inchangée. On rappelle la relation utilisée pour attribuer le nombre quantique de rotation dans le cas de collisions inélastiques conservant le spin :

$$j = \begin{cases} \lfloor \tilde{j} \rfloor & \text{si } |\lfloor \tilde{j} \rfloor - j| \bmod 2 = 0 \\ \lfloor \tilde{j} \rfloor + 1 & \text{si } |\lfloor \tilde{j} \rfloor - j| \bmod 2 \neq 0, \tilde{j} - \lfloor \tilde{j} \rfloor > 0 \\ \lfloor \tilde{j} \rfloor - 1 & \text{si } |\lfloor \tilde{j} \rfloor - j| \bmod 2 \neq 0, \tilde{j} - \lfloor \tilde{j} \rfloor < 0 \end{cases} \quad (4.1)$$

Le seul moyen de changer la symétrie est de former une nouvelle molécule  $\text{H}_2$  durant la collision, ainsi la molécule formée ne respecte pas nécessairement la symétrie de la molécule  $\text{H}_2$  initiale. Il faut donc étudier les collisions  $\text{H}-\text{H}_2$  afin de connaître les constantes de vitesse menant à la formation de molécules de spin nucléaire différent du spin nucléaire initial.

### 4.1.2 Contexte astrophysique

En astrophysique, les processus d’excitations collisionnelles suivis de désexcitations radiatives permettent de convertir une partie de l’énergie cinétique présente dans le milieu en énergie radiative. Les photons ainsi générés peuvent s’en échapper, permettant un refroidissement du milieu. Les deux espèces les plus abondantes dans l’Univers,  $\text{H}_2$  et  $\text{He}$ , n’ayant pas de structure fine dans leur état électronique fondamental, ce refroidissement se fait surtout par les atomes plus lourds, les plus abondants étant  $\text{C}$  et  $\text{O}$  [187]. Dans la phase jeune de l’Univers cependant, de tels atomes lourds ne sont pas encore présents puisque la nucléosynthèse primordial n’a pas produit d’éléments plus lourds que le bore. Le refroidissement est donc possible uniquement par collisions entre les premières molécules et les premiers atomes formés.

L’abondance de  $\text{H}_2$  est faible [188], mais cela reste la molécule la plus abondante, le refroidissement par excitation collisionnelle de  $\text{H}_2$  suivi de désexcitation radiative (dans l’infrarouge) est ainsi le processus de refroidissement dominant. Ce refroidissement des nuages primordiaux induit la formation des premières étoiles et des premières protogalaxies à la fin de l’âge sombre [189]. L’excitation collisionnelle de  $\text{H}_2$  se produit le plus souvent par collision avec un atome d’hydrogène, faisant de la réaction  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  une réaction clé pour la compréhension de la formation des premières structures de l’Univers.

Cette réaction présente ainsi un grand intérêt astrophysique, en plus d’être l’une des réactions collisionnelles les plus simples à étudier théoriquement et expérimentalement. De nombreuses études ont porté sur cette réaction (voir la revue de [190]) aussi bien dans le

but de produire des constantes de vitesse, notamment pour l'étude des processus de refroidissement ou le calcul d'abondances comme les études QCT [113, 149] ou les calculs quantiques indépendants du temps (TIQM) [191], que pour étudier des méthodologies [192]. Jusqu'à maintenant, les modèles les plus récents de l'Univers primordial [193, 194] utilisent les données TIQM. Ces données ont été obtenues sur la PES la plus récente de Mielke et al. [195] qui a montré un excellent accord avec les données expérimentales [196]. Cependant ces constantes de vitesse [191] ont été obtenues en négligeant le canal réactif lors de la collision, en considérant une approche purement inélastique, négligeant ainsi la conversion ortho-/para- $H_2$  lors de collisions réactives. A basse température cette approximation est valide, mais au-delà de 1000 K ou en traitant de collisions impliquant des états rovibrationnels excités de  $H_2$ , cette approximation est très critiquable.

Récemment des calculs TIQM ont été réalisés sur le système  $H - H_2$  pour des températures allant jusqu'à 5000 K sur la PES de Mielke et al. [195] pour des énergies internes allant jusqu'à 22 000 K et en incluant le canal réactif [197]. Les données présentent ainsi un meilleur accord avec l'expérience que les données précédentes dû à l'inclusion du canal réactif. Ces nouvelles données utilisées ont permis d'obtenir un rapport ortho-/para- $H_2$  plus important. Cela induit un plus fort refroidissement à basse température, le premier état ortho- $H_2$  étant plus proche de l'état fondamental que le premier état para- $H_2$ , permettant ainsi de plus nombreuses transitions entre ces deux états, donc un refroidissement plus efficace.

Pour les hautes températures ( $T > 5000$  K) les seules données [149] sont des calculs QCT sur la PES LSTH [148] de 1978. Afin de contraindre les données microphysiques ayant un impact sur le refroidissement des nuages primordiaux, on s'attache dans notre étude à calculer les constantes de vitesse pour le système  $H - H_2$  sur la PES la plus récente de Mielke et al. [195]. Les calculs QCT effectués durant ce travail incluent le canal réactif ainsi que la dissociation en plus du canal inélastique, pour des températures translationnelles allant jusqu'à 15 000 K et des énergies internes allant jusqu'à la limite de dissociation.

Afin d'estimer l'importance des effets quantiques, absents des simulations QCT, une comparaison avec les résultats TIQM de Lique [197] est faite sur la gamme considérée dans son étude. On étudie l'effet de l'excitation de la molécule initiale sur la réactivité, en comparaison avec le canal inélastique. On s'attend aussi à ce que la dissociation induite par collision (CID) devienne non négligeable à haute température, on s'intéresse ici à son importance relative par rapport aux différents canaux ouverts lors de la collisions. Par le principe du bilan détaillé et au moyen des constantes de dissociation, on étudie la recombinaison à 3 corps, processus n'entrant pas en jeu dans le milieu interstellaire (MIS) mais dans la phase d'effondrement des nuages de gaz primordiaux. En effet on rappelle que ce processus devient important quand la densité du milieu est élevée, typiquement au-dessus de  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  [27], ce processus devient même majoritaire au-delà.

### 4.1.3 Caractéristiques de la surface de potentiel *ab initio*

Le système  $H_3$ , étant le plus léger et simple des systèmes à trois corps, a été l'un des tout premiers systèmes étudiés en dynamique réactionnelle. La première PES développée pour sur ce système a été celle produite par Sato et Weston [198, 199]. Suite à cette PES LEPS

semi-empirique, Liu a développé une PES colinéaire du système  $H_3$  [104] qui a ensuite permis d'obtenir quatre PES analytiques globales. Ces travaux ont été effectués en utilisant en partie les travaux de Liu – LSTH [104, 105, 148, 200], DMBE [201], BKMP [202], BKMP2 [203] – avec différents degrés d'utilisation de données *ab initio* pour augmenter la précision de la PES. Les plus récentes de ces surfaces, BKMP et BKMP2, ont montré un bon accord général avec les données expérimentales (représentation des isoniveaux en fig. 4.2). Cependant dans certains domaines de température un désaccord sur les constantes de vitesse demeure [204, 205]. La surface de Mielke et al. [195] est la plus récente des PES produites sur ce système, calculée à un haut degré de précision par calculs de configuration d'interaction multi-références (MRCI) et configuration d'interaction complète (FCI). Cela a permis de générer quatre PESs de différentes qualités, la plus précise étant obtenue au niveau FCI en base complète, est nommée CCI (représentation en fig. 4.3). C'est cette surface qui est utilisée pour tous nos calculs concernant les systèmes  $H_3$  et  $H_2D$ . Elle a une erreur moindre carré par rapport à la surface exacte estimée à  $0.22 \text{ cm}^{-1}$  (soit  $2.7 \times 10^{-5} \text{ eV}$ ), les auteurs considèrent que l'erreur est inférieure au biais introduit par l'approximation Born-Oppenheimer, ce qui justifie qu'il n'y a pas nécessité de produire une surface Born-Oppenheimer plus précise que la PES CCI.

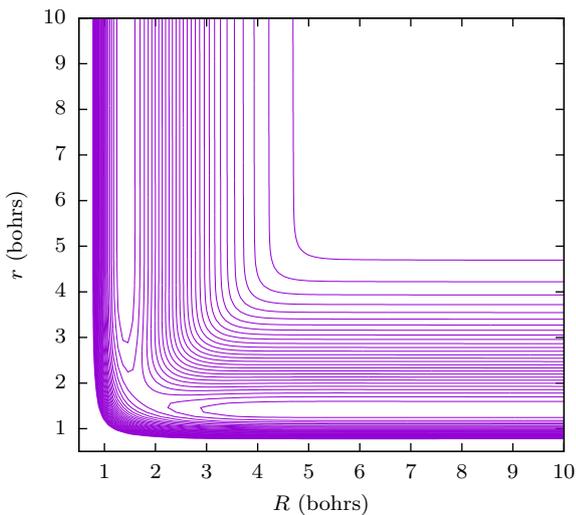


FIGURE 4.2 – Représentation de la PES BKMP2 de  $H_3$  en isoniveaux (répartis uniformément de  $-0.1745$  Hartree à  $0$  Hartree correspondant à la dissociation en 3 corps) pour une géométrie colinéaire.  $R$  est la distance  $H - H_2$  et  $r$  la distance  $H - H$ .

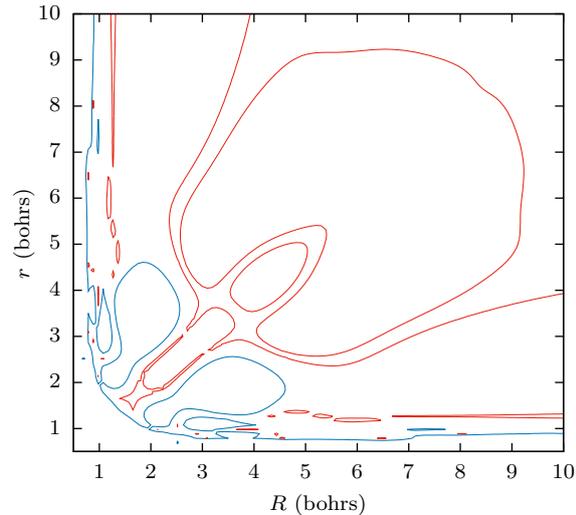


FIGURE 4.3 – Contour des différences de  $10^{-4}$  Hartree (en bleu) et de  $10^{-5}$  Hartree (en rouge) entre les PES CCI et BKMP2. L'erreur maximale est de  $3 \times 10^{-3}$  Hartree.

#### 4.1.4 Paramètres de la simulation

Pour cette étude [143] les énergies de collision s'étendent sur la gamme  $8 \times 10^{-4} - 4.9 \text{ eV}$  (soit de 10 à 56 000 K) et pour des énergies internes allant jusqu'à la limite de dissociation.

Le spectre énergétique de  $H_2$  obtenu dans le cadre de ce travail par la méthode FGH [206] est donné en tab. 4.1, 4.2 et 4.3.

La limite d'énergie collisionnelle est supérieure à la limite de la première surface électronique excitée (l'intersection conique est située au minimum à 2.74 eV), le calcul n'étant effectué que sur la surface fondamentale, mais les effets non-adiabatiques sont considérés négligeables [207]. Le calcul est fait en 59 points d'énergies collisionnelles (distribution de plus dense à moins dense avec l'augmentation de l'énergie collisionnelle), avec pour chaque calcul entre 80 000 et 110 000 trajectoires simulées (respectivement pour les plus basses et plus hautes énergies collisionnelles). Chaque trajectoire est propagée jusqu'à ce que la distance séparant les fragments soit supérieure à 25 bohrs. Les erreurs relatives sur le moment cinétique total et l'énergie totale sont monitorées pour demeurer inférieures à  $10^{-7}$ . On considère dans un premier temps les états pseudo-liés comme dissociés, en effet tant que la densité du milieu n'est pas trop élevée, c'est-à-dire tant que le temps de collision moyen est plus long que le temps de vie moyen de ces états, ils se seront dissociés avant qu'un troisième corps ne provoque une collision et ne stabilise la molécule.

Afin de respecter la conservation de la parité dans les collisions inélastiques, le nombre quantique rotationnel est choisi comme le plus proche du nombre pseudo-quantique et de même parité que le nombre quantique rotationnel initial. Dans le cas de collisions réactives, aucune règle particulière n'est appliquée puisqu'il n'y a pas de conservation de la parité.

Cette étude représente un total de plus de 80 000 constantes de vitesse d'état-à-état calculées.

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )
0	0	2179.89	1	11	13108.28	2	23	31301.47
0	1	2298.38	1	12	14212.98	2	24	32590.52
0	2	2534.28	1	13	15372.60	2	25	33868.19
0	3	2885.44	1	14	16580.75	2	26	35129.94
0	4	3348.74	1	15	17831.22	2	27	36371.01
0	5	3920.17	1	16	19117.98	2	28	37586.29
0	6	4594.91	1	17	20435.25	3	0	13965.21
0	7	5367.53	1	18	21777.47	3	1	14066.30
0	8	6232.06	1	19	23139.36	3	2	14267.50
0	9	7182.15	1	20	24515.86	3	3	14566.88
0	10	8211.18	1	21	25902.15	3	4	14961.61
0	11	9312.41	1	22	27293.64	3	5	15448.05
0	12	10479.04	1	23	28685.94	3	6	16021.88
0	13	11704.34	1	24	30074.81	3	7	16678.20
0	14	12981.68	1	25	31456.16	3	8	17411.63
0	15	14304.61	1	26	32825.96	3	9	18216.47
0	16	15666.92	1	27	34180.23	3	10	19086.78
0	17	17062.63	1	28	35514.92	3	11	20016.47
0	18	18486.03	1	29	36825.83	3	12	20999.44
0	19	19931.71	1	30	38108.42	3	13	22029.57
0	20	21394.53	2	0	10269.02	3	14	23100.86
0	21	22869.62	2	1	10375.82	3	15	24207.42
0	22	24352.38	2	2	10588.38	3	16	25343.50
0	23	25838.46	2	3	10904.72	3	17	26503.52
0	24	27323.72	2	4	11321.92	3	18	27682.07
0	25	28804.23	2	5	11836.23	3	19	28873.91
0	26	30276.24	2	6	12443.17	3	20	30073.92
0	27	31736.12	2	7	13137.66	3	21	31277.11
0	28	33180.33	2	8	13914.18	3	22	32478.53
0	29	34605.39	2	9	14766.80	3	23	33673.26
0	30	36007.79	2	10	15689.39	3	24	34856.25
0	31	37383.89	2	11	16675.67	3	25	36022.27
1	0	6342.22	2	12	17719.33	3	26	37165.64
1	1	6454.80	2	13	18814.11	3	27	38279.93
1	2	6678.90	2	14	19953.80	4	0	17433.75
1	3	7012.46	2	15	21132.39	4	1	17529.19
1	4	7452.46	2	16	22344.02	4	2	17719.11
1	5	7995.01	2	17	23583.04	4	3	18001.64
1	6	8635.50	2	18	24843.99	4	4	18374.03
1	7	9368.66	2	19	26121.66	4	5	18832.76
1	8	10188.75	2	20	27411.01	4	6	19373.65
1	9	11089.65	2	21	28707.20	4	7	19991.93
1	10	12064.99	2	22	30005.54	4	8	20682.40

TABLE 4.1 – Spectre de H<sub>2</sub> calculé dans cette étude au moyen de l’algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [195].

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
4	9	21439.51	6	2	23940.81	8	1	29086.53
4	10	22257.50	6	3	24189.32	8	2	29229.67
4	11	23130.45	6	4	24516.57	8	3	29442.22
4	12	24052.40	6	5	24919.23	8	4	29721.66
4	13	25017.39	6	6	25393.33	8	5	30064.78
4	14	26019.51	6	7	25934.33	8	6	30467.67
4	15	27052.95	6	8	26537.26	8	7	30925.92
4	16	28112.00	6	9	27196.84	8	8	31434.62
4	17	29191.09	6	10	27907.51	8	9	31988.49
4	18	30284.71	6	11	28663.55	8	10	32581.95
4	19	31387.49	6	12	29459.13	8	11	33209.11
4	20	32494.07	6	13	30288.36	8	12	33863.86
4	21	33599.07	6	14	31145.32	8	13	34539.84
4	22	34697.02	6	15	32024.06	8	14	35230.39
4	23	35782.21	6	16	32918.58	8	15	35928.45
4	24	36848.48	6	17	33822.80	8	16	36626.39
4	25	37888.87	6	18	34730.49	8	17	37315.65
5	0	20675.65	6	19	35635.12	8	18	37986.10
5	1	20765.42	6	20	36529.69	9	0	31306.89
5	2	20944.04	6	21	37406.33	9	1	31372.38
5	3	21209.67	6	22	38255.72	9	2	31502.51
5	4	21559.65	7	0	26471.68	9	3	31695.55
5	5	21990.57	7	1	26549.82	9	4	31949.00
5	6	22498.34	7	2	26705.21	9	5	32259.61
5	7	23078.35	7	3	26936.12	9	6	32623.49
5	8	23725.50	7	4	27239.99	9	7	33036.16
5	9	24434.42	7	5	27613.56	9	8	33492.64
5	10	25199.45	7	6	28052.91	9	9	33987.50
5	11	26014.81	7	7	28553.58	9	10	34514.90
5	12	26874.64	7	8	29110.68	9	11	35068.63
5	13	27773.05	7	9	29718.95	9	12	35642.06
5	14	28704.19	7	10	30372.86	9	13	36228.05
5	15	29662.22	7	11	31066.69	9	14	36818.81
5	16	30641.39	7	12	31794.54	9	15	37405.54
5	17	31635.97	7	13	32550.39	9	16	37977.74
5	18	32640.24	7	14	33328.10	10	0	33332.40
5	19	33648.44	7	15	34121.36	10	1	33390.85
5	20	34654.69	7	16	34923.67	10	2	33506.87
5	21	35652.85	7	17	35728.19	10	3	33678.72
5	22	36636.32	7	18	36527.56	10	4	33903.87
5	23	37597.65	7	19	37313.55	10	5	34179.00
6	0	23689.63	7	20	38076.40	10	6	34500.11
6	1	23773.66	8	0	29014.53	10	7	34862.56

TABLE 4.2 – Spectre de  $H_2$  calculé dans cette étude au moyen de l’algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [195].

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )
10	8	35261.13	11	8	36705.99	12	9	38032.44
10	9	35690.01	11	9	37058.05	12	10	38282.03
10	10	36142.85	11	10	37422.61	13	0	37529.61
10	11	36612.65	11	11	37790.70	13	1	37560.50
10	12	37091.60	11	12	38151.16	13	2	37621.14
10	13	37570.75	12	0	36481.96	13	3	37709.24
10	14	38039.28	12	1	36523.59	13	4	37821.28
11	0	35068.09	12	2	36605.88	13	5	37952.43
11	1	35118.71	12	3	36726.88	13	6	38096.20
11	2	35219.03	12	4	36883.67	13	7	38243.66
11	3	35367.26	12	5	37072.38	14	0	38149.84
11	4	35560.75	12	6	37288.19	14	1	38166.95
11	5	35796.00	12	7	37525.18	14	2	38199.58
11	6	36068.77	12	8	37776.22	14	3	38244.36
11	7	36374.03						

TABLE 4.3 – Spectre de H<sub>2</sub> calculé dans cette étude au moyen de l’algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [195].

#### 4.1.5 Importance des effets quantiques

On compare les constantes de vitesse de (dés)excitation collisionnelle obtenues par méthodes QCT et TIQM.

Sur la partie supérieure de la fig. 4.4 sont représentés les résultats TIQM et QCT de la désexcitation rotationnelle pure de H<sub>2</sub>( $\nu, j$ ) induite par collision avec H. La désexcitation rovibrationnelle est présentée en partie basse. Comme attendu, des déviations importantes sont observées à basse température dûes à l’incapacité de la méthode QCT à prendre en compte l’effet de la ZPE, ce qui rend cette méthode inutilisable proche du seuil de la réaction (barrière dans le chemin de réaction située à 4836 K). A plus haute température, au-delà de quelques centaines de kelvins, l’approche QCT est assez précise à la fois concernant les transitions purement rotationnelles et rovibrationnelles. La déviation moyenne est alors d’un facteur 3 environ et elle diminue avec l’augmentation de température.

La fig. 4.5 présente la comparaison à 5000 K pour toutes les (dés)excitations pour une molécule initiale d’énergie interne inférieure à 22 000 K. On peut voir un accord global meilleur qu’un facteur 3 entre les deux jeux de données. Il est intéressant de noter que l’accord est meilleur pour les données dont l’intensité est plus élevée. Cela signifie que la qualité des constantes de vitesse QCT pour les transitions dominantes est bien meilleure que la qualité globale. Les données QCT sont ainsi plus proches des valeurs calculées par Lique [197] pour le canal inélastique que pour le canal réactif, où les effets quantiques sont plus importants particulièrement à basse et moyenne température.

Le bon accord observé entre les constantes de vitesse QCT et TIQM nous permet d’être en confiance quant à la qualité des nouvelles données haute température produites, ainsi que pour les états hautement excités de H<sub>2</sub>.

Une étude comparative a été faite avec les constantes de vitesse d’état initial spécifique

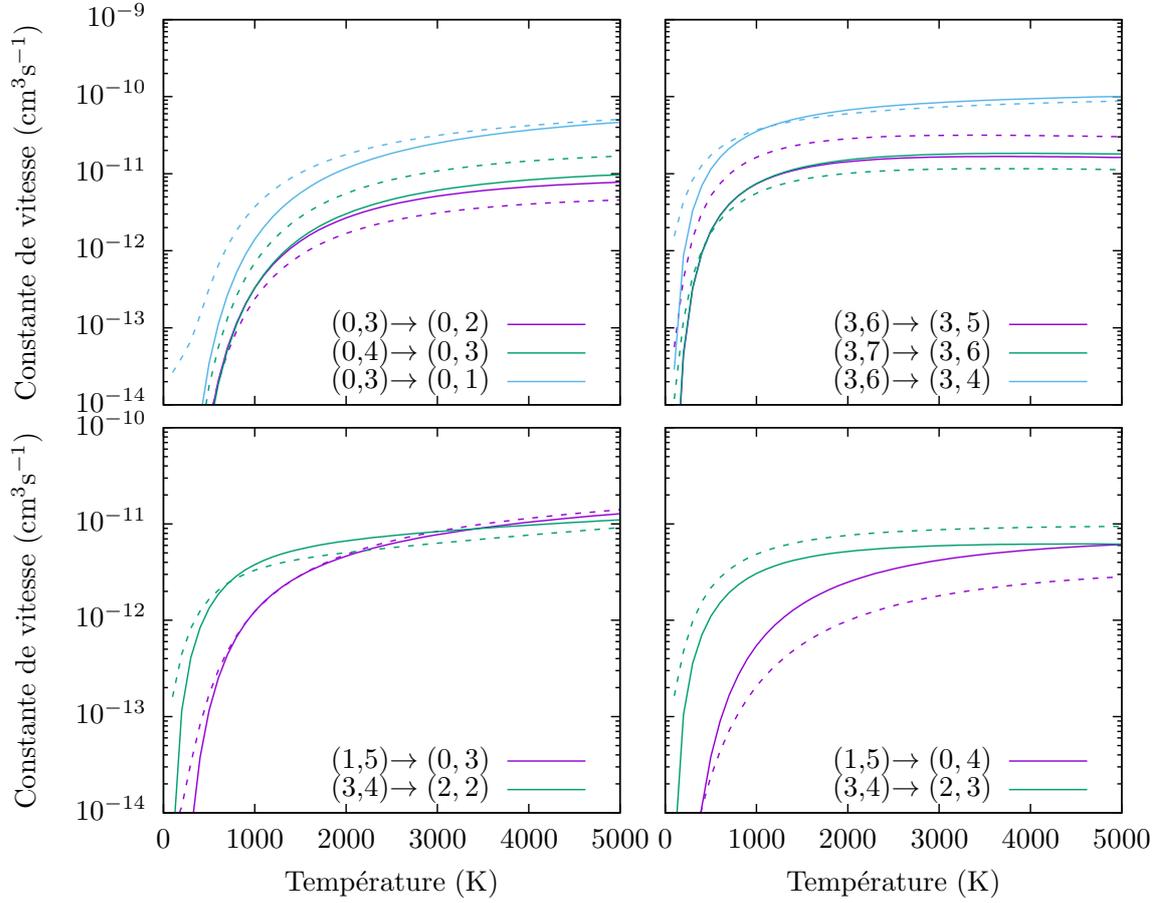


FIGURE 4.4 – Constantes de vitesse QCT (lignes pleines) et TIQM (lignes pointillées) pour des désexcitations purement rotationnelles (en haut) et rovibrationnelles (en bas) dans la collision de  $H_2$  par  $H$ . De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$  sur la PES CCI.

en utilisant la PES BKMP2 comparé aux résultats utilisant CCI et est présentée à 1000 K et 10 000 K en fig. 4.6 et 4.7.

Comme attendu, l'accord entre les deux surfaces est très bon dans le domaine des températures élevées. On note une légère différence entre les deux surfaces à 1000 K et 10 000 K pour les constantes de vitesse les plus basses (inférieures à  $10^{-22}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> à 1000 K et  $3 \times 10^{-12}$  à 10 000 K). Ces constantes de vitesse sont issues de transitions peu favorables d'états excités vers des états de faible excitation et inversement. On note deux valeurs à 10 000 K différant d'un ordre de grandeur, mais ce comportement est trop sporadique pour provenir d'un défaut de la surface et il peut s'agir de cas particuliers limites pour la méthode QCT.

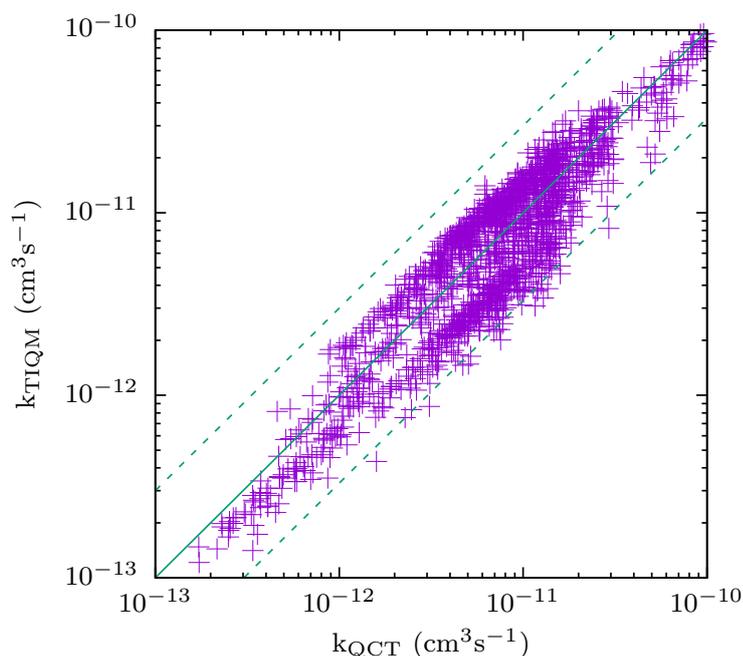


FIGURE 4.5 – Comparaison entre les constantes de vitesse QCT et TIQM à 5000 K sur la PES CCI pour toutes les (dés)excitations d'énergies internes initiales inférieures à 22 000 K par collision de  $\text{H}_2$  par H. Les lignes pointillées représentent un facteur 3 de déviation entre les deux jeux de données.

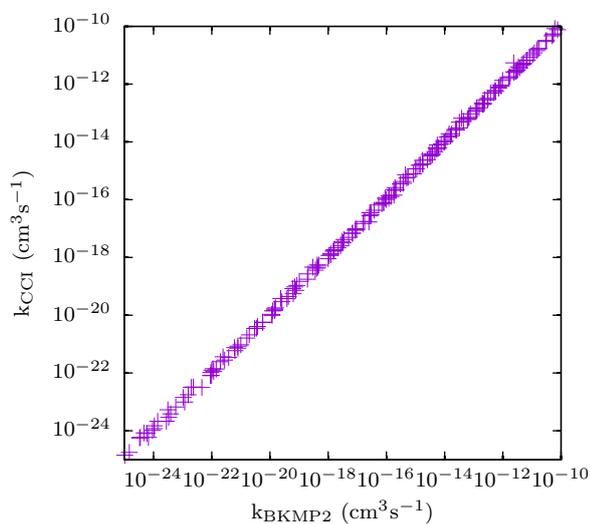


FIGURE 4.6 – Graphe comparatif des constantes de vitesse QCT d'état initial spécifique obtenues sur les PES BKMP2 et CCI à 1000 K pour la réaction  $\text{H} - \text{H}_2$ .

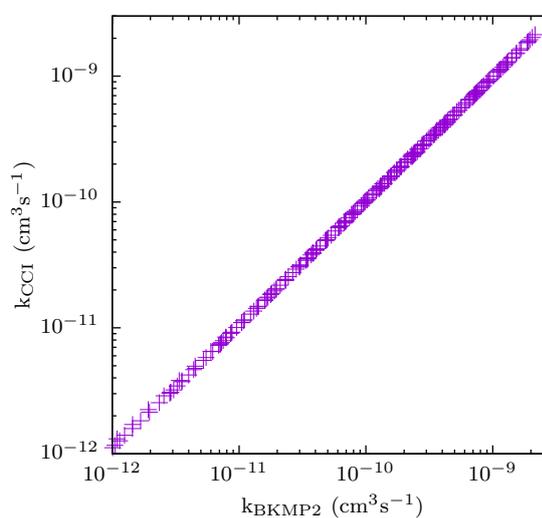


FIGURE 4.7 – Graphe comparatif des constantes de vitesse QCT d'état initial spécifique obtenues sur les PES BKMP2 et CCI à 10000 K pour la réaction  $\text{H} - \text{H}_2$ .

### 4.1.6 Influence de l'excitation interne sur la réactivité

a) **(Dés)excitation purement rotationnelle** La fig. 4.8 montre la variation de température des constantes de vitesse dans le cas de (dés)excitations purement rotationnelles depuis l'état fondamental et des états vibrationnellement excités.

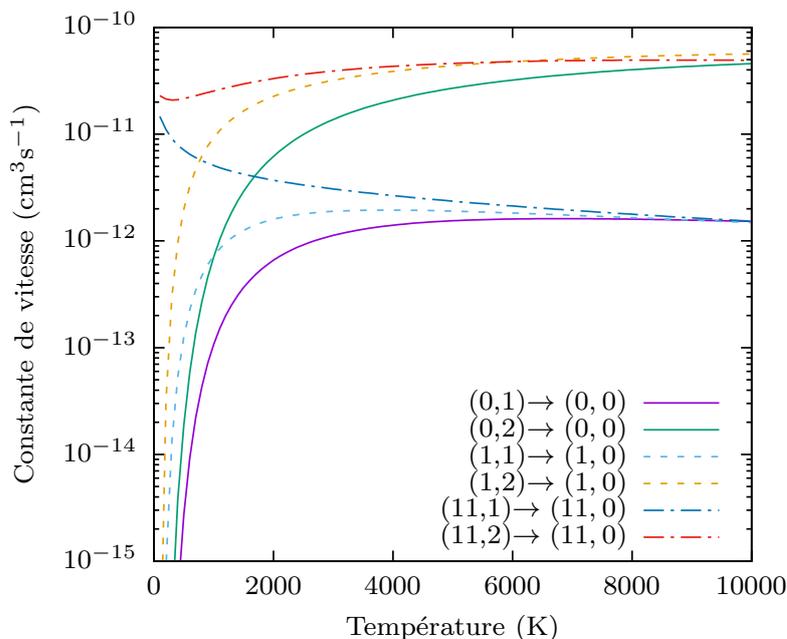


FIGURE 4.8 – Constantes de vitesse d'état-à-état QCT des (dés)excitations rovibrationnelles des transitions ortho-para- $H_2$  et para-para- $H_2$  pour des états vibrationnels initiaux élevés et bas dans la réaction  $H - H_2$ . De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

A partir de l'état vibrationnel fondamental, les constantes de vitesse des transitions conservant ou non le spin nucléaire augmentent rapidement avec l'augmentation de température. Les transitions conservant le spin nucléaire sont plus efficaces que les autres comme noté par Lique [197]. Cela est dû à la présence d'une barrière d'activation dans la PES qui empêche l'échange d'hydrogène menant à la conversion du spin nucléaire.

Avec un état vibrationnel initial plus élevé, on voit une augmentation de la constante de vitesse des transitions purement rotationnelles pour les deux processus (conservation et conversion du spin nucléaire), comme observé dans les précédentes études TIQM [191, 197]. Cet effet peut être expliqué par l'anisotropie de la PES, qui est fortement dépendante de la vibration de la molécule [208]. Pour une transition rotationnelle donnée, on note que la constante de vitesse des différents états vibrationnels tend à converger à haute température. Les constantes de vitesse des transitions conservant le spin nucléaire atteignent un plateau à plus basse température que concernant l'état vibrationnel fondamental, comme on peut le voir en fig. 4.8.

Un point intéressant est la décroissance des constantes de vitesse pour les processus de conversion du spin nucléaire aux hautes températures. Seules les collisions réactives participent à ce processus, comme à haute température l'énergie cinétique commence à

être efficacement échangé en énergie interne rotationnelle, cela mène à la formation de  $\text{H}_2$  rotationnellement excité. Un tel effet n'est peu ou pas observé dans le cas des transitions conservant le spin nucléaire, la contribution dominante étant les collisions non-réactives qui favorisent de faibles changements d'énergie interne. On peut aussi noter, comme Lique et al. [209], que le processus de conversion ortho-para- $\text{H}_2$  est plus lent que le processus opposé.

**b) (Dés)excitation rovibrationnelle** La fig. 4.9 présente la dépendance en température des constantes de vitesse pour des transitions à  $\Delta\nu$  fixé. Pour les deux processus, conservant ou non le spin nucléaire, les constantes de vitesse croissent avec l'incrément de l'état rotationnel de la diatomique finale. L'excitation rotationnelle est plus efficace que la désexcitation rotationnelle. On peut expliquer cela par la propension du système à conserver, autant que possible, l'énergie interne. Pour le processus de conversion du spin nucléaire, c'est-à-dire pour les trajectoires réactives, il y a une croissance rapide à basse température et une décroissance plus lente et régulière sur le reste de la gamme de températures, comme vu en fig. 4.8. Pour le processus de conservation du spin, incluant une partie des trajectoires réactives et les trajectoires inélastiques, les constantes de vitesse tendent à être constantes au-delà de quelques centaines de kelvins.

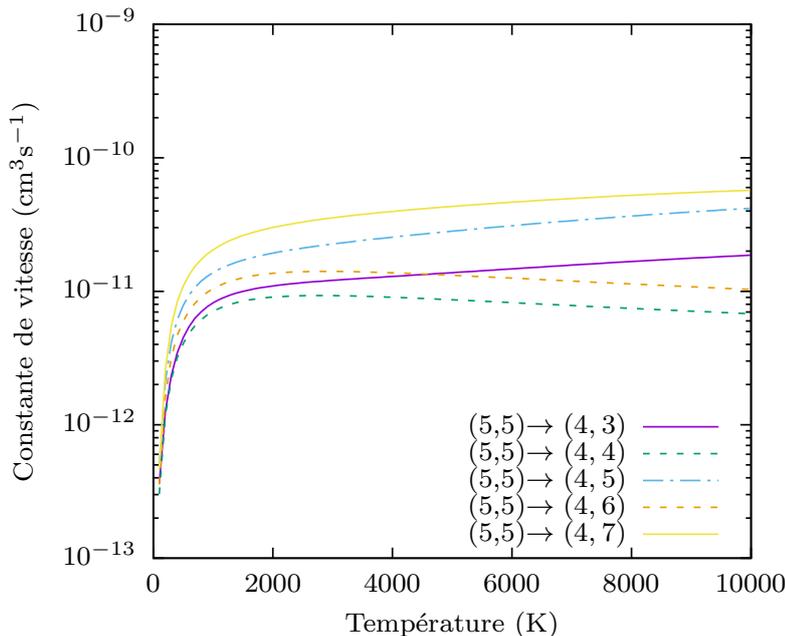


FIGURE 4.9 – Constantes de vitesse QCT d'état-à-état dans le cas de (dés)excitations rovibrationnelles avec  $\Delta\nu = 1$  dans la réaction  $\text{H} - \text{H}_2$ . De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

La fig. 4.10 montre la dépendance en température des constantes de vitesse dans le cas de (dés)excitations rovibrationnelles pour des transitions à  $\Delta j$  fixé. La variation de température de ces taux est similaire à ce qui est observé en fig. 4.9, montrant une croissance des taux à mesure que  $\Delta\nu$  diminue. Il est intéressant de noter que les constantes de

vitesse rovibrationnelles sont plus faibles que celles d'excitations purement rotationnelles. Ces différences restent faibles, allant jusqu'à un ordre de grandeur pour des grands  $\Delta\nu$ , s'amenuisant pour des valeurs initiales de  $\nu$  plus élevées. Le fort couplage entre les états vibrationnels de  $H_2$  induit par la collision avec l'atome d'hydrogène explique cet effet.

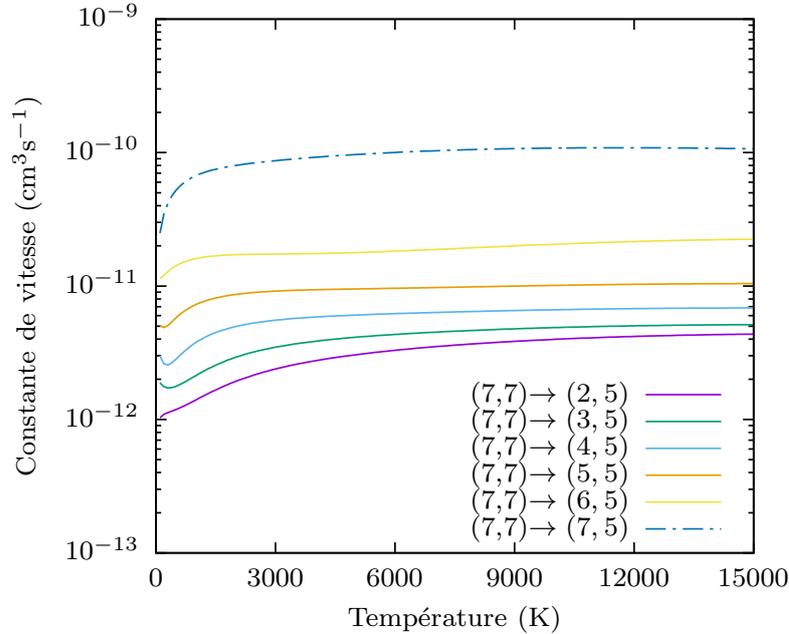


FIGURE 4.10 – Constantes de vitesse QCT d'état-à-état dans le cas de (dés)excitations rovibrationnelles à  $\Delta j = 2$  dans la réaction  $H - H_2$ . De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

Sur la fig. 4.11 on représente les constantes de vitesse pour des transitions conservant le spin nucléaire avec  $\Delta\nu = 2$  à différentes valeurs de  $\nu$  initiales. Pour des températures inférieures à 2000 K, les constantes de vitesse augmentent avec l'état vibrationnel initial. A l'opposé, pour les hautes températures, les taux les plus hauts concernent les niveaux vibrationnels initiaux les plus bas. Pour ces hautes énergies collisionnelles, l'énergie cinétique est échangée efficacement en énergie interne, menant à la formation de molécules de  $H_2$  dans de nombreux états excités différents. Comme le nombre de canaux rovibrationnels ouverts augmente à plus haut niveau vibrationnel initial, il y a une baisse de la magnitude dans un canal donné pour des niveaux vibrationnels initiaux élevés. La grande différence dans le comportement entre la constante à  $\nu = 9$  et  $\nu = 4$  s'explique par le fait que pour des niveaux vibrationnels assez élevés, il n'y a plus de seuil de réaction ce qui augmente la réactivité à basse température.

Le comportement inhabituel des constantes de vitesse représentées, à savoir une décroissance des taux en augmentant la température puis une croissance qui reprend au-delà d'un palier, peut être interprété sur la base des contributions respectives des processus inélastiques et réactifs. A basse température, comme discuté par Lique [197], les transitions rovibrationnelles procèdent principalement par le biais du processus réactif (à état rovibrationnel initial excité), ce qui mène à une décroissance de la constante de vitesse

en augmentant la température. A haute température, au-delà de 5000 K, le processus de relaxation est dominé par les collisions non-réactives et la constante de vitesse augmente à nouveau.

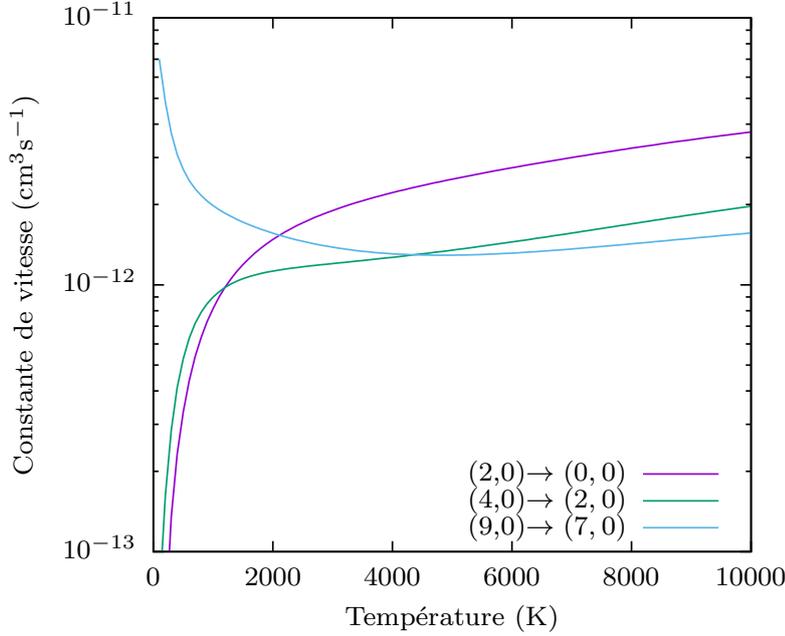


FIGURE 4.11 – Constantes de vitesse QCT d'état-à-état dans le cas de désexcitations vibrationnelles dans la réaction  $\text{H} - \text{H}_2$ . De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

Il a aussi été observé, à haute température, que les constantes de vitesse des désexcitations rovibrationnelles se rapprochent fortement de celles du processus de désexcitation purement rotationnelle, visible en fig. 4.12. Contrairement aux processus de conversion de spin nucléaire, qui décroissent avec l'augmentation de température (dû à l'augmentation du nombre de canaux rovibrationnels ouverts), les constantes de vitesse de désexcitation rovibrationnelle ne montrent pas signe d'un tel comportement, et montrent toujours une légère croissance avec la température.

Les données obtenues ont permis de calculer la constante de vitesse thermalisée à 300 K  $\bar{k}_{1 \rightarrow 0}(T)$ , en comparaison avec les données expérimentales de Heidner et Kasper [210]. Le calcul de la constante est :

$$\bar{k}_{1 \rightarrow 0}(T) = \frac{\sum_{j=0}^{29} \sum_{j'=0}^{31} w_j (2j+1) e^{-\epsilon_{1,j}/kT} k_{1,j \rightarrow 0,j'}(T)}{Q(T)}$$

$$Q(T) = \sum_j w_j (2j+1) e^{-\epsilon_{1,j}/kT}, \quad (4.2)$$

avec  $\epsilon_{1,j}$  l'énergie de l'état  $(\nu = 1, j)$  et  $w_j$  la dégénérescence de l'état (1 pour le para- $\text{H}_2$  et 3 pour l'ortho- $\text{H}_2$ ).

Les résultats sont présentés dans la tab. 4.4 comparés avec les calculs QCT de Mandy et Martin [211] et de Garcia et Laganà [212]. Comme on aurait pu l'anticiper, les résultats

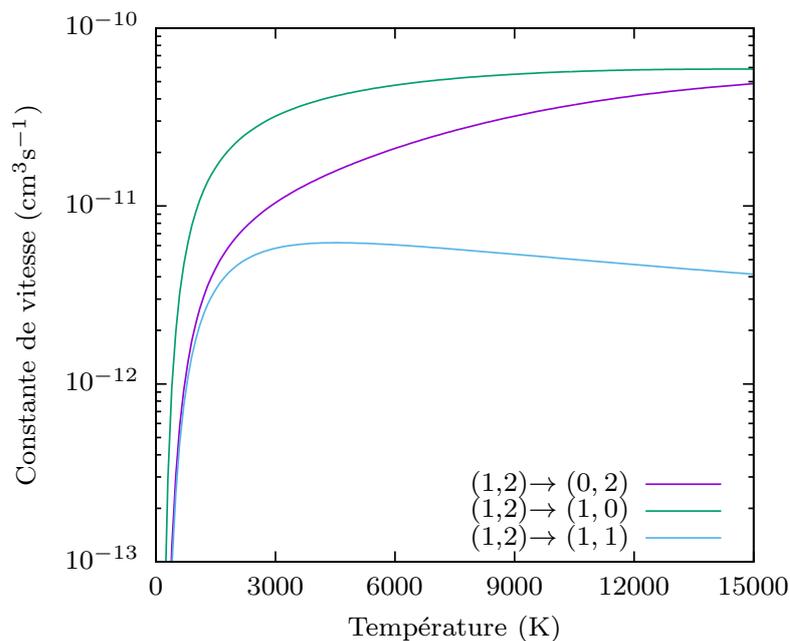


FIGURE 4.12 – Constantes de vitesse QCT d'état-à-état des processus de désexcitation rovibrationnelle et purement rotationnelle de  $H_2$  par collision avec  $H$ . De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

produits ne reproduisent pas vraiment les données expérimentales. La température de l'expérience étant dans la limite du domaine de validité de la méthode QCT. Il est tout de même à noter le bien meilleur accord des données QCT actuelles utilisant la PES de Mielke et al. [195] avec les calculs TIQM et la donnée expérimentale comparées aux précédentes études QCT.

Reference	$\bar{k}_{1 \rightarrow 0}(T)$
Données expérimentales : Heidner & Kasper (1972)	$3.0 \pm 1.5$
Calculs TIQM : Lique (2015)	1.8
Calculs QCT : Martin & Mandy (1995)	0.8
Calculs QCT : Garcia & Laganà (1986)	1.1
Calculs QCT : Ce travail	1.28

TABLE 4.4 – Constantes de vitesse thermalisées à 300 K pour la réaction  $H_2(v = 1) + H \rightarrow H_2(v' = 0) + H$ . Les constantes de vitesse sont en unités de  $10^{-13} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ .

Des tables de valeurs de constantes de vitesse d'état-à-état à 1000 K et à 8000 K sont fournies en tab. 4.5 et 4.6.

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
3	0	0	0	3.854e-13	3	2	0	0	2.657e-13	4	1	0	0	3.615e-14
3	0	0	1	4.390e-13	3	2	0	1	2.967e-13	4	1	0	1	5.583e-13
3	0	0	2	1.910e-12	3	2	0	2	1.561e-12	4	1	0	2	2.858e-13
3	0	0	3	9.564e-13	3	2	0	3	7.942e-13	4	1	0	3	1.573e-12
3	0	0	4	3.577e-12	3	2	0	4	3.109e-12	4	1	0	4	7.377e-13
3	0	0	5	1.617e-12	3	2	0	5	1.507e-12	4	1	0	5	3.216e-12
3	0	0	6	4.921e-12	3	2	0	6	4.680e-12	4	1	0	6	1.512e-12
3	0	1	0	7.509e-13	3	2	1	0	4.984e-13	4	1	1	0	1.331e-13
3	0	1	1	1.025e-12	3	2	1	1	6.618e-13	4	1	1	1	1.286e-12
3	0	1	2	3.495e-12	3	2	1	2	2.728e-12	4	1	1	2	9.089e-13
3	0	1	3	2.028e-12	3	2	1	3	1.579e-12	4	1	1	3	3.129e-12
3	0	1	4	5.325e-12	3	2	1	4	4.491e-12	4	1	1	4	1.703e-12
3	0	1	5	2.763e-12	3	2	1	5	2.401e-12	4	1	1	5	5.084e-12
3	0	1	6	5.395e-12	3	2	1	6	5.535e-12	4	1	1	6	2.397e-12
3	0	2	0	1.744e-12	3	2	2	0	1.031e-12	4	1	2	0	3.380e-13
3	0	2	1	2.699e-12	3	2	2	1	1.926e-12	4	1	2	1	2.768e-12
3	0	2	2	7.565e-12	3	2	2	2	5.705e-12	4	1	2	2	2.159e-12
3	0	2	3	4.966e-12	3	2	2	3	4.087e-12	4	1	2	3	6.341e-12
3	0	2	4	8.934e-12	3	2	2	4	8.799e-12	4	1	2	4	3.570e-12
3	0	2	5	6.528e-12	3	2	2	5	6.019e-12	4	1	2	5	8.767e-12
3	0	2	6	9.436e-12	3	2	2	6	9.182e-12	4	1	2	6	4.865e-12
3	1	0	0	8.406e-14	4	0	0	0	1.744e-13	4	2	0	0	1.164e-13
3	1	0	1	9.791e-13	4	0	0	1	1.905e-13	4	2	0	1	1.131e-13
3	1	0	2	5.743e-13	4	0	0	2	1.016e-12	4	2	0	2	6.574e-13
3	1	0	3	2.545e-12	4	0	0	3	5.217e-13	4	2	0	3	3.114e-13
3	1	0	4	1.263e-12	4	0	0	4	2.194e-12	4	2	0	4	1.454e-12
3	1	0	5	4.251e-12	4	0	0	5	9.573e-13	4	2	0	5	6.783e-13
3	1	0	6	1.962e-12	4	0	0	6	3.806e-12	4	2	0	6	2.713e-12
3	1	1	0	2.099e-13	4	0	1	0	4.475e-13	4	2	1	0	2.176e-13
3	1	1	1	1.957e-12	4	0	1	1	5.931e-13	4	2	1	1	3.246e-13
3	1	1	2	1.352e-12	4	0	1	2	2.162e-12	4	2	1	2	1.300e-12
3	1	1	3	4.202e-12	4	0	1	3	1.199e-12	4	2	1	3	8.121e-13
3	1	1	4	2.270e-12	4	0	1	4	3.856e-12	4	2	1	4	2.492e-12
3	1	1	5	5.503e-12	4	0	1	5	1.914e-12	4	2	1	5	1.355e-12
3	1	1	6	2.863e-12	4	0	1	6	5.385e-12	4	2	1	6	3.699e-12
3	1	2	0	6.104e-13	4	0	2	0	8.999e-13	4	2	2	0	4.724e-13
3	1	2	1	4.453e-12	4	0	2	1	1.412e-12	4	2	2	1	8.192e-13
3	1	2	2	3.594e-12	4	0	2	2	4.515e-12	4	2	2	2	2.626e-12
3	1	2	3	8.290e-12	4	0	2	3	2.894e-12	4	2	2	3	1.822e-12
3	1	2	4	5.603e-12	4	0	2	4	7.469e-12	4	2	2	4	4.410e-12
3	1	2	5	9.187e-12	4	0	2	5	4.119e-12	4	2	2	5	2.742e-12
3	1	2	6	7.225e-12	4	0	2	6	7.875e-12	4	2	2	6	6.005e-12

TABLE 4.5 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{H}_2(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{H}$  à 1000 K.

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
3	0	0	0	1.592e-12	3	2	0	0	1.617e-12	4	1	0	0	1.884e-13
3	0	0	1	1.217e-12	3	2	0	1	1.093e-12	4	1	0	1	2.984e-12
3	0	0	2	9.944e-12	3	2	0	2	8.872e-12	4	1	0	2	1.189e-12
3	0	0	3	2.852e-12	3	2	0	3	2.749e-12	4	1	0	3	8.396e-12
3	0	0	4	1.923e-11	3	2	0	4	1.523e-11	4	1	0	4	2.456e-12
3	0	0	5	4.710e-12	3	2	0	5	4.742e-12	4	1	0	5	1.438e-11
3	0	0	6	1.828e-11	3	2	0	6	1.985e-11	4	1	0	6	3.783e-12
3	0	1	0	2.043e-12	3	2	1	0	1.735e-12	4	1	1	0	2.898e-13
3	0	1	1	1.658e-12	3	2	1	1	1.483e-12	4	1	1	1	3.385e-12
3	0	1	2	1.120e-11	3	2	1	2	9.401e-12	4	1	1	2	1.761e-12
3	0	1	3	3.804e-12	3	2	1	3	3.622e-12	4	1	1	3	8.691e-12
3	0	1	4	1.773e-11	3	2	1	4	1.604e-11	4	1	1	4	3.395e-12
3	0	1	5	6.003e-12	3	2	1	5	5.836e-12	4	1	1	5	1.381e-11
3	0	1	6	1.811e-11	3	2	1	6	1.959e-11	4	1	1	6	5.067e-12
3	0	2	0	6.972e-12	3	2	2	0	4.876e-12	4	1	2	0	3.925e-13
3	0	2	1	3.079e-12	3	2	2	1	2.814e-12	4	1	2	1	5.397e-12
3	0	2	2	2.998e-11	3	2	2	2	2.453e-11	4	1	2	2	2.699e-12
3	0	2	3	6.449e-12	3	2	2	3	6.339e-12	4	1	2	3	1.308e-11
3	0	2	4	3.122e-11	3	2	2	4	3.503e-11	4	1	2	4	4.892e-12
3	0	2	5	9.931e-12	3	2	2	5	9.801e-12	4	1	2	5	1.814e-11
3	0	2	6	2.781e-11	3	2	2	6	3.156e-11	4	1	2	6	7.273e-12
3	1	0	0	2.742e-13	4	0	0	0	9.534e-13	4	2	0	0	9.495e-13
3	1	0	1	5.452e-12	4	0	0	1	7.135e-13	4	2	0	1	6.545e-13
3	1	0	2	1.988e-12	4	0	0	2	5.498e-12	4	2	0	2	5.455e-12
3	1	0	3	1.395e-11	4	0	0	3	1.805e-12	4	2	0	3	1.781e-12
3	1	0	4	3.730e-12	4	0	0	4	1.235e-11	4	2	0	4	1.025e-11
3	1	0	5	1.937e-11	4	0	0	5	2.937e-12	4	2	0	5	3.038e-12
3	1	0	6	5.605e-12	4	0	0	6	1.701e-11	4	2	0	6	1.515e-11
3	1	1	0	4.075e-13	4	0	1	0	1.057e-12	4	2	1	0	9.728e-13
3	1	1	1	6.351e-12	4	0	1	1	1.089e-12	4	2	1	1	9.642e-13
3	1	1	2	2.726e-12	4	0	1	2	6.020e-12	4	2	1	2	5.358e-12
3	1	1	3	1.462e-11	4	0	1	3	2.465e-12	4	2	1	3	2.472e-12
3	1	1	4	4.890e-12	4	0	1	4	1.180e-11	4	2	1	4	1.034e-11
3	1	1	5	1.845e-11	4	0	1	5	4.133e-12	4	2	1	5	3.930e-12
3	1	1	6	7.078e-12	4	0	1	6	1.508e-11	4	2	1	6	1.409e-11
3	1	2	0	7.133e-13	4	0	2	0	1.716e-12	4	2	2	0	1.495e-12
3	1	2	1	1.868e-11	4	0	2	1	1.770e-12	4	2	2	1	1.560e-12
3	1	2	2	4.688e-12	4	0	2	2	9.522e-12	4	2	2	2	8.631e-12
3	1	2	3	3.293e-11	4	0	2	3	3.768e-12	4	2	2	3	3.633e-12
3	1	2	4	8.108e-12	4	0	2	4	1.669e-11	4	2	2	4	1.482e-11
3	1	2	5	3.083e-11	4	0	2	5	6.165e-12	4	2	2	5	5.989e-12
3	1	2	6	1.242e-11	4	0	2	6	1.833e-11	4	2	2	6	1.873e-11

TABLE 4.6 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{H}_2(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{H}$  à 8000 K.

### 4.1.7 Rôle du processus CID sur la réactivité

Comme mentionné précédemment, le processus de dissociation par collision induite est inclus dans les calculs QCT. Ce processus est très souvent négligé dans les calculs quantiques ainsi que dans une partie des études QCT précédentes, alors que c'est un canal qui est supposé dominant à haute température ou haute énergie interne. Les précédentes études théoriques [213, 214, 215] ont été effectuées sur la surface LSTH [200], Esposito et Capitelli [216] ont trouvé des résultats assez similaires avec la PES BKMP2 [203] et un bon accord avec les données expérimentales de Scott et al. [217]. Cependant dans ces études, seul ce processus est étudié sans faire d'étude comparative avec les autres canaux de la réaction. De plus, aucune étude du processus CID n'a utilisé la surface de Mielke et al. [195] qui présente un meilleur accord de manière générale avec les données expérimentales que les PES précédentes. On étudie en fig. 4.13 les importances respectives des processus inélastiques, réactifs, et de dissociation.

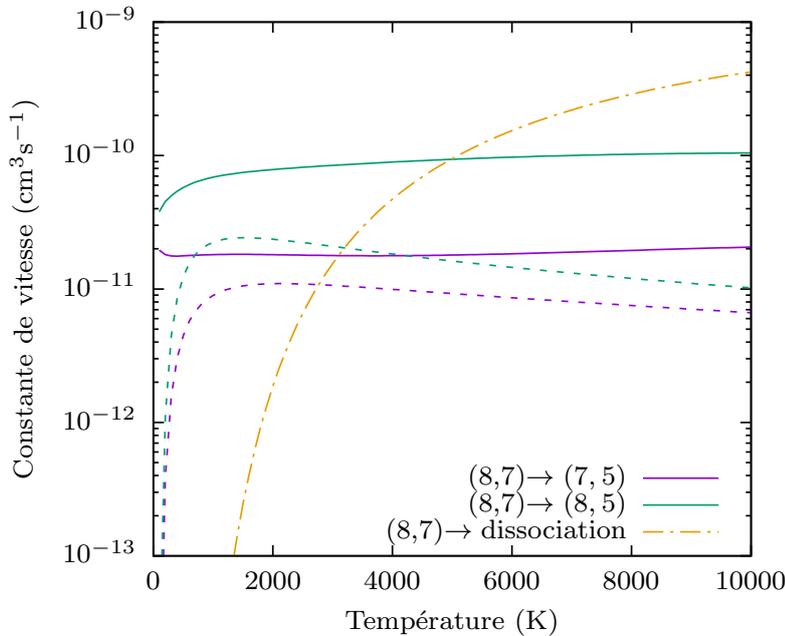


FIGURE 4.13 – Constantes de vitesse pour le processus de (dés)excitation rovibrationnelle (ligne pleine), en ne considérant que le canal réactif (ligne pointillées) et pour la dissociation (ligne en tirets-pointillés) dans la collision de  $H_2$  par  $H$ . De l'état initial  $(\nu, j)$  à l'état final  $(\nu', j')$ .

Comme on peut le voir, les excitations purement rotationnelles sont principalement induites par le processus inélastique, cet effet est plus visible encore en augmentant la température. Concernant l'excitation rovibrationnelle, le comportement est relativement similaire. On voit tout de même que le processus inélastique est moins dominant que dans le cas des transitions purement rotationnelles. Comme attendu, quand la température est supérieure à quelques milliers de kelvins, le processus d'excitation dû aux collisions réactives décroît à cause de la dissociation. Celle-ci devient en effet dominante au-delà

de 5000 K. Entre 3000 K et 5000 K il y a clairement une compétition entre l'excitation collisionnelle à travers le processus réactif et le processus de dissociation. On peut en déduire que les données obtenues pour des applications à hautes températures négligeant la dissociation ne sont pas fiables. Il est aussi important de rappeler que la dissociation est aussi non-négligeable lorsque l'énergie interne de la molécule initiale de  $H_2$  est élevée, avec des différences dans la constante de vitesse allant jusqu'à 4 ordres de grandeur pour des constantes de vitesse provenant de l'état rovibrationnel fondamental et des plus excités.

Les constantes de vitesse de dissociation obtenues dans cette étude ont permis de calculer la constante de vitesse thermalisée de ce processus. Nous disposons de plus d'une option supplémentaire dont n'ont pas fait part les autres études concernant le processus CID, la façon de traiter les états quasi-liés, en les comptant ou non dans le canal dissociatif.

Le premier calcul consiste à considérer la limite de milieu très diffus (temps de collision moyen très long comparé au temps de vie moyen des molécules de  $H_2$  quasi-liées). Les états quasi-liés peuvent donc être tous comptés comme dissociés.

L'autre cas extrême correspond au cas de milieux extrêmement denses (temps de collision moyen très court comparé au temps de vie moyen des états quasi-liés de  $H_2$ ). Les états quasi-liés sont stabilisés par collision avec d'autres atomes de H bien avant la fin de leur temps de vie, les molécules quasi-liés sont donc toutes comptées comme des molécules liés.

La constante est comparée aux résultats précédents afin de voir l'impact de la PES sur les résultats en fig. 4.14. Il y a un accord parfait entre les calculs utilisant uniquement les trajectoires dissociées et les résultats utilisés par Cohen et Westberg [218], qui correspondent aussi aux résultats QCT obtenus par Esposito et al. [219]. En effet ces données ont été obtenues aussi par calcul QCT ne considérant que les états dissociés d'où le très bon accord. On voit ici que le fait d'utiliser la PES la plus récente ne semble pas avoir un impact sur les constantes de vitesse CID. La prise en compte des états quasi-liés augmente la constante de vitesse thermalisée comme on aurait pu s'y attendre.

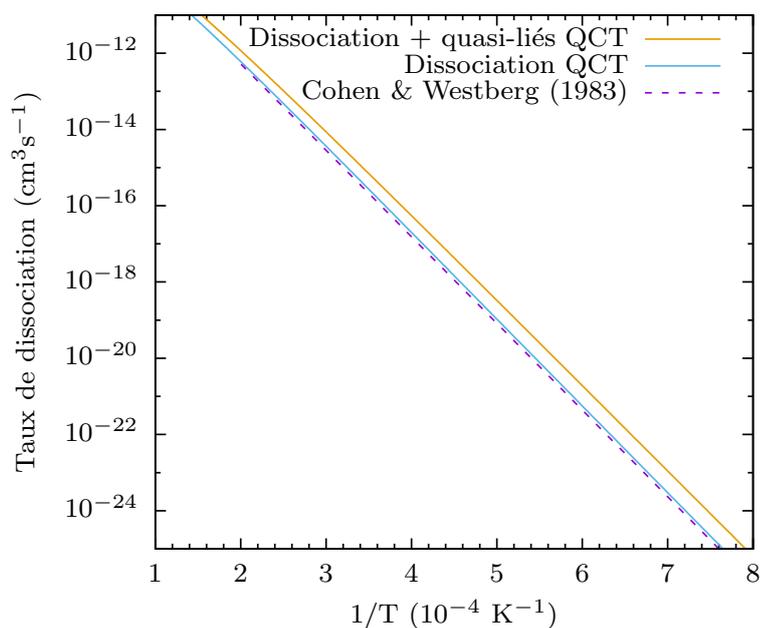


FIGURE 4.14 – Constante de vitesse QCT thermalisée, considérant ou non les états quasi-liés comme dissociés pour le processus CID comparé aux précédentes études [218] (en traits pointillés), sur la PES CCI pour la collision  $\text{H} - \text{H}_2$ .

Une partie des constantes de vitesse d'état initial spécifique menant à la dissociation est jointe pour une température de 3000 K, en milieu diffus en tab. 4.7 et en milieu très dense en tab. 4.8.

$\nu$	$j$	k(T)	$\nu$	$j$	k(T)	$\nu$	$j$	k(T)
0	0	2.983e-19	2	0	4.123e-17	4	0	4.883e-15
0	1	3.007e-19	2	1	4.552e-17	4	1	5.092e-15
0	2	3.204e-19	2	2	5.123e-17	4	2	6.106e-15
0	3	4.451e-19	2	3	6.602e-17	4	3	7.182e-15
0	4	4.423e-19	2	4	8.301e-17	4	4	8.633e-15
0	5	7.259e-19	2	5	1.093e-16	4	5	1.051e-14
0	6	1.057e-18	2	6	1.866e-16	4	6	1.278e-14
0	7	1.844e-18	2	7	3.325e-16	4	7	1.756e-14
0	8	2.835e-18	2	8	5.680e-16	4	8	2.358e-14
0	9	5.096e-18	2	9	1.060e-15	4	9	3.470e-14
0	10	1.008e-17	2	10	2.072e-15	4	10	5.457e-14
0	11	1.905e-17	2	11	3.468e-15	4	11	8.660e-14
0	12	3.907e-17	2	12	4.931e-15	4	12	1.433e-13
0	13	7.798e-17	2	13	7.057e-15	4	13	2.412e-13
0	14	1.995e-16	2	14	1.195e-14	4	14	4.167e-13
0	15	5.721e-16	2	15	2.127e-14	4	15	7.228e-13
0	16	1.347e-15	2	16	3.733e-14	4	16	1.261e-12
0	17	2.638e-15	2	17	6.785e-14	4	17	2.272e-12
0	18	4.386e-15	2	18	1.323e-13	4	18	4.145e-12
0	19	7.647e-15	2	19	2.457e-13	4	19	7.428e-12
1	0	3.646e-18	3	0	6.638e-16	5	0	2.940e-14
1	1	3.932e-18	3	1	6.685e-16	5	1	3.019e-14
1	2	4.328e-18	3	2	8.327e-16	5	2	3.246e-14
1	3	5.715e-18	3	3	9.961e-16	5	3	3.694e-14
1	4	7.272e-18	3	4	1.178e-15	5	4	4.214e-14
1	5	9.989e-18	3	5	1.690e-15	5	5	5.373e-14
1	6	1.465e-17	3	6	2.394e-15	5	6	7.196e-14
1	7	2.513e-17	3	7	3.665e-15	5	7	1.008e-13
1	8	4.002e-17	3	8	5.149e-15	5	8	1.445e-13
1	9	7.237e-17	3	9	6.853e-15	5	9	2.216e-13
1	10	1.282e-16	3	10	9.959e-15	5	10	3.312e-13
1	11	3.001e-16	3	11	1.450e-14	5	11	5.228e-13
1	12	7.744e-16	3	12	2.349e-14	5	12	8.469e-13
1	13	1.517e-15	3	13	4.058e-14	5	13	1.414e-12
1	14	2.789e-15	3	14	7.056e-14	5	14	2.373e-12
1	15	4.312e-15	3	15	1.227e-13	5	15	3.993e-12
1	16	7.020e-15	3	16	2.240e-13	5	16	6.694e-12
1	17	1.197e-14	3	17	4.083e-13	5	17	1.134e-11
1	18	2.255e-14	3	18	7.528e-13	5	18	1.948e-11
1	19	4.179e-14	3	19	1.411e-12	5	19	3.368e-11

TABLE 4.7 – Tables de constantes de vitesse d'état initial spécifique de dissociation (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{H}_2(\nu = 0 - 5, j = 0 - 19) \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}$  à 3000 K en milieu diffus.

$\nu$	$j$	k(T)	$\nu$	$j$	k(T)	$\nu$	$j$	k(T)
0	0	7.854e-20	2	0	1.295e-17	4	0	1.719e-15
0	1	8.587e-20	2	1	1.377e-17	4	1	1.710e-15
0	2	9.801e-20	2	2	1.571e-17	4	2	2.052e-15
0	3	1.271e-19	2	3	1.928e-17	4	3	2.466e-15
0	4	1.520e-19	2	4	2.478e-17	4	4	2.876e-15
0	5	2.266e-19	2	5	3.298e-17	4	5	3.828e-15
0	6	3.686e-19	2	6	4.879e-17	4	6	4.931e-15
0	7	6.365e-19	2	7	7.376e-17	4	7	6.735e-15
0	8	9.605e-19	2	8	1.367e-16	4	8	9.008e-15
0	9	1.985e-18	2	9	2.178e-16	4	9	1.258e-14
0	10	3.639e-18	2	10	4.309e-16	4	10	1.914e-14
0	11	7.662e-18	2	11	9.888e-16	4	11	2.942e-14
0	12	1.523e-17	2	12	1.738e-15	4	12	4.610e-14
0	13	2.905e-17	2	13	2.847e-15	4	13	7.636e-14
0	14	6.047e-17	2	14	4.871e-15	4	14	1.309e-13
0	15	1.504e-16	2	15	7.718e-15	4	15	2.263e-13
0	16	3.656e-16	2	16	1.319e-14	4	16	3.911e-13
0	17	8.695e-16	2	17	2.279e-14	4	17	7.037e-13
0	18	1.788e-15	2	18	4.576e-14	4	18	1.279e-12
0	19	3.120e-15	2	19	8.182e-14	4	19	2.267e-12
1	0	1.141e-18	3	0	1.469e-16	5	0	1.019e-14
1	1	1.254e-18	3	1	1.440e-16	5	1	1.041e-14
1	2	1.453e-18	3	2	1.687e-16	5	2	1.202e-14
1	3	1.814e-18	3	3	2.267e-16	5	3	1.345e-14
1	4	2.374e-18	3	4	2.961e-16	5	4	1.578e-14
1	5	3.370e-18	3	5	4.314e-16	5	5	1.893e-14
1	6	4.613e-18	3	6	6.634e-16	5	6	2.529e-14
1	7	7.235e-18	3	7	9.749e-16	5	7	3.360e-14
1	8	1.228e-17	3	8	1.573e-15	5	8	4.597e-14
1	9	2.130e-17	3	9	2.363e-15	5	9	6.803e-14
1	10	3.853e-17	3	10	3.945e-15	5	10	1.025e-13
1	11	6.659e-17	3	11	5.780e-15	5	11	1.584e-13
1	12	1.536e-16	3	12	8.824e-15	5	12	2.519e-13
1	13	3.575e-16	3	13	1.445e-14	5	13	4.088e-13
1	14	7.614e-16	3	14	2.369e-14	5	14	6.977e-13
1	15	1.545e-15	3	15	4.040e-14	5	15	1.154e-12
1	16	2.742e-15	3	16	7.213e-14	5	16	1.938e-12
1	17	4.664e-15	3	17	1.317e-13	5	17	3.413e-12
1	18	8.467e-15	3	18	2.427e-13	5	18	5.997e-12
1	19	1.506e-14	3	19	4.522e-13	5	19	1.026e-11

TABLE 4.8 – Tables de constantes de vitesse d'état initial spécifique de dissociation (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{H}_2(\nu = 0 - 5, j = 0 - 19) \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}$  à 3000 K en milieu très dense.

### 4.1.8 Etude du processus de recombinaison à 3 corps

Si on considère un milieu à l'équilibre thermodynamique, on peut calculer à l'aide du principe du bilan détaillé, les constantes de vitesse d'une réaction à partir de la constante de vitesse de la réaction inverse. Il est donc possible, à partir de la constante de vitesse de dissociation thermalisée de la réaction  $H + H_2 \rightarrow H + H + H$  d'obtenir la constante de vitesse de recombinaison à trois corps (TBR en anglais). Précédemment cette constante de vitesse a été mesurée expérimentalement par Jacobs et al. [220] entre 2000 K et 4000 K. Plusieurs études théoriques ont ensuite utilisé le taux déterminé par cette expérience ou un taux recalculé à partir de celui de cette expérience [221, 27] pour des applications en astrophysique et Abel et al. [222] ont extrapolé des données calculées par des trajectoires classiques sur un domaine de température plus bas, aucune mesure expérimentale ne portant sur un large domaine de température. Malheureusement il y a de larges écarts allant jusqu'à plusieurs ordres de grandeur entre ces différentes constantes de vitesse thermalisées pour la recombinaison qui peuvent avoir un impact pour les applications astrophysiques comme les simulations d'effondrement des nuages primordiaux. Récemment Forrey [223] a effectué un calcul à l'aide d'une méthode quantique (comportant cependant des approximations dans le traitement des équations couplées) afin de vérifier s'il se rapprochait bien d'un des calculs précédents. Son calcul se trouve être différents des autres constantes (voir le résultat de Forrey en fig. 4.15).

Il a donc été possible de calculer la constante de vitesse thermalisée en utilisant le principe du bilan détaillé à partir de la constante de vitesse thermalisée du processus CID dans deux cas extrêmes mentionnés précédemment pour l'étude du processus CID. Cette relation n'est exacte que pour un traitement quantique (donc réversible), ce qui n'est pas le cas pour les calculs QCT, mais on fait l'hypothèse que l'erreur est faible à haute température. Ces deux cas ont permis d'obtenir deux courbes pour le taux de recombinaison, afin de les comparer aux calculs précédents, ce qui permet d'expliquer certains désaccords.

Pour une réaction  $A + BC \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} AB + C$  à l'équilibre, par la relation de la constante d'équilibre on a [224] :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[A][BC]}{[AB][C]} \quad (4.3)$$

avec  $[X]$  la concentration de X. Appliqué à la réaction  $H + H_2 \xrightleftharpoons[k_r]{k_d} H + H + H$  on obtient la relation du bilan détaillé :

$$\frac{k_r(T)}{k_d(T)} = \frac{[H_2]}{[H]^2} = \frac{\mathcal{Q}_{H_2}(T)}{\mathcal{Q}_H^2(T)\mathcal{Q}_{tr}(T)} \quad (4.4)$$

la fonction de partition de la molécule  $\mathcal{Q}_{H_2}(T)$  et la fonction de partition translationnelle  $\mathcal{Q}_{tr}(T)$  étant définies comme :

$$\mathcal{Q}_{H_2}(T) = \sum_{\nu,j} w_j (2j+1) e^{\epsilon_{\nu,j}/k_B T} \quad (4.5)$$

$$\mathcal{Q}_{tr}(T) = \left( \frac{\mu}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} = \frac{(\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (4.6)$$

avec  $m$  la masse de H. La fonction de partition de l'atome de H vaut 4. Cela vient du fait que l'atome de H peut entrer en collision avec l'état triplet répulsif de  $H_2$  ou l'état singulet et seul 1/4 des collisions sont donc réactives avec l'état singulet de  $H_2$  [223].

Sur la fig. 4.15 on voit le très bon accord entre le calcul de Forrey et notre calcul QCT ne prenant pas en compte les états quasi-liés comme dissociés sur le domaine de température 800 – 10 000 K. Cela s'explique par le fait que le calcul quantique approché de Forrey prend en compte les états du continuum de la même manière que les états liés, ceux-ci sont donc traités indépendamment des états dissociés.

Le résultat expérimental de Jacobs et al. superposé à la courbe de Palla et al. pour le domaine de température 2900 – 4700 K se trouve bien encadré par nos deux résultats QCT. Comme expliqué dans le cas du processus CID, les résultats expérimentaux ne peuvent différencier les états quasi-liés. En fonction de la densité du milieu la constante de vitesse du processus TBR se situe entre les deux courbes. Lors d'une expérience de ce type, le milieu n'est ni extrêmement diffus pour ne pas compliquer la mesure, ni extrêmement dense, ce qui explique la position du résultat expérimental entre les deux cas limites. La pente du résultat expérimental est différente de celle de nos résultats, cependant elle est aussi différente du calcul de Forrey qui est très proche de celles de nos résultats. Le fait que la densité joue activement sur la pente des données rajoute une incertitude au résultat expérimental, une variation de la densité entre les différentes températures expérimentales pourrait influencer sur la pente de la courbe et il est difficile d'évaluer cela à l'aide des résultats publiés. Cela explique l'écart à haute température avec la courbe de Palla et al. qui extrapole les données expérimentales.

Le résultat de Flower et Harris ne rentre pas entre les deux courbes QCT et il est difficile d'expliquer cet écart. Cependant en fonction de la manière d'obtenir la constante de vitesse TBR, le taux peut être ramené à un facteur 4 d'écart même à basse température comparé à plus d'un ordre de grandeur comme c'était le cas en ne considérant que le résultat de Forrey.

Cette étude a permis de montrer l'importance de la densité du milieu dans le calcul de la constante de vitesse CID et TBR. Les états quasi-liés ont été précédemment étudiés par Esposito et al. [219], qui les a considérés comme états initiaux participant à la dissociation, cependant ils n'ont pas été considérés comme dissociés en fin de propagation et l'importance de ce traitement n'a pas été évalué. On remarque d'ailleurs que la prise en compte des états quasi-liés comme états initiaux en plus des états liés ne change pas la valeur de la constante de vitesse thermalisée, le résultat présenté en fig. 4 de leur publication [219] est identique à notre taux ne comptant pas les états quasi-liés comme dissocié comme dans leur étude. L'impact de la densité sur la constante de vitesse n'avait donc jamais été abordé précédemment. Cela explique une grande partie des écarts observés entre les différentes études. Il est donc conseillé, en fonction du domaine d'application de ces données, d'utiliser le jeu de constantes de vitesse basse densité ou haute densité en fonction de la densité du milieu astrophysique étudié (les valeurs pouvant varier d'un ordre de grandeur à 1000 K).

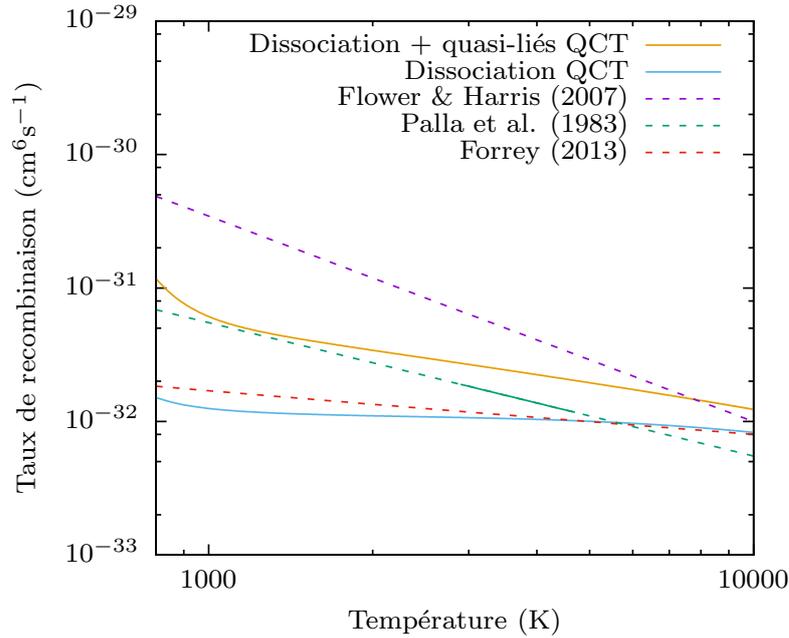


FIGURE 4.15 – Constante de vitesse QCT thermalisée, considérant ou non les états quasi-liés comme dissociés, pour le processus TBR comparé aux précédentes études [221, 27, 223] (en pointillés) pour la collision  $H - H_2$ . Le résultat expérimental est en trait plein superposé au résultat de Palla et al.

#### 4.1.9 Utilisation des données pour l’ISM

Ces constantes de vitesse QCT permettent une complète caractérisation de la collision de  $H_2$  par  $H$  pour l’ensemble des états liés de  $H_2$ , des calculs TIQM précédents permettant de couvrir le domaine des basses énergies. Le grand domaine de température translationnelle (énergie de collision) et d’énergies internes couvert permet de s’assurer que des données sont disponibles pour tout type d’application astrophysique. Plus particulièrement deux milieux où les données QCT produites permettent de combler un précédent manque de données sont l’étude des régions photo-dissociés (PDR en anglais) et celle des chocs de type C (pour continus).

#### Régions de photodissociation

Les PDRs sont des régions très diffuses, elles sont donc fortement ionisées par les radiations ultraviolettes (UV) et celles-ci jouent un important rôle dans le chauffage et la chimie de ces régions [225]. Elles incluent les zones diffuses du milieu interstellaire et la surface des nuages moléculaires denses (voir image de la nébuleuse de la tête de cheval 4.16). Ceux-ci sont soumis au champ de radiation du milieu interstellaire et aux radiations intenses dues aux étoiles proches, Les coeurs de ces nuages ne sont pas soumis à ce rayonnement, les photons UV ne pénétrant pas en profondeur. Les observation ont montré que l’hydrogène moléculaire y est présent en grande quantité. Il est observé la plupart du temps indirectement par l’émission de CO puis déduit de cette abondance [226]

dans le cas de nuages moléculaires denses, voir [227] pour une table des observations de CO. Il serait même plus abondant que déduit des observations [228], ce qui justifie l'importance d'utiliser des données précises de réactions l'incluant dans les modèles de PDRs.



FIGURE 4.16 – Observation infrarouge de la nébuleuse de la tête de cheval, crédit NASA/ESA/STScI.

Dans ces régions, la température  $y$  est basse à moyenne (d'une dizaine à quelques centaines de kelvins), cependant dû à l'intense rayonnement les états rovibrationnels très excités sont peuplés [229]. Les collisions  $H - H_2$  sont courantes, et le milieu est hautement hors équilibre puisque diffus et ionisé en permanence, il faut donc utiliser dans les modèles de PDR les constantes de vitesse d'état-à-état  $k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(T)$ . La distribution rovibrationnelle de  $H_2$  rend les calculs quantiques exacts trop coûteux, les données QCT produites dans cette thèse permettent donc d'inclure des taux pour ces collisions où aucune donnée n'était disponibles. Malgré un domaine de température basse, le peuplement d'états très excités de  $H_2$  rend la méthode QCT fiable pour ces calculs, l'énergie totale des réactions à étudier étant élevée. On trouve de plus des PDRs autour des nébuleuses planétaires [230], le rayonnement UV venant de l'étoile hôte, la température  $y$  est plus élevée (autour de 1000 K) et entre dans un domaine plus favorable à la méthode QCT. Les états de  $H_2$  sont alors moins excités et peuplent plutôt les niveaux vibrationnels bas, mais les molécules peuvent être rotationnellement excitées et nécessiter les résultats QCT produits.

C'est pour cette raison que les résultats présentés précédemment ont été complétés pour tous les états rovibrationnels, pour une température allant jusqu'à 10 K. Ceci afin de fournir des données de constantes de vitesse d'état-à-état dans des domaines d'énergie interne et de température où aucune données n'était disponible, ce qui manquait aux modèles de PDR comme celui de Meudon [231] pour lequel ces données ont été calculées.

Une partie des constantes de vitesse d'état-à-état QCT produites pour une température de 10 K sont en tab. 4.9 et 70 K en tab. 4.10.

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
2	0	0	0	1.321e-29	2	2	0	0	2.158e-40	3	1	0	0	1.791e-21
2	0	0	1	5.285e-30	2	2	0	1	1.439e-40	3	1	0	1	2.507e-20
2	0	0	2	7.550e-31	2	2	0	2	7.554e-40	3	1	0	2	1.791e-20
2	0	0	3	1.056e-38	2	2	0	3	1.079e-40	3	1	0	3	1.003e-19
2	0	0	4	9.730e-39	2	2	0	4	6.835e-40	3	1	0	4	3.223e-20
2	0	0	5	1.587e-39	2	2	0	5	3.597e-40	3	1	0	5	1.057e-19
2	0	0	6	1.420e-39	2	2	0	6	7.914e-40	3	1	0	6	4.835e-20
2	0	1	0	1.397e-29	2	2	1	0	7.195e-40	3	1	1	0	3.582e-21
2	0	1	1	2.265e-30	2	2	1	1	5.036e-40	3	1	1	1	7.163e-20
2	0	1	2	5.942e-38	2	2	1	2	1.727e-39	3	1	1	2	2.865e-20
2	0	1	3	9.980e-39	2	2	1	3	9.713e-40	3	1	1	3	5.910e-20
2	0	1	4	3.549e-39	2	2	1	4	2.086e-39	3	1	1	4	1.970e-20
2	0	1	5	5.760e-49	2	2	1	5	1.295e-39	3	1	1	5	1.934e-19
2	0	1	6	8.352e-41	2	2	1	6	1.007e-39	3	1	1	6	1.307e-19
2	0	2	0	7.993e-16	2	2	2	0	2.113e-37	3	1	2	0	1.612e-20
2	0	2	1	4.301e-38	2	2	2	1	9.713e-40	3	1	2	1	1.236e-19
2	0	2	2	1.421e-37	2	2	2	2	6.950e-16	3	1	2	2	8.238e-20
2	0	2	3	1.670e-40	2	2	2	3	2.086e-39	3	1	2	3	3.994e-19
2	0	2	4	5.760e-50	2	2	2	4	4.317e-40	3	1	2	4	2.561e-19
2	0	2	5	4.668e-61	2	2	2	5	2.413e-60	3	1	2	5	2.615e-19
2	0	2	6	4.973e-81	2	2	2	6	7.465e-71	3	1	2	6	2.507e-20
2	1	0	0	2.636e-40	3	0	0	0	1.416e-18	3	2	0	0	7.445e-30
2	1	0	1	2.937e-39	3	0	0	1	6.030e-19	3	2	0	1	8.759e-30
2	1	0	2	2.372e-39	3	0	0	2	4.527e-19	3	2	0	2	6.657e-29
2	1	0	3	1.532e-38	3	0	0	3	1.189e-19	3	2	0	3	3.942e-29
2	1	0	4	7.267e-39	3	0	0	4	3.548e-19	3	2	0	4	1.673e-28
2	1	0	5	2.101e-38	3	0	0	5	1.451e-19	3	2	0	5	7.445e-29
2	1	0	6	5.422e-39	3	0	0	6	3.548e-19	3	2	0	6	2.632e-28
2	1	1	0	4.029e-39	3	0	1	0	1.435e-18	3	2	1	0	7.095e-29
2	1	1	1	1.883e-38	3	0	1	1	1.206e-18	3	2	1	1	8.059e-29
2	1	1	2	9.978e-39	3	0	1	2	1.061e-18	3	2	1	2	2.799e-28
2	1	1	3	1.909e-38	3	0	1	3	1.189e-19	3	2	1	3	1.603e-28
2	1	1	4	7.869e-39	3	0	1	4	2.727e-19	3	2	1	4	2.304e-28
2	1	1	5	2.786e-39	3	0	1	5	6.467e-20	3	2	1	5	8.540e-29
2	1	1	6	3.765e-41	3	0	1	6	6.817e-20	3	2	1	6	1.734e-28
2	1	2	0	8.999e-39	3	0	2	0	2.103e-18	3	2	2	0	9.110e-29
2	1	2	1	7.249e-16	3	0	2	1	2.638e-18	3	2	2	1	1.866e-28
2	1	2	2	1.047e-38	3	0	2	2	2.305e-18	3	2	2	2	5.930e-28
2	1	2	3	1.958e-39	3	0	2	3	1.486e-19	3	2	2	3	4.257e-28
2	1	2	4	7.530e-41	3	0	2	4	1.556e-19	3	2	2	4	2.273e-28
2	1	2	5	3.765e-41	3	0	2	5	5.244e-21	3	2	2	5	7.533e-29
2	1	2	6	7.468e-82	3	0	2	6	3.496e-21	3	2	2	6	7.314e-29

TABLE 4.9 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{H}_2(\nu = 2 - 3, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{H}$  à 10 K.

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
2	0	0	0	2.760e-16	2	2	0	0	2.864e-18	3	1	0	0	1.127e-16
2	0	0	1	1.783e-16	2	2	0	1	3.080e-18	3	1	0	1	1.150e-15
2	0	0	2	3.492e-16	2	2	0	2	1.347e-17	3	1	0	2	6.881e-16
2	0	0	3	7.357e-17	2	2	0	3	4.906e-18	3	1	0	3	3.226e-15
2	0	0	4	8.594e-17	2	2	0	4	1.519e-17	3	1	0	4	1.255e-15
2	0	0	5	1.893e-17	2	2	0	5	6.679e-18	3	1	0	5	4.390e-15
2	0	0	6	1.270e-17	2	2	0	6	1.183e-17	3	1	0	6	1.886e-15
2	0	1	0	3.336e-16	2	2	1	0	9.771e-18	3	1	1	0	2.449e-16
2	0	1	1	2.459e-16	2	2	1	1	1.131e-17	3	1	1	1	2.539e-15
2	0	1	2	3.889e-16	2	2	1	2	2.839e-17	3	1	1	2	1.309e-15
2	0	1	3	7.796e-17	2	2	1	3	1.586e-17	3	1	1	3	4.537e-15
2	0	1	4	3.812e-17	2	2	1	4	2.355e-17	3	1	1	4	2.168e-15
2	0	1	5	3.297e-18	2	2	1	5	1.244e-17	3	1	1	5	6.001e-15
2	0	1	6	9.316e-19	2	2	1	6	9.042e-18	3	1	1	6	3.052e-15
2	0	2	0	2.704e-12	2	2	2	0	1.525e-15	3	1	2	0	7.428e-16
2	0	2	1	2.871e-16	2	2	2	1	1.873e-17	3	1	2	1	5.584e-15
2	0	2	2	1.029e-15	2	2	2	2	2.667e-12	3	1	2	2	4.570e-15
2	0	2	3	4.856e-18	2	2	2	3	1.878e-17	3	1	2	3	1.382e-14
2	0	2	4	3.973e-19	2	2	2	4	4.698e-18	3	1	2	4	7.417e-15
2	0	2	5	2.062e-21	2	2	2	5	1.230e-20	3	1	2	5	5.718e-15
2	0	2	6	1.388e-23	2	2	2	6	2.914e-22	3	1	2	6	8.173e-16
2	1	0	0	2.610e-18	3	0	0	0	2.021e-14	3	2	0	0	7.918e-17
2	1	0	1	2.807e-17	3	0	0	1	8.716e-15	3	2	0	1	8.392e-17
2	1	0	2	2.038e-17	3	0	0	2	8.088e-15	3	2	0	2	6.502e-16
2	1	0	3	1.187e-16	3	0	0	3	2.482e-15	3	2	0	3	3.733e-16
2	1	0	4	5.653e-17	3	0	0	4	8.435e-15	3	2	0	4	1.617e-15
2	1	0	5	1.533e-16	3	0	0	5	3.619e-15	3	2	0	5	7.129e-16
2	1	0	6	4.016e-17	3	0	0	6	1.063e-14	3	2	0	6	2.627e-15
2	1	1	0	2.875e-17	3	0	1	0	2.096e-14	3	2	1	0	6.325e-16
2	1	1	1	1.434e-16	3	0	1	1	1.764e-14	3	2	1	1	7.160e-16
2	1	1	2	7.911e-17	3	0	1	2	1.781e-14	3	2	1	2	2.511e-15
2	1	1	3	1.491e-16	3	0	1	3	3.021e-15	3	2	1	3	1.423e-15
2	1	1	4	6.036e-17	3	0	1	4	8.704e-15	3	2	1	4	2.263e-15
2	1	1	5	2.334e-17	3	0	1	5	3.225e-15	3	2	1	5	8.823e-16
2	1	1	6	9.143e-19	3	0	1	6	4.735e-15	3	2	1	6	1.875e-15
2	1	2	0	6.675e-17	3	0	2	0	3.218e-14	3	2	2	0	8.170e-16
2	1	2	1	2.680e-12	3	0	2	1	4.017e-14	3	2	2	1	1.671e-15
2	1	2	2	8.262e-17	3	0	2	2	4.089e-14	3	2	2	2	5.331e-15
2	1	2	3	3.397e-17	3	0	2	3	7.263e-15	3	2	2	3	3.874e-15
2	1	2	4	7.782e-19	3	0	2	4	9.252e-15	3	2	2	4	2.660e-15
2	1	2	5	2.726e-19	3	0	2	5	2.186e-15	3	2	2	5	9.638e-16
2	1	2	6	2.294e-24	3	0	2	6	4.609e-16	3	2	2	6	8.322e-16

TABLE 4.10 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{H}_2(\nu = 2 - 3, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{H}$  à 70 K.

### Chocs de type C

L'autre domaine d'application, les chocs de type C (continu), a un lien avec les PDRs puisque ce type de chocs se propage dans les nuages moléculaires denses, d'où la forte abondance d'hydrogène moléculaire et le besoin de données d'état-à-état pour ces phénomènes fortement hors-équilibre. Ces chocs présentent l'avantage, pour les calculs QCT, de pouvoir augmenter la température du milieu jusqu'à des valeurs très élevées (jusqu'à 20 000 K). La méthode est donc parfaitement adaptée à ce type d'application où aucun calcul quantique ne peut être effectué.

Le milieu interstellaire peut être sujet à de violents phénomènes, augmentant soudainement la pression locale. Ces phénomènes peuvent être l'explosion d'une supernova, les jets et vents provenant d'une étoile, où les collisions entre nuages moléculaires. Suite à ces phénomènes, la perturbation de pression se propage dans le milieu. Au-delà d'une valeur seuil, cette propagation donne lieu à une onde de choc au premier plan de cette perturbation. Dans un gaz neutre, la dissipation de ce choc est possible via la viscosité moléculaire, dans un gaz partiellement ionisé, elle peut être en partie due à la friction entre les fluides neutre-ion.

Il existe différents types de chocs dépendant du champ magnétique et de la fraction d'ionisation du gaz. Si le milieu est constitué d'un seul fluide, dont la viscosité dissipe le choc, alors on parle de choc hydrodynamique, ou choc de type J. Dans ce cas la dissipation fait augmenter considérablement la température du gaz soudainement, au passage de l'onde de choc, il y a ainsi présence d'une discontinuité dans le milieu.

Par opposition à cela, d'autres types de chocs ne présentant pas ce type de discontinuité sont appelés chocs de type C pour continus. Ces chocs se produisent dans le cas de milieux faiblement ionisés avec un champ magnétique assez fort. On est donc en présence d'un fluide à deux composantes non couplées, un gaz neutre, et un gaz d'ions. Ce type de conditions est respecté au coeur des nuages moléculaires denses [232], où peu de rayons peuvent pénétrer et ioniser le milieu. A l'arrivée de l'onde de choc, la vitesse de propagation dans le gaz ionisé (la propagation se fait au moyen d'ondes appelées ondes d'Alfvén) peut être plus rapide que celle dans le gaz neutre (la vitesse de propagation de l'onde de compression est l'équivalent de la vitesse du son dans ce milieu). Le gaz ionisé est ainsi accéléré avant l'arrivée du choc, on appelle cela le précurseur magnétique [233]. Les collisions ion-neutre chauffent et accélèrent (ou décélèrent) alors les deux composantes du fluide. Ce phénomène se fait par collision et s'étale donc sur une échelle de temps bien plus longue que dans le cas des chocs de type J, d'où l'absence de discontinuité. Ce type de choc est dépendant de la vitesse de propagation de l'onde, la vitesse du son dans le milieu doit être inférieur aux ondes d'Alfvén dans le gaz ionisé afin d'avoir un précurseur magnétique. Dans le cas où un choc se propage au-delà de cette vitesse critique, le gaz neutre est alors chauffé plus intensément, ce qui peut mener à la dissociation de  $H_2$ . Celui-ci étant le refroidisseur principal dans les nuages moléculaires pour ces domaines de températures, sa dissociation entraîne un chauffage plus efficace du gaz, menant à l'apparition d'une discontinuité, l'onde est alors de type J [234].

La chimie de  $H_2$  est importante puisqu'elle domine le refroidissement du gaz choqué. Le rapport ortho-/para- $H_2$  et l'excitation de  $H_2$  ont déjà été étudiés théoriquement par Timmermann [235], Wilgenbus et al. [236], et observés dans des sources galactiques par

Neufeld et al. [237, 238] et Shinn et al. [239, 240]. Dans certaines conditions, l'hydrogène atomique peut avoir une abondance considérable dans le gaz choqué de l'ordre de  $10^{-3}$  –  $10^{-2}$  ou plus dans le cas de chocs de type C à grande vitesse, où dans le cas de fortes radiations. Dans de telles conditions, les collisions H – H<sub>2</sub> deviennent importantes pas seulement pour l'échange ortho-para-H<sub>2</sub> mais aussi par l'excitation rovibrationnelle de la molécule H<sub>2</sub>.

L'utilisation des données les plus récentes TIQM de Lique [197] pour les basses à moyennes températures et les 54 plus bas états rovibrationnels (jusqu'à une énergie interne de 22 000 K) couplés à nos résultats QCT de Bossion et al. [143] permettent de réévaluer l'excitation des niveaux rovibrationnels de H<sub>2</sub>, le processus de conversion ortho-para-H<sub>2</sub> dans les chocs de type C et la dissociation de H<sub>2</sub> par collision avec H [241].

Les calculs QCT portaient sur une gamme de températures allant de 100 à 15 000 K et pour les états rovibrationnels d'énergie interne allant jusqu'à 50 000 K. Afin d'avoir toutes les données nécessaires aux simulations de chocs de type C, il a été nécessaire de poursuivre les calculs QCT. Les constantes de vitesse d'état-à-état des états liés manquant à la première étude (jusqu'à la limite de dissociation de 55 100 K) ont été calculées. Les sections efficaces ont été calculées jusqu'à une énergie collisionnelle de 100 000 K, afin d'assurer la convergence des constantes de vitesse d'état-à-état jusqu'à 20 000 K. Les calculs ont été faits en utilisant la PES de l'état fondamental électronique de H<sub>3</sub>, cependant les effets non-adiabatiques ne sont à priori pas impactant sur la dynamique puisque la première surface électronique excitée est située au dessus de 58 000 K et l'intégration des sections efficaces sur l'ensemble de la gamme d'énergie induit un effet de moyenne. La *fonction de réaction*  $\sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(E_c) E_c \exp(-E_c/k_B T)$  présente dans le calcul de la constante de vitesse rend aussi les effets des hautes énergies négligeables. De plus Bouakline et al. [207] ont étudié l'effet de phase géométrique (effet se produisant au voisinage d'intersections coniques entre différentes surfaces d'énergie potentielle en représentation adiabatique) sur les sections efficaces d'état-à-état du système H<sub>3</sub>, ils ont trouvé une contribution négligeable de l'effet non-adiabatique sur la dynamique. Pour rester cohérent avec les données précédemment calculées, les molécules de H<sub>2</sub> quasi-liées en fin de collisions sont considérées comme dissociées. Ce choix reste correct même dans le cas de l'étude de nuages moléculaires denses, puisque les densités présentes ici n'atteignent pas des valeurs extrêmement élevées comme dans les conditions d'effondrement des nuages en proto-étoiles.

La fig. 4.17 montre la densité de colonne pour les niveaux rovibrationnels de H<sub>2</sub> en fonction de leur énergie, appelée diagramme d'excitation, pour le modèle de chocs de type C en utilisant différents jeux de données pour H – H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>, toutes les autres réactions étant inchangées. Dans ce cas, le modèle est pris avec une vitesse de choc de 25 km s<sup>-1</sup>, une densité pré-choc du gaz de  $2 \times 10^4$  cm<sup>-3</sup> et un taux d'ionisation par rayons cosmiques de  $10^{-15}$  s<sup>-1</sup>.

Les niveaux rotationnels les plus bas du niveau vibrationnel fondamental sont proches de l'équilibre thermodynamique local, et l'utilisation de différents jeux de données d'état-à-état n'a que peu d'influence, l'écart entre ces jeux de données est minime quand on s'intéresse à la constante de vitesse thermalisée. Pour les niveaux rotationnels plus élevés cependant, à partir de 10 000 K d'énergie interne, les nouvelles données (notamment

les calculs TIQM dans le niveau vibrationnel fondamental de Lique [197]) prédisent des constantes de vitesse plus élevées d'un facteur non négligeable augmentant avec l'énergie interne. L'écart avec les données de Wrathmall et al. vient du fait que la voie réactive est négligée dans leurs calculs.

Concernant les niveaux vibrationnellement excités la situation est inversée, les nouveaux taux sont plus bas que les précédents. L'excitation des niveaux rovibrationnels de  $H_2$  est dominée par les collision avec H. Ainsi les nouvelles constantes de vitesse d'état-à-état TIQM de Lique [197] et QCT de Bossion et al. [143] pour les niveaux hautement excités (ce travail) produisent une densité de colonne plus basse. Plus les niveaux vibrationnels sont élevés, plus les différences avec les anciennes données sont marquées. On peut voir qu'au maximum il y a entre un et deux ordres de grandeurs de différence, l'impact des données est donc important.

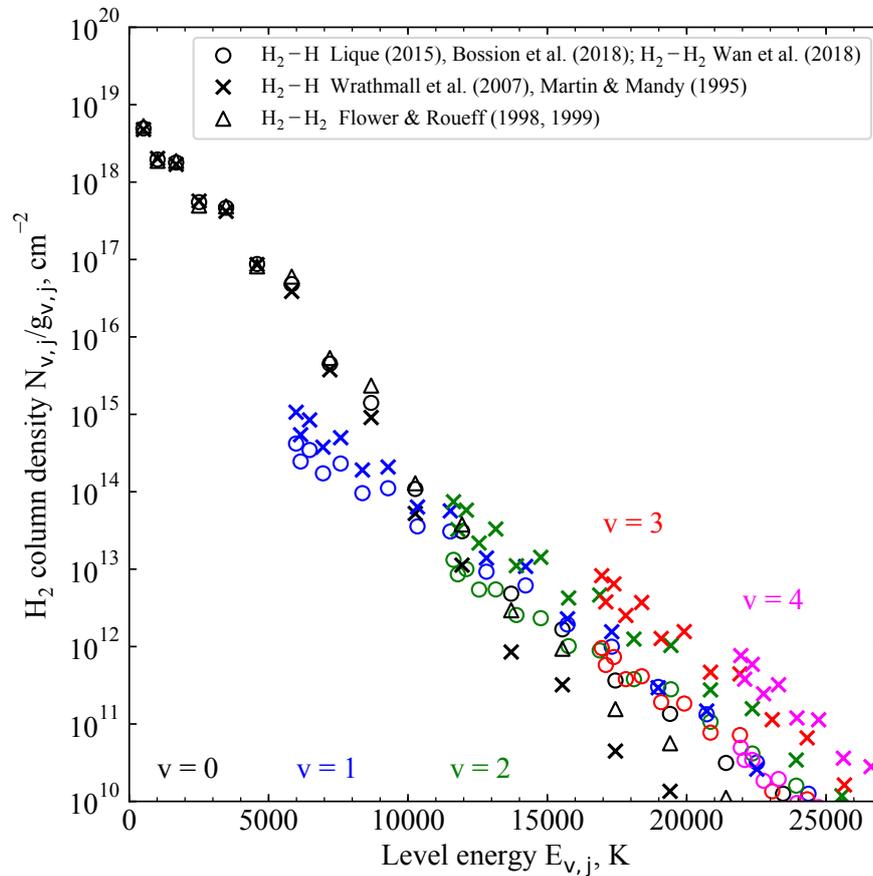


FIGURE 4.17 – Diagramme d'excitation de  $H_2$  pour le modèle des chocs de type C utilisant les données les plus récentes comparés aux résultats utilisant l'ancien jeu de données. Pour  $\nu = 0$ , la colonne densité pour  $j \geq 2$  est présentée. Jeu de données pour H –  $H_2$  de Lique [197] et Bossion et al. [143], pour  $H_2$ –  $H_2$  de Wan et al. [242] et Flower et Roueff [243, 244] (cercles). En utilisant les données H –  $H_2$  de Martin et Mandy [211], Le Bourlot et al. [245] et Wrathmall et al. [193] (croix). En utilisant les données  $H_2$ –  $H_2$  de Flower et Roueff [243, 244] (triangles). Figure extraite de [241].

Pour le modèle utilisé dans la fig. 4.17, le rapport ortho-/para- $\text{H}_2$ , qui correspond au rapport d'abondance  $[\text{ortho-}\text{H}_2]/[\text{para-}\text{H}_2]$ , déduit de la densité de colonne intégrée sur la largeur du choc est de 1.7 (pour  $\nu = 0, 2 \leq j \leq 8$ ). Pour le premier état vibrationnel ce rapport est de 1.8 ( $0 \leq j \leq 8$ ). Les données de Wrathmall et al. donnent un rapport environ 10% plus élevé pour l'état vibrationnel fondamental et 5% plus bas pour le premier niveau vibrationnel. Avec un taux d'ionisation par rayons cosmiques de  $10^{-15} \text{ s}^{-1}$ , l'abondance d'hydrogène atomique dans le gaz pré-choqué est relativement haute, autour de  $2 \times 10^{-3}$ . La conversion ortho-para- $\text{H}_2$  est efficace et le rapport ortho-/para- $\text{H}_2$  atteint la limite haute température de 3 dans le choc.

La corrélation entre le rapport ortho-/para- $\text{H}_2$  et la température d'excitation de  $\text{H}_2$  est souvent considérée comme un traceur des paramètres physiques de l'onde de choc. En fig. 4.18 est représenté ce rapport pour les deux premiers états vibrationnels en fonction de la température d'excitation. A taux d'ionisation par rayon cosmique modéré, la dépendance est sensible aux constantes de vitesse de  $\text{H} - \text{H}_2$ . Les calculs utilisant les données de Wrathmall et al. et Le Bourlot et al. prédisent un taux de transfert para-ortho- $\text{H}_2$  de un à trois fois plus élevé qu'en utilisant les dernières données. En conséquence, le rapport ortho-/para- $\text{H}_2$  pour le niveau vibrationnel fondamental est moins élevé. Les nouveaux taux entraînent une excitation plus tardive des niveaux rovibrationnels plus élevés dans le choc, ce qui résulte en une température d'excitation plus élevée et un rapport ortho-/para- $\text{H}_2$  plus élevé pour ces niveaux que les simulations plus anciennes. Le rapport intégré sur la longueur du choc est inférieur à la valeur d'équilibre de 3 (à haute température du gaz) pour la plupart des modèles de chocs.

La principale voie de destruction de  $\text{H}_2$  dans le gaz choqué à grande vitesse de choc est la dissociation par collision avec  $\text{H}$ . La fig. 4.19 montre le taux de dissociation à des vitesses de chocs légèrement inférieures à la vitesse critique, au-delà de laquelle les ondes de chocs de type C n'existent plus. Le premier pic dans le taux de dissociation s'explique par l'augmentation rapide de la température du gaz neutre, quant au second pic, par l'augmentation de la densité de l'hydrogène atomique qui est en retard par rapport au pic de température. Le taux de Le Bourlot et al. [234] est basé sur les calculs QCT de Dove et Mandy [215], utilisant une approximation pour obtenir les taux de dissociation par collision avec  $\text{H}$ . Nos données actuelles prédisent un taux plus élevé d'un facteur 5 que cette estimation. La constante de vitesse dépend de la densité de  $\text{H}_2$  dans les états vibrationnellement excités, qui à son tour dépend de la température du gaz et des données collisionnelles utilisées. La dissociation de l'hydrogène moléculaire dépend donc des données d'excitation collisionnelle des états hautement excités rovibrationnellement.

La vitesse critique obtenue en utilisant nos calculs est 15 – 20% inférieure à celle utilisant les données de Martin et Mandy, Le Bourlot et al. et Wrathmall et al. Dans ce calcul le taux de dissociation provenant de collisions  $\text{H}_2 - \text{H}_2$  contribue à hauteur de 10%, les collisions avec des électrons et des ions étant négligeables pour des chocs à vitesse élevée.

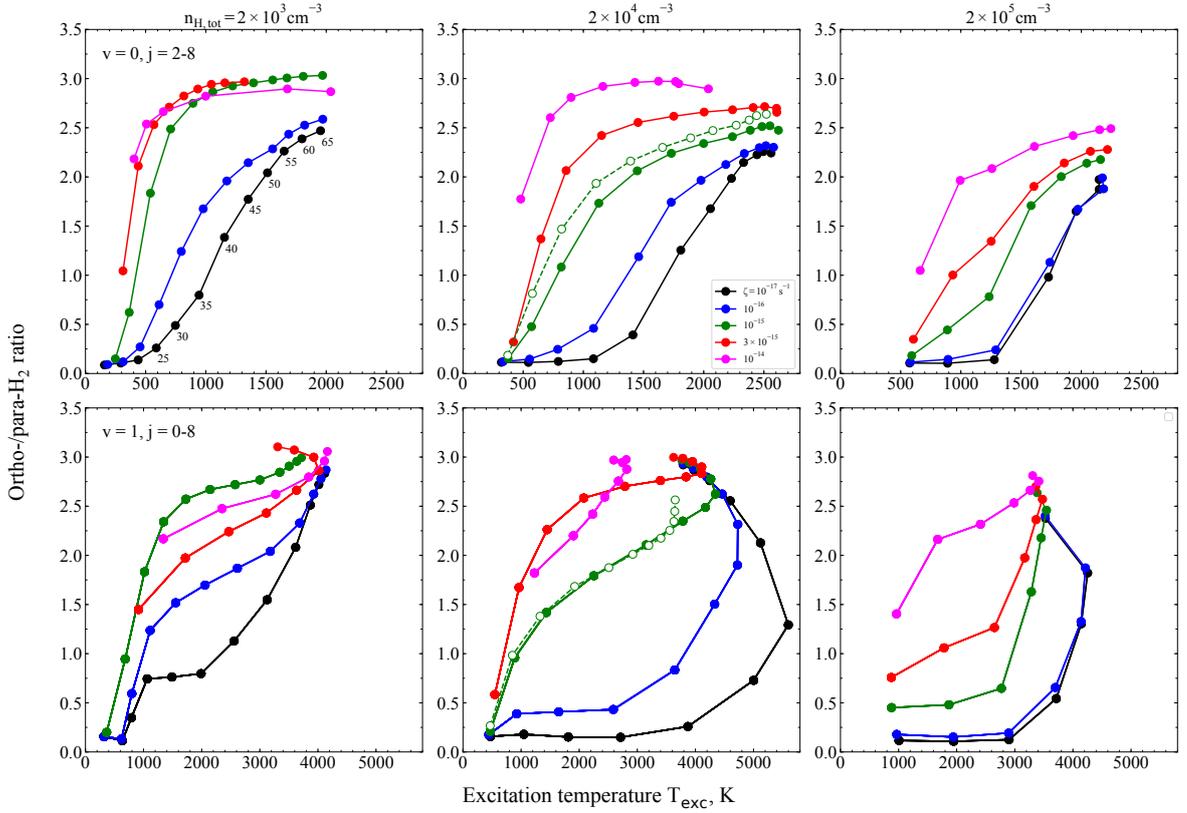


FIGURE 4.18 – Rapport ortho-/para- $H_2$  en fonction de l'énergie d'excitation pour une gamme de vitesses de chocs, de taux d'ionisation par rayons cosmiques  $\zeta$  et différentes densités pré-choc  $n_{H,tot}$ . Calculé pour  $\nu = 0, j = 2 - 8$  (en haut),  $\nu = 1, j = 0 - 8$  (en bas). Les densités pré-chocs sont indiquées en haut de chaque colonne. Chaque point représente une vitesse de choc différente de  $10 \text{ km s}^{-1}$  à  $65 \text{ km s}^{-1}$  comme indiqué sur la courbe en haut à gauche. En traits pointillés une simulation comparative avec les données de Wrathmall et al. [193] et Le Boulrot et al. [245]. Figure extraite de [241].

#### 4.1.10 Conclusion

Cette étude QCT présente l'ensemble des constantes de vitesse d'état-à-état pour la collision de  $H_2$  par  $H$ . La validité de la méthode a été testée par comparaison avec des résultats quantiques exacts et expérimentaux, confirmant la qualité des constantes de vitesse produites à plus haute énergie. Les présentes données QCT sont plus proches des résultats exactes que les précédentes études QCT, dû à la précision de la PES utilisée entre autres.

La compétition entre les canaux inélastiques, réactifs et le processus de dissociation rend les constantes de vitesse fortement dépendantes de l'état rovibrationnel initial. Cela renforce le fait que ces calculs haute température et énergie interne sont préférables à des extrapolations d'études à basse ou moyenne température pour des applications astrophysique dans un domaine de température supérieur à  $5000 \text{ K}$ . Dans l'Univers primordial, la

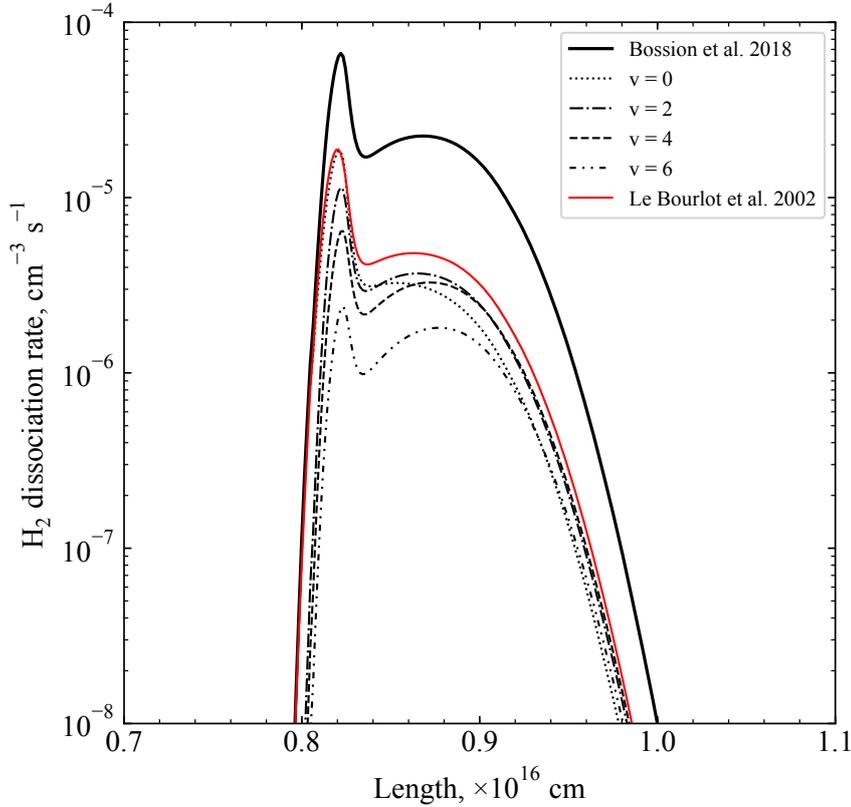


FIGURE 4.19 – Taux de dissociation de  $\text{H}_2$  dans le gaz choqué chaud pour un taux d’ionisation de  $10^{-16} \text{ s}^{-1}$ , une densité pré-choc du gaz de  $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$  et une vitesse de choc de  $70 \text{ km s}^{-1}$ . Pour comparaison le taux de dissociation calculé par la formule de Le Bourlot et al. [234] est présenté. Figure extraite de [241].

fonction de refroidissement de  $\text{H}_2$  est calculée à partir des données collisionnelles et radiatives de  $\text{H}_2$ , le principal partenaire de collision de  $\text{H}_2$  étant  $\text{H}$  [246]. Ainsi, la fonction de refroidissement de  $\text{H}_2$  est presque proportionnelle aux constantes de vitesse de  $\text{H} - \text{H}_2$ . Les nouvelles données calculées, les premières pour les hautes températures, vont permettre la modélisation correcte du refroidissement des nuages de gaz primordiaux et une révision du refroidissement et de l’abondance de  $\text{H}_2$  dans le domaine de température  $5000 - 15\,000 \text{ K}$ .

L’étude du processus de recombinaison à trois corps a permis d’expliquer une grande partie des différences précédemment observées dans les taux de recombinaison, les précédentes méthodes utilisées traitant les états quasi-liés de différentes manières. Ces différents formalismes considèrent des milieux plus ou moins denses de manière intrinsèque en fonction du calcul de la constante de vitesse de dissociation et de recombinaison. Les résultats présentés encadrent la valeur expérimentale et fournissent deux constantes de vitesse de recombinaison valables en fonction du milieu considéré dans les applications.

Concernant les régions de photodissociation du milieu interstellaire, ces données sont

aussi les seules pour l'ensemble de la gamme de températures et notamment le domaine 10 – 1500 K pour des états rovibrationnels hautement excités de H<sub>2</sub>. Les constantes de vitesse présentées ici vont donc permettre une modélisation de la cinétique et de l'évolution thermique de ces régions en utilisant des constantes de vitesse pour l'ensemble des états liés initiaux et finaux de H<sub>2</sub>.

Cette étude étendue jusqu'à 20 000 K a permis une mise à jour des modèles de chocs de type C, permettant une détermination plus exacte du processus de conversion ortho-para-H<sub>2</sub> en fonction du taux d'ionisation par rayons cosmiques. Le résultat le plus probant de l'utilisation de ces nouvelles données concerne la dissociation. Jusqu'à maintenant les simulations utilisaient un taux obtenu par une formule approximée utilisant des calculs QCT à plus basse température. Le calcul direct de l'ensemble des constantes de vitesse d'état spécifique pour la dissociation a permis de revoir le taux de dissociation dans le gaz chauffé après passage de chocs rapides. Le taux obtenu est supérieur d'un facteur cinq au taux précédent.

## 4.2 Etude du système H<sub>2</sub>D

### 4.2.1 Contexte astrophysique

Comme vu précédemment, H<sub>2</sub>, de par son abondance, était le principal refroidisseur des nuages de gaz primordiaux, pouvant les amener à des températures de quelques centaines de kelvins. Cependant, son analogue deutéré, HD, possède un moment dipolaire et n'a pas de règle de sélection de spin-nucléaire à respecter lors des collisions non-réactives. De plus, l'écart en énergie entre 2 états rotationnels de HD est plus petit qu'entre deux états rotationnels de H<sub>2</sub>, et son énergie de point zéro est plus basse. Ainsi il est un refroidisseur bien plus efficace que H<sub>2</sub>, et peut abaisser la température des nuages à des températures inférieures à 100 K. Malgré sa faible abondance cosmologique relative (rapport D/H  $\equiv 10^{-5}$ ) [247], il reste donc important de le prendre en compte comme vérifié par les calculs quantiques de Flower et al. [248]. L'étude du système DH<sub>2</sub> et plus particulièrement de la réactivité de D avec la molécule rovibrationnellement excitée de H<sub>2</sub> présente aussi un intérêt pour les régions de photodissociation, où le champ de rayonnement intense peuple les états hautement excités des molécules présentes [249]. La détermination de la constante de vitesse de la formation/destruction de la molécule HD (pour une grande gamme d'états rovibrationnels) apparaît alors comme une étape importante afin de développer des modèles de cinétique astrochimique précis.

A haute température, la réaction neutre  $D + H_2 \rightarrow HD + H$ , caractérisée par une barrière d'activation d'environ 5000 K, devient le processus dominant de formation de la molécule HD. Cette réaction a été l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales [250, 251, 84, 110, 196]. La constante de vitesse thermalisée a été mesurée expérimentalement par Mielke et al. [196] pour des températures inférieures à 2000 K. Dans le même article, les auteurs ont aussi rapporté une étude dynamique quantique, qui valide la qualité de la PES de Mielke et al. [195]. Les autres simulations de dynamique ont été effectuées [250, 251, 84, 110] sur des PES plus anciennes, en utilisant l'approche MCTDH, ou l'approche QCT. Ces calculs ont cependant toujours été limités à des niveaux rovibra-

tionnels de  $\text{H}_2$  bas et n'étaient pas résolus rovibrationnellement.

Il y a donc été nécessaire d'obtenir plus de constantes de vitesse d'état-à-état pour la formation/destruction de HD, sur une gamme de températures plus large, afin d'améliorer les modèles d'astrochimie actuels. Récemment, une étude TIQM de la collision  $\text{D} + \text{H}_2$  par Cheikh Sid Ely et al. [252] a montré que la formation de HD était moins efficace que le processus de diffusion inélastique, qui est le processus dominant pour des températures inférieures à 1500 K. Pour une évaluation correcte de l'importance de HD dans le refroidissement des nuages primordiaux, il est nécessaire de connaître les constantes de vitesse pour des températures plus élevées (au moins jusqu'à 6000 K), dans ce domaine, les calculs TIQM ne sont pas réalisables dû au très grand nombre de canaux qui seraient à inclure dans le calcul.

A suffisamment haute température, la collision de  $\text{H}_2$  par D peut conduire à la dissociation de la molécule  $\text{H}_2$  via la réaction  $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{D} + \text{H} + \text{H}$ . Ce processus de dissociation induite par collision (CID) peut alors indirectement affecter l'abondance de HD, de même que la diffusion inélastique de  $\text{H}_2$  par D. Le processus CID mène à la dissociation en 3 atomes indépendants, ce qui pose des problèmes dans la théorie de diffusion quantique traditionnelle. Pour cette raison ce processus est souvent ignoré lors des calculs, alors qu'il est intrinsèquement inclus dans la méthode QCT.

La première partie de cette étude porte sur la réaction  $\text{D} + \text{H}_2(\nu, j) \rightarrow \text{HD}(\nu', j') + \text{H}$  [145]. De manière à pouvoir comparer les résultats QCT à des calculs quantiques sur une large gamme de températures, un calcul quantique dépendant du temps a été effectué. Cette méthodologie est bien adaptée pour produire des données avec des énergies de collisions pouvant être de plusieurs électronvolts. La méthode MCTDH décrite en début de thèse est utilisée ici. On peut alors évaluer l'importance des effets dynamiques quantiques qui peuvent être supposés identiques voire moins importants que lors de l'étude sur le système  $\text{H}_3$ , un isotope plus lourd participant à la réaction. Les constantes de vitesse d'état-à-état QCT sont ensuite produites et l'influence de l'excitation interne et de la température sur la réactivité est analysée. On étudie l'effet de l'isotope sur le processus de dissociation par collision induite en comparaison avec celui du système  $\text{H}_3$ .

La réaction inverse  $\text{H} + \text{HD}(\nu, j) \rightarrow \text{H}_2(\nu', j') + \text{D}$  est aussi étudiée afin d'avoir un jeu complet de données sur cette réaction utilisables dans les réseaux de chimie primordiale pour étudier l'abondance de HD. L'étude est ordonnée de la même manière que celle de la réaction inverse, une comparaison des taux communs à une récente étude TIQM de Desrousseaux et al. [253] est faite afin de vérifier le bon accord du QCT avec un partenaire de collision plus léger que l'atome de D. La méthode QCT est utilisée pour produire les constantes de vitesse sur un large domaine de température, regardant notamment l'influence de l'excitation interne, de la température, et l'importance du processus CID pour les applications en astrophysique à haute énergie.

#### 4.2.2 Paramètres de simulation de la réaction $\text{D} + \text{H}_2(\nu, j) \rightarrow \text{HD}(\nu', j') + \text{H}$

L'étude QCT est faite de manière similaire à celle portant sur le système  $\text{H}_3$ , utilisant la même PES de Mielke et al. [195]. Les énergies de collision vont de  $8 \times 10^{-4}$  à 4.9 eV (10

à 56 000 K). Cependant il n'est pas nécessaire pour une application principalement dans l'Univers primordial d'avoir les constantes de vitesse pour tous les états, dans ce calculs les états de  $H_2$  jusqu'à une énergie interne de 50 000 K sont tout de même considérés (voir tab. 4.11 des états de  $H_2$  considérés).

$\nu$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$j_{\max}$	30	29	26	25	24	22	20	18	16	14	11	8	4

TABLE 4.11 – Etats rovibrationnels de  $H_2$  considérés dans l'étude.

Une représentation schématique de la répartition des premiers niveaux de  $H_2$  et HD permet de se rendre compte du caractère exoénergétique de cette réaction en fig. 4.20.

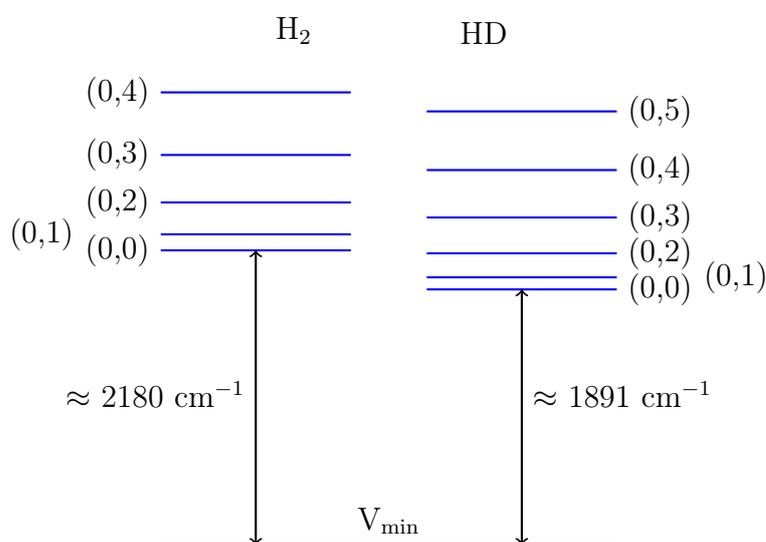


FIGURE 4.20 – Répartition des premiers niveaux rovibrationnels du spectre de  $H_2$  et de HD avec  $(\nu, j)$  les niveaux rovibrationnels (calculs FGH [206] sur la PES de Mielke et al. [51]).

Les calculs ont été réalisés pour 59 points d'énergie répartis de manière non-uniforme sur l'ensemble de la gamme d'énergie (plus dense à basse énergie). Toutes les constantes d'état-à-état sont calculées pour les 398 états finaux de HD présentés en tab. 4.12, 4.13, 4.14 et 4.15 ce qui représente plus de 100 000 constantes générées pour chaque énergie. Le spectre de HD est obtenu par la méthode FGH dans le cadre de ce travail [206]. L'incertitude sur les sections efficaces QCT due à l'échantillonnage Monte Carlo est évaluée à moins de 3% pour les états finaux les plus peuplés et autour de 10% typiquement pour les états les moins peuplés. Chaque trajectoire est propagée jusqu'à ce que la distance séparant les fragments soit supérieure à 31 bohrs.

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )
0	0	1890.99	1	6	7276.90	2	13	15709.11
0	1	1980.98	1	7	7840.95	2	14	16636.83
0	2	2158.75	1	8	8477.43	2	15	17603.62
0	3	2422.12	1	9	9181.94	2	16	18605.30
0	4	2773.28	1	10	9945.71	2	17	19637.93
0	5	3207.84	1	11	10770.94	2	18	20697.55
0	6	3723.61	1	12	11648.83	2	19	21780.66
0	7	4313.99	1	13	12577.21	2	20	22883.52
0	8	4981.20	1	14	13551.68	2	21	24002.62
0	9	5716.44	1	15	14565.65	2	22	25134.45
0	10	6517.52	1	16	15619.13	2	23	26275.94
0	11	7380.05	1	17	16704.65	2	24	27424.01
0	12	8299.65	1	18	17819.80	2	25	28575.37
0	13	9271.92	1	19	18960.41	2	26	29727.18
0	14	10292.48	1	20	20122.53	2	27	30876.35
0	15	11356.93	1	21	21302.86	2	28	32020.69
0	16	12463.08	1	22	22497.90	2	29	33156.69
0	17	13602.16	1	23	23704.35	2	30	34281.93
0	18	14771.96	1	24	24919.15	2	31	35393.57
0	19	15970.29	1	25	26138.99	2	32	36488.27
0	20	17193.20	1	26	27361.24	2	33	37563.14
0	21	18434.77	1	27	28583.27	3	0	12261.17
0	22	19692.80	1	28	29802.02	3	1	12337.98
0	23	20963.77	1	29	31015.05	3	2	12493.81
0	24	22244.63	1	30	32219.75	3	3	12724.26
0	25	23532.29	1	31	33413.69	3	4	13031.52
0	26	24823.89	1	32	34594.46	3	5	13409.02
0	27	26116.60	1	33	35759.22	3	6	13856.75
0	28	27407.99	1	34	36905.25	3	7	14372.51
0	29	28695.43	1	35	38029.90	3	8	14951.93
0	30	29976.28	2	0	8980.02	3	9	15590.60
0	31	31248.57	2	1	9061.23	3	10	16286.33
0	32	32509.89	2	2	9223.64	3	11	17033.86
0	33	33757.83	2	3	9465.06	3	12	17830.56
0	34	34990.18	2	4	9785.49	3	13	18671.80
0	35	36204.79	2	5	10182.74	3	14	19553.43
0	36	37399.31	2	6	10652.42	3	15	20471.71
1	0	5523.30	2	7	11194.52	3	16	21422.48
1	1	5608.89	2	8	11800.27	3	17	22401.77
1	2	5780.08	2	9	12471.86	3	18	23406.09
1	3	6032.48	2	10	13202.71	3	19	24431.69
1	4	6368.27	2	11	13988.43	3	20	25474.86
1	5	6783.08	2	12	14824.63	3	21	26532.06

TABLE 4.12 – Spectre de HD calculé au moyen de l’algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [51]).

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm $^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm $^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm $^{-1}$ )
3	22	27600.03	5	1	18380.12	6	15	28047.32
3	23	28675.45	5	2	18520.58	6	16	28842.04
3	24	29755.27	5	3	18729.96	6	17	29657.38
3	25	30836.18	5	4	19006.72	6	18	30489.63
3	26	31915.34	5	5	19348.88	6	19	31334.83
3	27	32989.23	5	6	19754.03	6	20	32189.68
3	28	34055.22	5	7	20219.10	6	21	33050.02
3	29	35110.01	5	8	20741.45	6	22	33912.12
3	30	36150.23	5	9	21317.57	6	23	34772.46
3	31	37172.41	5	10	21943.73	6	24	35626.43
3	32	38172.64	5	11	22616.42	6	25	36469.90
4	0	15371.12	5	12	23331.91	6	26	37298.22
4	1	15443.55	5	13	24086.24	6	27	38105.74
4	2	15592.79	5	14	24875.69	7	0	23677.14
4	3	15812.27	5	15	25696.09	7	1	23740.13
4	4	16104.17	5	16	26543.92	7	2	23865.89
4	5	16464.11	5	17	27415.45	7	3	24053.10
4	6	16890.77	5	18	28306.74	7	4	24300.45
4	7	17380.85	5	19	29214.26	7	5	24605.96
4	8	17931.51	5	20	30134.30	7	6	24967.21
4	9	18539.02	5	21	31063.12	7	7	25381.80
4	10	19199.86	5	22	31997.64	7	8	25846.65
4	11	19910.30	5	23	32933.92	7	9	26358.46
4	12	20666.39	5	24	33868.66	7	10	26913.73
4	13	21464.40	5	25	34797.92	7	11	27509.17
4	14	22300.16	5	26	35717.95	7	12	28141.03
4	15	23169.71	5	27	36624.74	7	13	28805.60
4	16	24069.34	5	28	37513.76	7	14	29498.92
4	17	24995.30	6	0	21079.00	7	15	30217.26
4	18	25943.65	6	1	21145.72	7	16	30956.67
4	19	26910.88	6	2	21278.94	7	17	31713.42
4	20	27893.47	6	3	21477.35	7	18	32483.56
4	21	28887.47	6	4	21739.40	7	19	33263.13
4	22	29890.03	6	5	22063.34	7	20	34048.41
4	23	30897.63	6	6	22446.76	7	21	34835.01
4	24	31906.78	6	7	22886.81	7	22	35618.75
4	25	32914.17	6	8	23380.63	7	23	36394.92
4	26	33916.73	6	9	23924.93	7	24	37158.74
4	27	34910.73	6	10	24515.97	7	25	37904.34
4	28	35892.88	6	11	25150.47	8	0	26101.46
4	29	36859.20	6	12	25824.70	8	1	26160.71
4	30	37805.42	6	13	26534.70	8	2	26278.79
5	0	18309.45	6	14	27276.96	8	3	26454.59

TABLE 4.13 – Spectre de HD calculé au moyen de l'algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [51]).

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )
8	4	26686.58	10	1	30458.90	12	4	34345.36
8	5	26973.21	10	2	30560.96	12	5	34545.74
8	6	27312.08	10	3	30712.62	12	6	34781.02
8	7	27700.33	10	4	30912.34	12	7	35048.34
8	8	28135.33	10	5	31158.81	12	8	35344.85
8	9	28613.56	10	6	31449.39	12	9	35666.60
8	10	29131.96	10	7	31781.46	12	10	36010.29
8	11	29687.01	10	8	32152.37	12	11	36371.55
8	12	30274.77	10	9	32558.62	12	12	36745.78
8	13	30891.71	10	10	32997.13	12	13	37127.95
8	14	31533.89	10	11	33463.95	12	14	37512.36
8	15	32197.58	10	12	33955.35	12	15	37892.25
8	16	32878.61	10	13	34467.61	12	16	38259.25
8	17	33572.81	10	14	34995.88	13	0	35367.01
8	18	34276.45	10	15	35536.45	13	1	35403.67
8	19	34985.13	10	16	36084.26	13	2	35476.75
8	20	35694.25	10	17	36634.31	13	3	35584.95
8	21	36399.09	10	18	37181.04	13	4	35726.95
8	22	37094.50	10	19	37718.05	13	5	35900.78
8	23	37774.41	10	20	38237.56	13	6	36103.70
9	0	28347.12	11	0	32273.74	13	7	36332.97
9	1	28402.65	11	1	32320.71	13	8	36585.19
9	2	28512.60	11	2	32413.76	13	9	36856.52
9	3	28676.77	11	3	32552.03	13	10	37142.65
9	4	28893.17	11	4	32734.42	13	11	37438.64
9	5	29160.05	11	5	32958.72	13	12	37738.81
9	6	29475.44	11	6	33222.97	13	13	38036.31
9	7	29836.26	11	7	33524.09	14	0	36554.48
9	8	30240.09	11	8	33859.44	14	1	36585.32
9	9	30683.65	11	9	34225.75	14	2	36646.42
9	10	31163.20	11	10	34619.26	14	3	36736.71
9	11	31675.67	11	11	35036.49	14	4	36854.53
9	12	32217.12	11	12	35473.02	14	5	36997.67
9	13	32783.58	11	13	35924.70	14	6	37163.39
9	14	33371.33	11	14	36386.65	14	7	37348.37
9	15	33976.20	11	15	36854.00	14	8	37548.70
9	16	34594.03	11	16	37320.98	14	9	37759.75
9	17	35220.63	11	17	37780.99	14	10	37975.87
9	18	35850.96	11	18	38226.00	14	11	38190.01
9	19	36480.28	12	0	33932.53	15	0	37465.17
9	20	37103.28	12	1	33974.67	15	1	37489.05
9	21	37713.66	12	2	34058.07	15	2	37536.17
10	0	30407.77	12	3	34182.29	15	3	37605.28

TABLE 4.14 – Spectre de HD calculé au moyen de l’algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [51]).

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
15	4	37694.46	15	8	38187.10	16	3	38147.20
15	5	37801.08	16	0	38059.40	16	4	38200.00
15	6	37921.79	16	1	38074.73	16	5	38259.00
15	7	38052.31	16	2	38104.55			

TABLE 4.15 – Spectre de HD calculé au moyen de l’algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [51]).

### 4.2.3 Importance des effets quantiques

Le calcul MCTDH est effectué pour la réaction  $D + H_2(0,0) \rightarrow HD + H$  pour des énergies de collision allant jusqu’à 23 200 K. La convergence du calcul est obtenue pour 6080 – 8960 configurations (le produit des SPFs de chaque degré de liberté) en fonction du moment cinétique total. 20 et 16 SPFs sont respectivement attribuées aux degrés de liberté  $R^{(r)}$  et  $r^{(r)}$  et 19 – 28 SPFs sont attribuées au mode contracté sur  $\theta$  et  $K$ . Le moment cinétique total maximal est  $J_{\max} = 30$  pour des énergies de collision inférieures à 11 600 K et  $J_{\max} = 40$  pour des énergies de collision jusqu’à 23 200 K. La projection du moment cinétique total est complète pour  $J < 10$ ,  $-K_{\max} < K < K_{\max}$  puis restreinte au-delà atteignant une valeur maximale de 25 pour  $J = 40$ . La convergence de la section efficace MCTDH a été testée en fonction de la valeur du moment cinétique maximal. En fig. 4.21 on peut voir que sur le domaine d’énergie considéré le choix du moment cinétique maximal est suffisant.

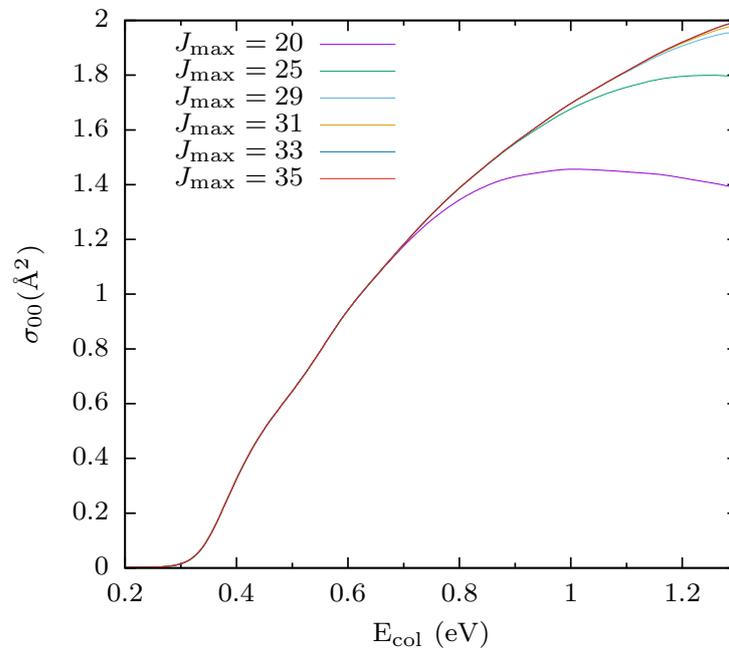


FIGURE 4.21 – Section efficace MCTDH pour différents  $J_{\max}$  pour la réaction  $D + H_2(0,0) \rightarrow HD + H$ .

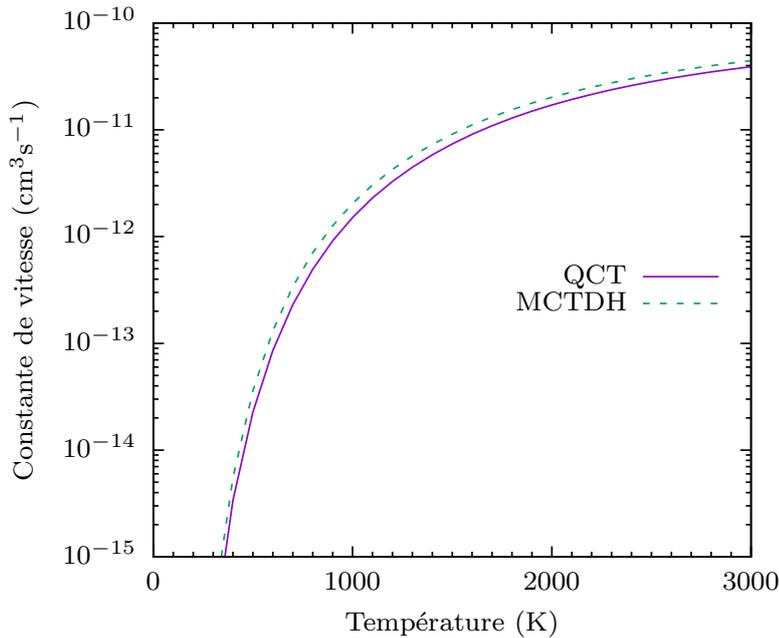


FIGURE 4.22 – Constante de vitesse pour la réaction  $D + H_2(0, 0) \rightarrow HD + H$  en fonction de la température translationnelle : comparaison des résultats QCT (ligne pleine) et MCTDH (ligne pointillée).

Sur la fig. 4.22 la constante de vitesse des calculs quantiques et classiques augmente rapidement avec la température translationnelle, comme attendu pour une réaction de type abstraction avec une barrière importante. La constante de vitesse QCT est systématiquement inférieure, mais très proche de la constante de vitesse exacte sur l'ensemble de la gamme de températures étudiée. A basse température, la déviation entre les deux constantes reste raisonnable *i.e.* un facteur deux à 600 K. La différence peut être attribuée, au moins en partie, à l'absence de l'effet tunnel dans les calculs QCT (l'absence de contrainte sur la ZPE, qui habituellement mène à une surestimation de la constante de vitesse [254], ne semble pas contrebalancer l'absence d'effet tunnel). A plus haute température, les deux courbes se rapprochent progressivement, pour atteindre une différence relative de moins de 10%. Notons que le taux du processus CID, non inclus dans les calculs MCTDH, est ici trop faible sur la gamme de températures étudiée pour affecter la présente comparaison.

L'accord entre les constantes de vitesse QCT et MCTDH pour la collision de  $H_2(0, 0)$  par D à basse température est déjà satisfaisant, et ne peut que s'améliorer en allant vers des températures ou des niveaux rovibrationnels de  $H_2$  plus élevés.

#### 4.2.4 Effet de l'excitation interne sur la réactivité

Un comportement typique des constantes de vitesse de ce processus est présenté en fig. 4.23 pour une molécule de  $H_2$  dans son état fondamental. L'état de HD le plus peuplé en fin de collision réactive est le HD(0, 3) sur le domaine de température basse à modérée,

avec une constante de vitesse relativement haute, atteignant un plateau à  $\approx 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  à 5000 K. Le comportement de toutes les courbes présentées a été étudié jusqu'à 15 000 K pour vérifier qu'elle continue à tendre de manière régulière vers des plateaux comme présenté sur la gamme de températures de 0 à 5000 K. La constante de vitesse élevée menant à  $HD(0,3)$  peut être corrélée (en utilisant un argument de résonance en énergie) avec le fait que la réaction est légèrement endoénergétique ( $\epsilon_{\nu',j'} - \epsilon_{\nu,j} = 350 \text{ K}$ ) de sa formation à partir de  $H_2(0,0)$ . Le comportement des autres canaux présents en fig. 4.23 ne semble aller dans ce sens qu'à basse température (inférieure à 1000 K), les réactions avec le plus faible caractère endoénergétique étant les plus favorables (+350, +4811, +6240, +10 073 K de différence d'énergie pour les états finaux (0,3), (1,0), (0,10), (1,9)). Très rapidement ce comportement n'est plus observé, en particulier à haute température, la constante de vitesse menant à  $HD(1,9)$  est quatre fois celle de  $HD(0,10)$  alors que la différence d'endoénergie est environ 1.6 fois plus élevée que cette dernière. Un effet similaire est observé pour la constante de vitesse menant à  $HD(0,10)$  croisant celle menant à  $HD(0,3)$  autour de 5000 K, avec un ratio d'endoénergie de 18. Pour conclure, comme observé par Cheikh Sid Ely et al. [252], les produits sont préférentiellement formés dans des états rotationnels hautement excités, tandis que l'excitation vibrationnelle est moins favorable.

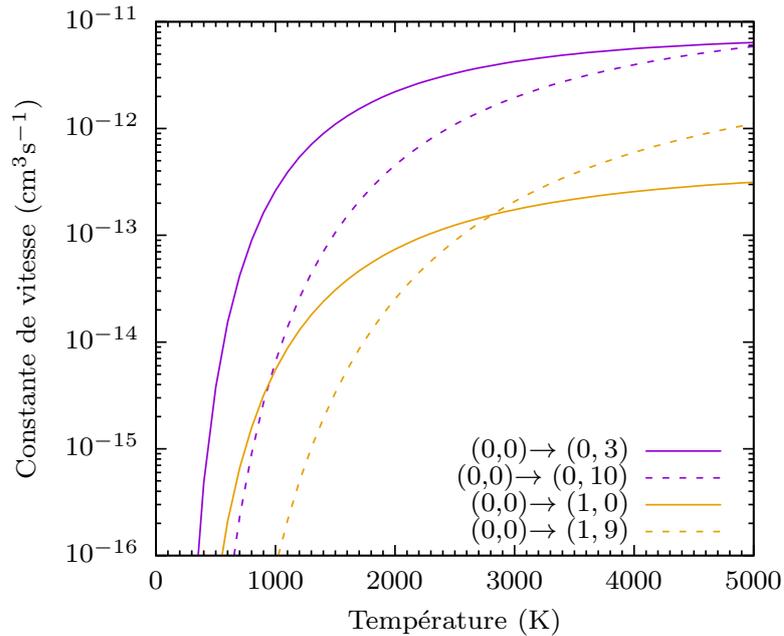


FIGURE 4.23 – Constantes de vitesse QCT d'état-à-état impliquant  $H_2$  dans l'état fondamental et D. De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

En fig. 4.24, la collision de  $H_2(\nu, j)$  par D se produit avec un état assez excité de  $H_2$ , *i.e.*  $\nu = 6, j = 7$ . Globalement, les constantes de vitesse sont un ordre de grandeur plus élevées que celle impliquant  $H_2$  dans son état fondamental. Passer d'une réaction exoénergétique à une réaction endoénergétique (-13 012, -2683, +4249 K pour respectivement  $HD(\nu', j')$  dans les états (4,6), (4,16), (4,21)) ne correspond pas à une diminution de la constante de vitesse, à part à basse température. C'est même le comportement opposé, l'état le

plus endoénergétique ayant la constante de vitesse la plus élevée, légèrement supérieure à  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  à 5000 K. La molécule HD semble formée préférentiellement dans des états rotationnellement excités, malgré une condition d'énergie défavorable.

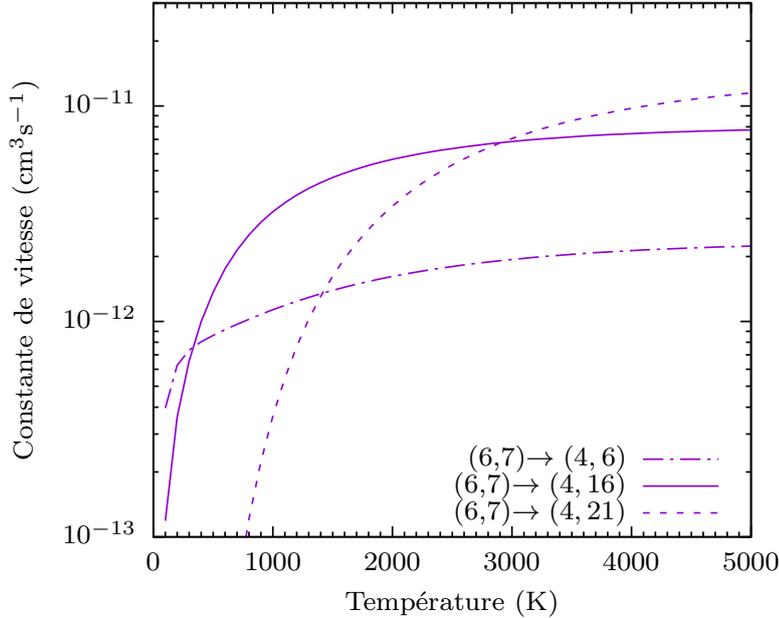


FIGURE 4.24 – Constantes de vitesse QCT d'état-à-état impliquant  $\text{H}_2$  dans un état excité et D. De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

Afin de rendre la discussion plus générale à propos des constantes de vitesse d'état-à-état, la fig. 4.25 montre un grand nombre de constantes de vitesse d'état-à-état (3380 prises de manière aléatoire sur les 103 468 valeurs obtenues) pour trois températures, *i.e.*  $T = 500, 5000, 10\,000 \text{ K}$ . Les trois ensembles de points sont distribués sur la différence d'énergie interne entre réactifs et produits. Ils sont centrés autour de la résonance en énergie et s'étalent sur un grand domaine (positif et négatif). L'écart étant possiblement plus grand dans le cas de températures translationnelles élevées, excepté pour  $T = 500 \text{ K}$  qui montre un seuil autour de  $+4000 \text{ K}$ . Ce comportement global peut être expliqué par la forme de la *fonction de réaction* [255],  $\sigma_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(E_c) E_c \exp(-E_c/k_B T)$ , dans l'expression de la constante de vitesse. En effet, à basse (haute) température, le facteur exponentiel est plus piqué (doux), ce qui favorise les énergies de collision basses (élevées) dans l'intégrale de la constante de vitesse. En conséquence en rendant les énergies de collision élevées disponibles pour le système, les hautes températures favorisent les réactions loin de la résonance, l'inverse étant vrai pour les basses températures. A suffisamment basse température, un seuil apparaît dans les sections efficaces, ce qui se traduit par cette coupure abrupte observée à  $T = 500 \text{ K}$ . En résumé, la réaction  $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}$  à haute température favorise les réactions d'énergies éloignées de la résonance, alors que les basses températures favorisent les réactions avec une énergie proche de la résonance.

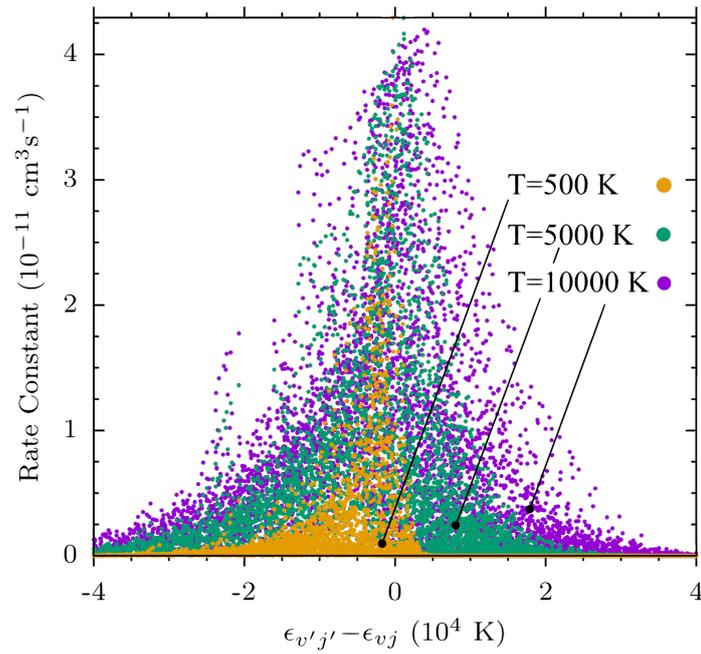


FIGURE 4.25 – Constantes de vitesse de la réaction  $D + H_2(\nu, j) \rightarrow HD(\nu', j') + H$  pour trois températures en fonction de la différence d'énergie interne des réactifs et produits. Les constantes de vitesse pour 5000 et 10 000 K ont été multipliées respectivement par 2.0 et 2.6. Pour la clarté de lecture, 3380 des 103 468 constantes sont représentées.

Les tab. 4.16 et 4.17 fournissent une partie des constantes de vitesse d'état-à-état à 1000 K et 6000 K.

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
3	0	0	0	1.329e-14	3	2	0	0	6.310e-15	4	1	0	0	1.870e-15
3	0	0	1	5.526e-14	3	2	0	1	3.149e-14	4	1	0	1	1.211e-14
3	0	0	2	9.864e-14	3	2	0	2	5.256e-14	4	1	0	2	2.446e-14
3	0	0	3	1.569e-13	3	2	0	3	9.583e-14	4	1	0	3	3.999e-14
3	0	0	4	2.241e-13	3	2	0	4	1.572e-13	4	1	0	4	5.831e-14
3	0	0	5	3.237e-13	3	2	0	5	2.546e-13	4	1	0	5	1.041e-13
3	0	0	6	4.394e-13	3	2	0	6	3.900e-13	4	1	0	6	1.826e-13
3	0	1	0	9.936e-14	3	2	1	0	3.975e-14	4	1	1	0	1.594e-14
3	0	1	1	2.883e-13	3	2	1	1	1.762e-13	4	1	1	1	6.807e-14
3	0	1	2	4.070e-13	3	2	1	2	2.765e-13	4	1	1	2	1.302e-13
3	0	1	3	5.319e-13	3	2	1	3	4.412e-13	4	1	1	3	1.696e-13
3	0	1	4	6.641e-13	3	2	1	4	5.876e-13	4	1	1	4	2.750e-13
3	0	1	5	8.148e-13	3	2	1	5	7.738e-13	4	1	1	5	3.694e-13
3	0	1	6	1.007e-12	3	2	1	6	9.614e-13	4	1	1	6	5.006e-13
3	0	2	0	2.636e-13	3	2	2	0	1.381e-13	4	1	2	0	7.176e-14
3	0	2	1	8.648e-13	3	2	2	1	5.161e-13	4	1	2	1	2.847e-13
3	0	2	2	1.267e-12	3	2	2	2	8.972e-13	4	1	2	2	4.458e-13
3	0	2	3	1.645e-12	3	2	2	3	1.200e-12	4	1	2	3	6.608e-13
3	0	2	4	2.053e-12	3	2	2	4	1.582e-12	4	1	2	4	8.803e-13
3	0	2	5	2.499e-12	3	2	2	5	1.995e-12	4	1	2	5	1.098e-12
3	0	2	6	2.866e-12	3	2	2	6	2.380e-12	4	1	2	6	1.416e-12
3	1	0	0	7.677e-15	4	0	0	0	5.536e-15	4	2	0	0	2.505e-15
3	1	0	1	3.418e-14	4	0	0	1	1.806e-14	4	2	0	1	5.139e-15
3	1	0	2	6.398e-14	4	0	0	2	3.480e-14	4	2	0	2	1.122e-14
3	1	0	3	1.153e-13	4	0	0	3	5.531e-14	4	2	0	3	2.079e-14
3	1	0	4	1.803e-13	4	0	0	4	8.557e-14	4	2	0	4	4.330e-14
3	1	0	5	3.074e-13	4	0	0	5	1.429e-13	4	2	0	5	6.548e-14
3	1	0	6	4.376e-13	4	0	0	6	2.057e-13	4	2	0	6	1.019e-13
3	1	1	0	4.754e-14	4	0	1	0	3.158e-14	4	2	1	0	1.091e-14
3	1	1	1	1.884e-13	4	0	1	1	1.089e-13	4	2	1	1	4.507e-14
3	1	1	2	3.228e-13	4	0	1	2	1.349e-13	4	2	1	2	8.115e-14
3	1	1	3	4.743e-13	4	0	1	3	2.076e-13	4	2	1	3	1.171e-13
3	1	1	4	6.346e-13	4	0	1	4	2.826e-13	4	2	1	4	1.842e-13
3	1	1	5	8.223e-13	4	0	1	5	3.456e-13	4	2	1	5	2.514e-13
3	1	1	6	1.014e-12	4	0	1	6	4.832e-13	4	2	1	6	3.492e-13
3	1	2	0	1.591e-13	4	0	2	0	1.002e-13	4	2	2	0	4.343e-14
3	1	2	1	6.609e-13	4	0	2	1	3.419e-13	4	2	2	1	1.720e-13
3	1	2	2	1.068e-12	4	0	2	2	5.115e-13	4	2	2	2	2.991e-13
3	1	2	3	1.474e-12	4	0	2	3	6.840e-13	4	2	2	3	4.409e-13
3	1	2	4	1.870e-12	4	0	2	4	8.564e-13	4	2	2	4	5.729e-13
3	1	2	5	2.291e-12	4	0	2	5	1.101e-12	4	2	2	5	7.598e-13
3	1	2	6	2.685e-12	4	0	2	6	1.312e-12	4	2	2	6	9.854e-13

TABLE 4.16 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{D} + \text{H}_2(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow \text{HD}(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{H}$  à 1000 K.

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
3	0	0	0	7.674E-14	3	2	0	0	7.167e-14	4	1	0	0	4.015e-14
3	0	0	1	3.369e-13	3	2	0	1	3.164e-13	4	1	0	1	1.453e-13
3	0	0	2	6.135e-13	3	2	0	2	5.046e-13	4	1	0	2	2.800e-13
3	0	0	3	8.779e-13	3	2	0	3	7.777e-13	4	1	0	3	4.199e-13
3	0	0	4	1.145e-12	3	2	0	4	1.086e-12	4	1	0	4	5.807e-13
3	0	0	5	1.450e-12	3	2	0	5	1.315e-12	4	1	0	5	7.939e-13
3	0	0	6	1.811e-12	3	2	0	6	1.826e-12	4	1	0	6	1.023e-12
3	0	1	0	2.203e-13	3	2	1	0	1.509e-13	4	1	1	0	1.156e-13
3	0	1	1	7.204e-13	3	2	1	1	5.883e-13	4	1	1	1	3.663e-13
3	0	1	2	1.146e-12	3	2	1	2	9.788e-13	4	1	1	2	6.260e-13
3	0	1	3	1.589e-12	3	2	1	3	1.444e-12	4	1	1	3	8.458e-13
3	0	1	4	2.084e-12	3	2	1	4	1.816e-12	4	1	1	4	1.127e-12
3	0	1	5	2.477e-12	3	2	1	5	2.404e-12	4	1	1	5	1.492e-12
3	0	1	6	2.990e-12	3	2	1	6	2.910e-12	4	1	1	6	1.821e-12
3	0	2	0	3.475e-13	3	2	2	0	2.676e-13	4	1	2	0	1.749e-13
3	0	2	1	1.302e-12	3	2	2	1	1.108e-12	4	1	2	1	6.415e-13
3	0	2	2	2.103e-12	3	2	2	2	1.872e-12	4	1	2	2	1.051e-12
3	0	2	3	2.718e-12	3	2	2	3	2.555e-12	4	1	2	3	1.542e-12
3	0	2	4	3.565e-12	3	2	2	4	3.295e-12	4	1	2	4	1.962e-12
3	0	2	5	4.286e-12	3	2	2	5	3.962e-12	4	1	2	5	2.438e-12
3	0	2	6	5.024e-12	3	2	2	6	4.854e-12	4	1	2	6	2.931e-12
3	1	0	0	8.198e-14	4	0	0	0	6.067e-14	4	2	0	0	4.946e-14
3	1	0	1	3.078e-13	4	0	0	1	1.631e-13	4	2	0	1	1.538e-13
3	1	0	2	5.328e-13	4	0	0	2	3.030e-13	4	2	0	2	2.539e-13
3	1	0	3	8.436e-13	4	0	0	3	4.863e-13	4	2	0	3	3.904e-13
3	1	0	4	1.044e-12	4	0	0	4	5.633e-13	4	2	0	4	5.847e-13
3	1	0	5	1.472e-12	4	0	0	5	7.649e-13	4	2	0	5	7.705e-13
3	1	0	6	1.910e-12	4	0	0	6	1.049e-12	4	2	0	6	9.237e-13
3	1	1	0	1.569e-13	4	0	1	0	1.262e-13	4	2	1	0	7.803e-14
3	1	1	1	6.180e-13	4	0	1	1	4.094e-13	4	2	1	1	3.622e-13
3	1	1	2	1.045e-12	4	0	1	2	6.299e-13	4	2	1	2	5.666e-13
3	1	1	3	1.551e-12	4	0	1	3	9.166e-13	4	2	1	3	7.860e-13
3	1	1	4	2.021e-12	4	0	1	4	1.205e-12	4	2	1	4	1.155e-12
3	1	1	5	2.513e-12	4	0	1	5	1.442e-12	4	2	1	5	1.412e-12
3	1	1	6	2.927e-12	4	0	1	6	1.769e-12	4	2	1	6	1.738e-12
3	1	2	0	2.765e-13	4	0	2	0	2.028e-13	4	2	2	0	1.446e-13
3	1	2	1	1.170e-12	4	0	2	1	7.286e-13	4	2	2	1	6.385e-13
3	1	2	2	1.942e-12	4	0	2	2	1.131e-12	4	2	2	2	1.019e-12
3	1	2	3	2.708e-12	4	0	2	3	1.592e-12	4	2	2	3	1.397e-12
3	1	2	4	3.395e-12	4	0	2	4	2.001e-12	4	2	2	4	1.852e-12
3	1	2	5	4.296e-12	4	0	2	5	2.429e-12	4	2	2	5	2.320e-12
3	1	2	6	4.993e-12	4	0	2	6	3.005e-12	4	2	2	6	2.837e-12

TABLE 4.17 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $D + H_2(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow HD(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + H$  à 6000 K.

### 4.2.5 Impact du processus CID

On utilise la méthode QCT pour étudier l'importance relative des canaux inélastiques, réactifs et du processus CID dans la collision impliquant la molécule de  $\text{H}_2$  thermalisée et l'atome de deutérium. Les constantes de vitesse sont présentées en fig. 4.26. A basse température, le processus inélastique est fortement majoritaire par rapport au processus réactif alors qu'à plus haute température les deux processus tendent à s'équilibrer pour atteindre des valeurs de constante de vitesse très proches à 15 000 K. Le processus CID est plus lent de plusieurs ordres de grandeur que les canaux réactifs et non-réactifs à basse et moyenne température. A 15 000 K, la constante de vitesse CID atteint  $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , c'est-à-dire environ 20% des constantes de vitesse des autres processus, cette valeur continue de croître au delà.

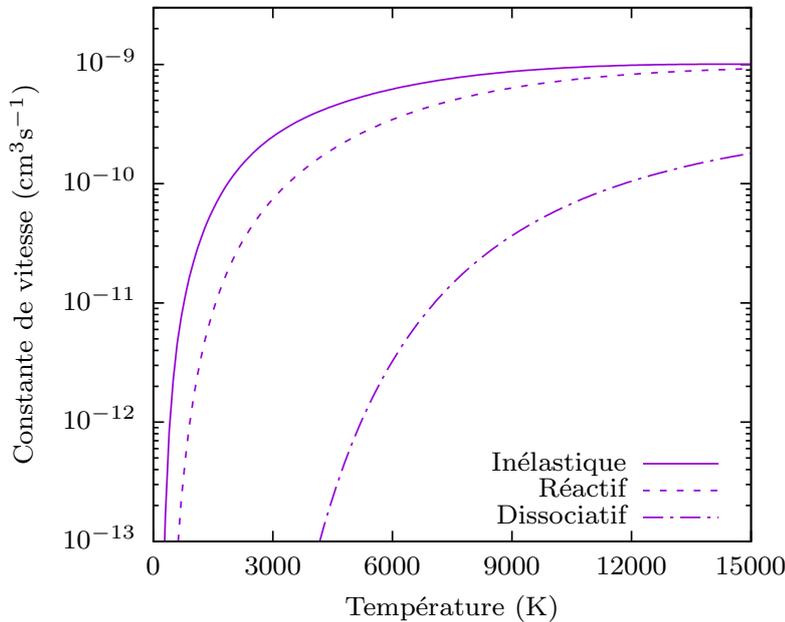


FIGURE 4.26 – Constantes de vitesse QCT thermalisées des différents processus inélastiques, réactifs et dissociatifs pour la réaction  $\text{D} - \text{H}_2$ .

En fig. 4.27, l'excitation rovibrationnelle de  $\text{H}_2$  montre un fort effet sur la magnitude du processus CID. En comparaison, les constantes de vitesse d'état spécifique menant à la formation de HD ne montrent qu'une faible dépendance à l'état initial de  $\text{H}_2$ . Les constantes de vitesse CID ont un seuil, et augmentent ensuite rapidement avec la température. En particulier, la constante de vitesse CID impliquant  $\text{H}_2(11, 4)$  atteint une valeur de  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  à 9000 K, très proche de la constante de vitesse de réaction. Il est à noter que la faible constante de vitesse thermalisée du processus CID comparée aux autres canaux est la conséquence directe de la sommation sur l'ensemble des états de  $\text{H}_2$ , incluant les états faiblement excités rovibrationnellement.

On peut en conclure que le processus CID, dans le cas d'applications en astrophysique hors équilibre nécessitant les constantes de vitesse d'état-à-état, ne doit pas être négligé. Le

canal réactif est plus important puisque même dans le cas de l'utilisation de la constante de vitesse thermalisée, il a un impact certain relativement au canal non-réactif.

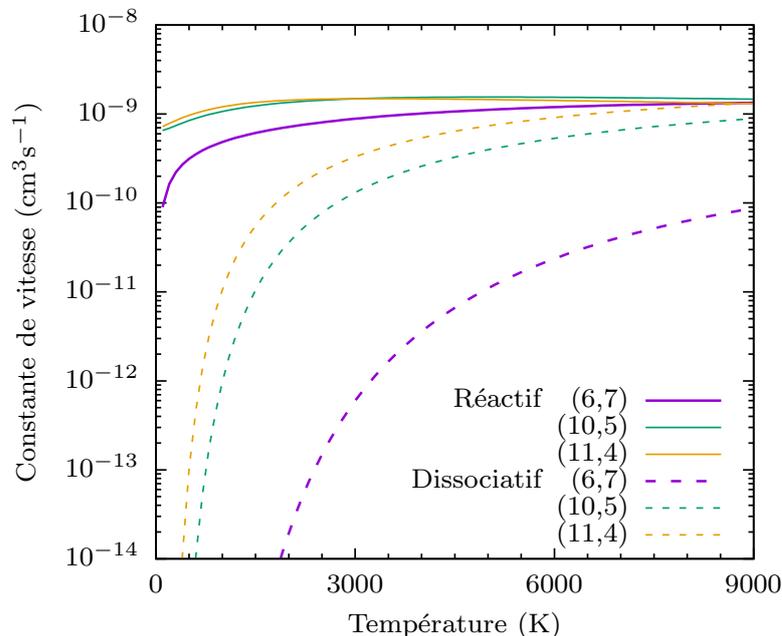


FIGURE 4.27 – Constantes de vitesse QCT d'état initial spécifique des processus réactifs et de dissociation pour la réaction  $D + H_2$ . De l'état initial  $(\nu, j)$ .

#### 4.2.6 Paramètres de simulation de la réaction $H + HD(\nu, j) \rightarrow H_2(\nu', j') + D$

Afin de pouvoir utiliser le jeu de données des deux réactions pour des applications astrophysiques, les paramètres de calculs sont identiques à ceux pris précédemment pour la réaction inverse. Tous les états liés rovibrationnels initiaux jusqu'à 50 000 K d'énergie interne sont pris en compte comme pour la réaction inverse, ce qui correspond pour HD aux états  $\nu = 0 - 14$ , les états rotationnels  $j_{\max}$  correspondant à chaque état vibrationnel sont indiqués dans la tab. 4.18.

$\nu$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$j_{\max}$	35	33	32	30	28	27	25	23	21	19	17	14	11	8	1

TABLE 4.18 – Etats rovibrationnels de HD considérés dans l'étude.

#### 4.2.7 Importance des effets quantiques

La fig. 4.28 présente la comparaison entre les constantes de vitesse d'état-à-état TIQM publiées dans Desrousseaux et al. [253] avec les résultats QCT. La comparaison porte

sur l'état vibrationnel fondamental, pour des états rotationnels bas à excités. De manière générale, les résultats QCT sont proches des calculs quantiques exacts au-delà de quelques centaines de kelvins. C'est typiquement sous 500 K que la qualité du QCT dépend de la transition réactive étudiée. On remarque que plus l'énergie interne de la molécule  $\text{H}_2$  formée est proche de l'énergie initiale de la molécule HD, meilleur est l'accord, comme pour la réaction  $\text{H} + \text{HD}(0, 7) \rightarrow \text{H}_2(0, 0) + \text{D}$  ou  $\text{H} + \text{HD}(0, 5) \rightarrow \text{H}_2(0, 1) + \text{D}$  (la ZPE de  $\text{H}_2$  étant plus basse que celle de HD).

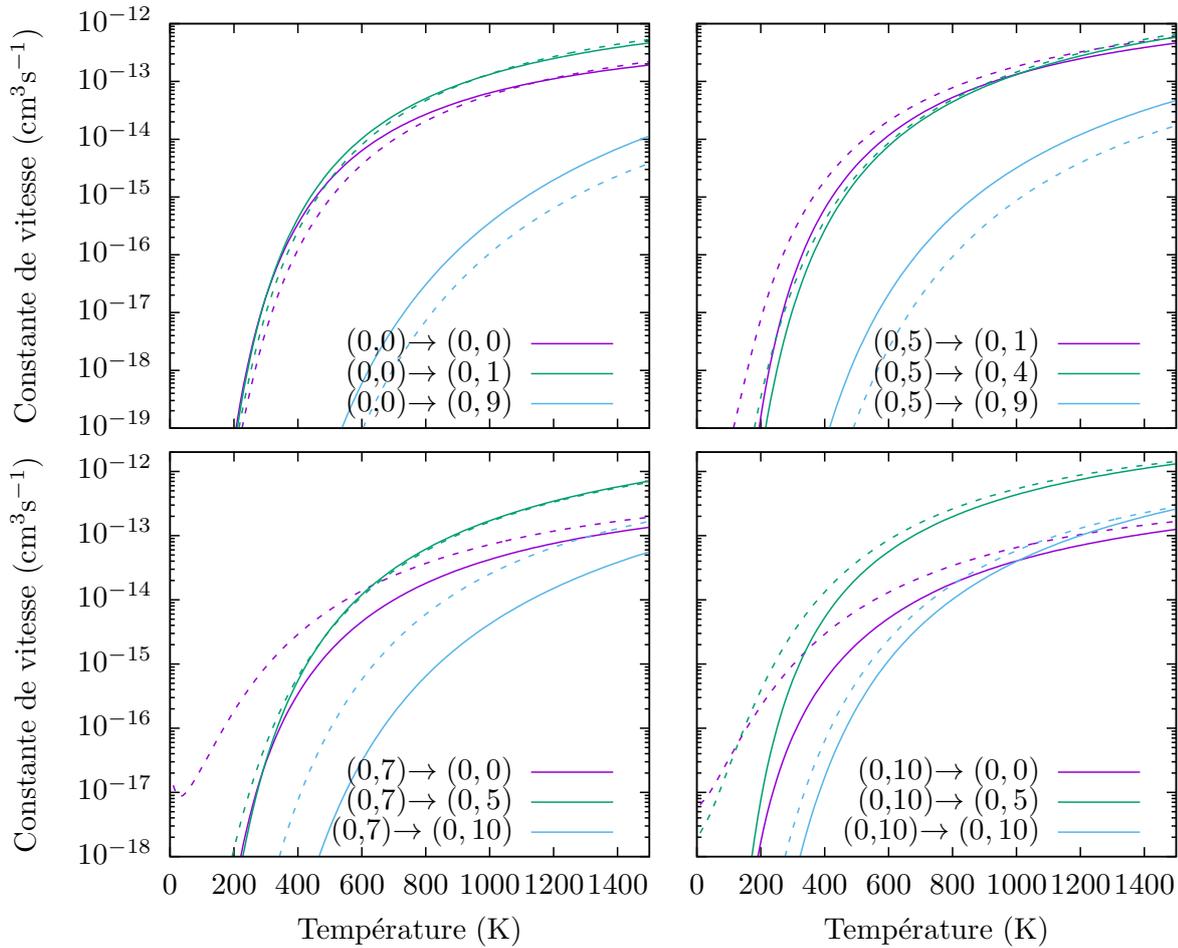


FIGURE 4.28 – Constantes de vitesse réactives d'état-à-état QCT (lignes pleines) et TIQM (lignes pointillées) de la collision de H avec HD dans son état vibrationnel fondamental. De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

Pour les réactions menant à des états de  $\text{H}_2$  ayant une énergie interne inférieure à

l'énergie interne de HD, le désaccord augmente fortement en abaissant la température. Ceci peut être expliqué par un effet de seuil dans les calculs QCT contrairement aux calculs TIQM pour lesquels l'effet tunnel augmente les taux à basse température. Cet effet est plus impactant en augmentant la rotation de HD, pour HD(0, 10) il y a plusieurs ordres de grandeur de différence à 200 K.

Pour des réactions menant à des énergies internes de  $H_2$  plus élevée que celle de la molécule HD, le désaccord ne montre aucune évolution sur toute la gamme de températures présentée, les résultats diffèrent de moins d'un facteur trois, ce qui permet tout de même d'être confiant dans les calculs QCT pour des applications en astrophysiques.

### 4.2.8 Influence de l'excitation rovibrationnelle sur la réactivité

En fig. 4.29 on a représenté les constantes de vitesse d'état-à-état pour la collision réactive de HD dans son niveau vibrationnel fondamental par H. Les réactions majoritaires jusqu'à quelques milliers de kelvins mènent à la formation de  $H_2$  avec une énergie interne inférieure à l'énergie interne initiale de HD ( $HD(0, 9) \rightarrow H_2(0, 4)$ ). Avec l'augmentation de température, les énergies initiales et finales des transitions réactives favorisées se rapprochent. Un point intéressant à noter est que les réactions largement exoergiques ne sont pas nécessairement dominantes, comme remarqué dans le cas de la réaction inverse. Les réactions dominantes sont ainsi légèrement exoergiques. A partir de l'état vibrationnel fondamental, même à haute température les réactions dominantes restent endoergiques, mais à partir de 5000 K les magnitudes des transitions exoergiques sont très proches.

Les états vibrationnellement excités ne sont pas dominants même pour des températures translationnelles élevées. On peut voir cela par l'ordre de magnitude séparant  $H_2(1, 2)$  et  $H_2(1, 0)$  pourtant plus bas en énergie, c'est le cas même à quelques centaines de kelvins. Cela signifie que, comme observé pour la réaction inverse [145], les transitions réactives menant à des états de  $H_2$  excités vibrationnellement sont dominantes, et cela reste vrai pour les réactions purement rotationnelles comme pour les transitions réactives vibrationnelles.

Comme en fig. 4.29, en fig. 4.30 sont représentées les constantes de vitesse pour un état rovibrationnel hautement excité de HD. Comme dans le cas des états faiblement excités, la molécule de  $H_2$  est peu efficacement formée dans des états rotationnels bas aux températures moyennes à hautes. Les états rotationnellement excités de  $H_2$  sont efficacement formés au détriment de la vibration comme pour la réaction menant à  $H_2(2, 11)$ . A basse température, les réactions majoritaires sont des transitions réactives purement rotationnelles.

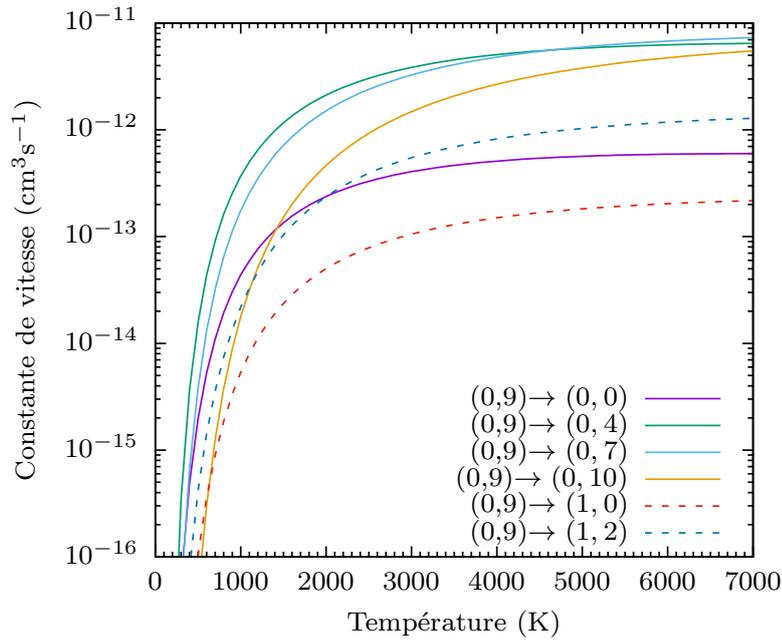


FIGURE 4.29 – Constantes de vitesse QCT d'état-à-état par collision de H avec HD dans son état vibrationnel fondamental. De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

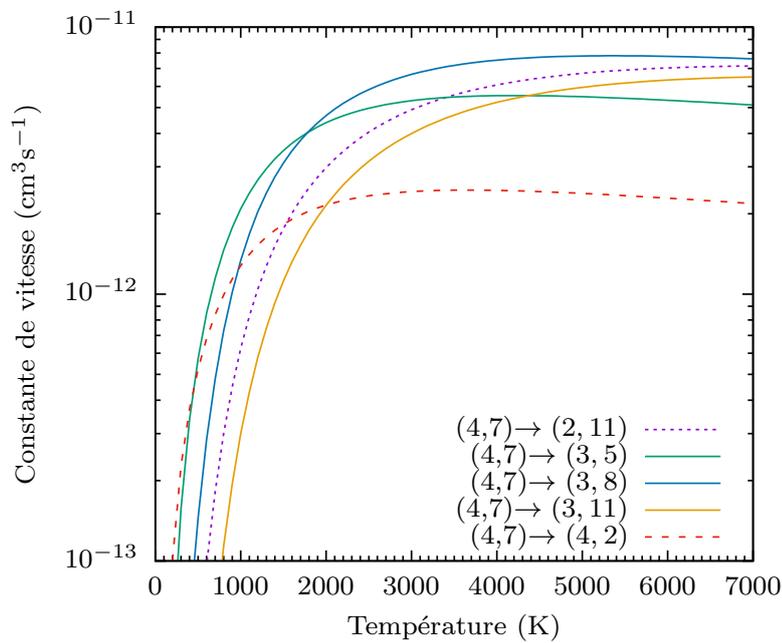


FIGURE 4.30 – Constantes de vitesse QCT d'état-à-état pour la réaction H – HD. De l'état initial  $(\nu, j)$  vers l'état final  $(\nu', j')$ .

Les constantes de vitesse à 1000 K et 6000 K sont données en tab. 4.19 et 4.20.

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
3	0	0	0	2.260e-14	3	2	0	0	1.905e-14	4	1	0	0	9.994e-15
3	0	0	1	9.218e-14	3	2	0	1	7.841e-14	4	1	0	1	2.932e-14
3	0	0	2	1.586e-13	3	2	0	2	1.355e-13	4	1	0	2	5.951e-14
3	0	0	3	2.345e-13	3	2	0	3	2.080e-13	4	1	0	3	9.404e-14
3	0	0	4	3.420e-13	3	2	0	4	2.980e-13	4	1	0	4	1.491e-13
3	0	0	5	4.431e-13	3	2	0	5	3.942e-13	4	1	0	5	2.319e-13
3	0	0	6	5.446e-13	3	2	0	6	5.023e-13	4	1	0	6	3.333e-13
3	0	1	0	1.217e-13	3	2	1	0	7.431e-14	4	1	1	0	5.927e-14
3	0	1	1	3.976e-13	3	2	1	1	2.894e-13	4	1	1	1	1.941e-13
3	0	1	2	5.928e-13	3	2	1	2	4.632e-13	4	1	1	2	3.226e-13
3	0	1	3	7.858e-13	3	2	1	3	6.070e-13	4	1	1	3	4.521e-13
3	0	1	4	9.262e-13	3	2	1	4	7.884e-13	4	1	1	4	5.894e-13
3	0	1	5	9.904e-13	3	2	1	5	9.702e-13	4	1	1	5	7.128e-13
3	0	1	6	9.976e-13	3	2	1	6	1.045e-12	4	1	1	6	8.655e-13
3	0	2	0	5.910e-13	3	2	2	0	3.270e-13	4	1	2	0	1.867e-13
3	0	2	1	1.733e-12	3	2	2	1	1.248e-12	4	1	2	1	6.753e-13
3	0	2	2	2.069e-12	3	2	2	2	1.847e-12	4	1	2	2	1.064e-12
3	0	2	3	2.186e-12	3	2	2	3	2.162e-12	4	1	2	3	1.375e-12
3	0	2	4	1.993e-12	3	2	2	4	2.125e-12	4	1	2	4	1.721e-12
3	0	2	5	1.667e-12	3	2	2	5	1.871e-12	4	1	2	5	1.914e-12
3	0	2	6	1.318e-12	3	2	2	6	1.452e-12	4	1	2	6	2.012e-12
3	1	0	0	1.850e-14	4	0	0	0	6.661e-15	4	2	0	0	9.895e-15
3	1	0	1	8.540e-14	4	0	0	1	2.799e-14	4	2	0	1	3.638e-14
3	1	0	2	1.444e-13	4	0	0	2	4.640e-14	4	2	0	2	7.178e-14
3	1	0	3	2.192e-13	4	0	0	3	7.225e-14	4	2	0	3	1.217e-13
3	1	0	4	3.010e-13	4	0	0	4	1.050e-13	4	2	0	4	1.862e-13
3	1	0	5	4.056e-13	4	0	0	5	1.588e-13	4	2	0	5	2.941e-13
3	1	0	6	5.277e-13	4	0	0	6	2.220e-13	4	2	0	6	4.278e-13
3	1	1	0	9.047e-14	4	0	1	0	4.211e-14	4	2	1	0	5.813e-14
3	1	1	1	3.447e-13	4	0	1	1	1.474e-13	4	2	1	1	2.441e-13
3	1	1	2	5.264e-13	4	0	1	2	2.328e-13	4	2	1	2	3.636e-13
3	1	1	3	6.903e-13	4	0	1	3	3.259e-13	4	2	1	3	5.041e-13
3	1	1	4	8.559e-13	4	0	1	4	4.335e-13	4	2	1	4	6.732e-13
3	1	1	5	9.529e-13	4	0	1	5	5.144e-13	4	2	1	5	8.264e-13
3	1	1	6	9.918e-13	4	0	1	6	5.368e-13	4	2	1	6	1.039e-12
3	1	2	0	4.249e-13	4	0	2	0	1.504e-13	4	2	2	0	1.682e-13
3	1	2	1	1.468e-12	4	0	2	1	5.186e-13	4	2	2	1	6.470e-13
3	1	2	2	1.922e-12	4	0	2	2	7.178e-13	4	2	2	2	1.094e-12
3	1	2	3	2.086e-12	4	0	2	3	8.335e-13	4	2	2	3	1.496e-12
3	1	2	4	1.966e-12	4	0	2	4	8.633e-13	4	2	2	4	1.889e-12
3	1	2	5	1.673e-12	4	0	2	5	8.616e-13	4	2	2	5	2.309e-12
3	1	2	6	1.307e-12	4	0	2	6	8.093e-13	4	2	2	6	2.667e-12

TABLE 4.19 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{HD}(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{D}$  à 1000 K.

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
3	0	0	0	1.468e-13	3	2	0	0	1.181e-13	4	1	0	0	1.084e-13
3	0	0	1	4.962e-13	3	2	0	1	5.208e-13	4	1	0	1	3.329e-13
3	0	0	2	8.694e-13	3	2	0	2	8.804e-13	4	1	0	2	5.803e-13
3	0	0	3	1.248e-12	3	2	0	3	1.256e-12	4	1	0	3	8.041e-13
3	0	0	4	1.635e-12	3	2	0	4	1.632e-12	4	1	0	4	1.044e-12
3	0	0	5	1.925e-12	3	2	0	5	2.023e-12	4	1	0	5	1.370e-12
3	0	0	6	2.338e-12	3	2	0	6	2.340e-12	4	1	0	6	1.663e-12
3	0	1	0	2.516e-13	3	2	1	0	2.371e-13	4	1	1	0	1.783e-13
3	0	1	1	1.003e-12	3	2	1	1	9.339e-13	4	1	1	1	6.397e-13
3	0	1	2	1.490e-12	3	2	1	2	1.570e-12	4	1	1	2	1.028e-12
3	0	1	3	2.038e-12	3	2	1	3	1.965e-12	4	1	1	3	1.439e-12
3	0	1	4	2.519e-12	3	2	1	4	2.490e-12	4	1	1	4	1.740e-12
3	0	1	5	3.003e-12	3	2	1	5	3.059e-12	4	1	1	5	2.098e-12
3	0	1	6	3.532e-12	3	2	1	6	3.586e-12	4	1	1	6	2.535e-12
3	0	2	0	6.163e-13	3	2	2	0	4.693e-13	4	1	2	0	3.258e-13
3	0	2	1	2.127e-12	3	2	2	1	1.904e-12	4	1	2	1	1.320e-12
3	0	2	2	3.209e-12	3	2	2	2	3.136e-12	4	1	2	2	1.940e-12
3	0	2	3	4.322e-12	3	2	2	3	4.279e-12	4	1	2	3	2.462e-12
3	0	2	4	5.212e-12	3	2	2	4	5.376e-12	4	1	2	4	3.025e-12
3	0	2	5	6.122e-12	3	2	2	5	6.185e-12	4	1	2	5	3.515e-12
3	0	2	6	6.795e-12	3	2	2	6	6.817e-12	4	1	2	6	4.101e-12
3	1	0	0	1.416e-13	4	0	0	0	8.989e-14	4	2	0	0	7.751e-14
3	1	0	1	5.044e-13	4	0	0	1	3.368e-13	4	2	0	1	3.056e-13
3	1	0	2	8.772e-13	4	0	0	2	5.330e-13	4	2	0	2	5.552e-13
3	1	0	3	1.200e-12	4	0	0	3	7.163e-13	4	2	0	3	8.367e-13
3	1	0	4	1.630e-12	4	0	0	4	1.000e-12	4	2	0	4	1.171e-12
3	1	0	5	1.961e-12	4	0	0	5	1.300e-12	4	2	0	5	1.447e-12
3	1	0	6	2.349e-12	4	0	0	6	1.633e-12	4	2	0	6	1.728e-12
3	1	1	0	2.539e-13	4	0	1	0	1.650e-13	4	2	1	0	1.636e-13
3	1	1	1	9.480e-13	4	0	1	1	6.135e-13	4	2	1	1	6.412e-13
3	1	1	2	1.606e-12	4	0	1	2	9.185e-13	4	2	1	2	1.086e-12
3	1	1	3	1.997e-12	4	0	1	3	1.371e-12	4	2	1	3	1.438e-12
3	1	1	4	2.506e-12	4	0	1	4	1.708e-12	4	2	1	4	1.882e-12
3	1	1	5	3.003e-12	4	0	1	5	2.034e-12	4	2	1	5	2.155e-12
3	1	1	6	3.469e-12	4	0	1	6	2.387e-12	4	2	1	6	2.574e-12
3	1	2	0	5.464e-13	4	0	2	0	3.936e-13	4	2	2	0	2.970e-13
3	1	2	1	2.006e-12	4	0	2	1	1.317e-12	4	2	2	1	1.209e-12
3	1	2	2	3.178e-12	4	0	2	2	1.792e-12	4	2	2	2	1.919e-12
3	1	2	3	4.159e-12	4	0	2	3	2.352e-12	4	2	2	3	2.526e-12
3	1	2	4	5.219e-12	4	0	2	4	2.761e-12	4	2	2	4	3.135e-12
3	1	2	5	6.040e-12	4	0	2	5	3.217e-12	4	2	2	5	3.671e-12
3	1	2	6	6.703e-12	4	0	2	6	3.625e-12	4	2	2	6	4.214e-12

TABLE 4.20 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{HD}(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{D}$  à 6000 K.

### 4.2.9 Importance des processus CID et TBR

L'étude du processus CID, en comparaison avec le processus réactif est présentée en fig. 4.31, représentant les constantes de vitesse pour un état spécifique. On voit clairement que pour atteindre un régime où la dissociation est non négligeable, il faut atteindre des états hautement excités rovibrationnellement et pour des température supérieures à 7000 K, il y a tout de même encore un ordre de grandeur de différence avec le processus réactif. Il est intéressant de noter que le processus CID par collision de HD par H est environ deux fois moins efficace que pour la réaction inverse. Cette différence s'explique par le fait que la molécule à dissocier est plus lourde et que le partenaire de collision est deux fois plus léger, il faut donc bien plus d'énergie collisionnelle que pour la collision de  $H_2$  par D.

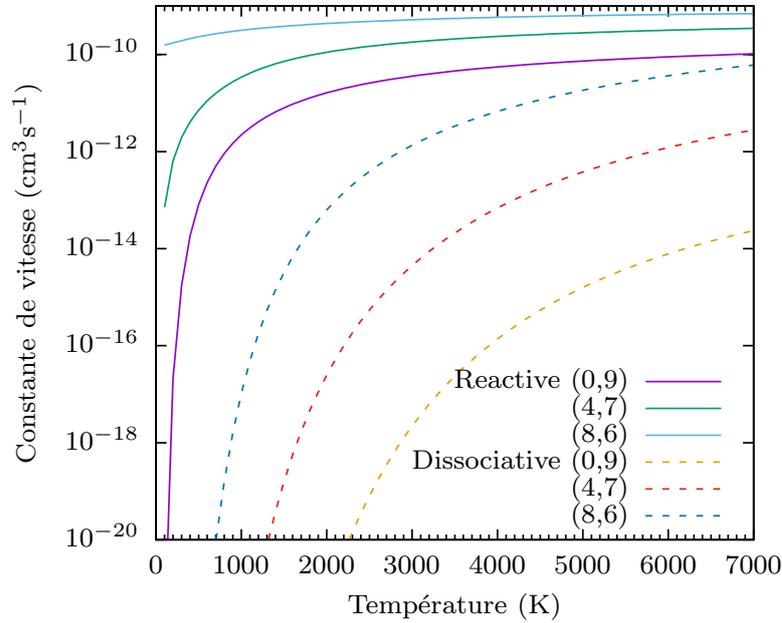


FIGURE 4.31 – Constantes de vitesse QCT d'état initial spécifique des processus réactifs et de dissociation pour la réaction  $H - HD$ . De l'état initial  $(\nu, j)$ .

La constante de vitesse thermalisée pour le processus TBR,  $H + H + D \rightarrow HD + H$ , a été déduite par le principe du bilan détaillé de la constante de vitesse du processus CID. On rappelle la relation entre les constantes des deux processus par principe du bilan détaillé :

$$\frac{k_r(T)}{k_d(T)} = \frac{[HD]}{[H][D]} = \frac{Q_{HD}(T)}{Q_H(T)Q_D(T)Q_{tr}(T)} \quad (4.7)$$

$$Q_{tr}(T) = \frac{(\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (4.8)$$

avec  $m$  la masse de l'atome entrant en collision à savoir H. Le taux de recombinaison est comparable à celui du système  $H_3$ . Dès lors la différence dans l'efficacité du processus

de recombinaison correspond à la différence d'abondance ce qui rend ce processus non négligeable à haute densité.

Les valeurs des constantes de vitesse thermalisées des CID et TBR sont données en tab. 4.21 pour une température allant de 1000 K à 9900 K (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  et  $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$  pour la constante de vitesse de dissociation et de recombinaison respectivement).

T	$k_d(T)$	$k_r(T)$	T	$k_d(T)$	$k_r(T)$
1000	8.112E-25	2.166E-26	5500	1.422E-12	7.308E-33
1100	6.580E-24	1.438E-27	5600	1.660E-12	7.240E-33
1200	3.688E-23	1.466E-28	5700	1.927E-12	7.174E-33
1300	1.558E-22	2.085E-29	5800	2.224E-12	7.109E-33
1400	5.289E-22	3.863E-30	5900	2.553E-12	7.045E-33
1500	1.518E-21	8.919E-31	6000	2.916E-12	6.983E-33
1600	3.881E-21	2.512E-31	6100	3.314E-12	6.921E-33
1700	9.432E-21	8.722E-32	6200	3.750E-12	6.860E-33
1800	2.357E-20	3.866E-32	6300	4.224E-12	6.800E-33
1900	6.394E-20	2.233E-32	6400	4.739E-12	6.741E-33
2000	1.861E-19	1.615E-32	6500	5.295E-12	6.683E-33
2100	5.485E-19	1.353E-32	6600	5.894E-12	6.626E-33
2200	1.560E-18	1.226E-32	6700	6.537E-12	6.569E-33
2300	4.176E-18	1.155E-32	6800	7.226E-12	6.513E-33
2400	1.044E-17	1.110E-32	6900	7.961E-12	6.458E-33
2500	2.443E-17	1.078E-32	7000	8.743E-12	6.404E-33
2600	5.365E-17	1.053E-32	7100	9.573E-12	6.350E-33
2700	1.113E-16	1.031E-32	7200	1.045E-11	6.297E-33
2800	2.190E-16	1.012E-32	7300	1.138E-11	6.244E-33
2900	4.113E-16	9.943E-33	7400	1.236E-11	6.192E-33
3000	7.399E-16	9.780E-33	7500	1.338E-11	6.141E-33
3100	1.281E-15	9.628E-33	7600	1.446E-11	6.090E-33
3200	2.140E-15	9.485E-33	7700	1.559E-11	6.039E-33
3300	3.463E-15	9.348E-33	7800	1.677E-11	5.990E-33
3400	5.442E-15	9.218E-33	7900	1.800E-11	5.940E-33
3500	8.328E-15	9.093E-33	8000	1.928E-11	5.891E-33
3600	1.243E-14	8.974E-33	8100	2.061E-11	5.843E-33
3700	1.815E-14	8.859E-33	8200	2.199E-11	5.795E-33
3800	2.596E-14	8.748E-33	8300	2.341E-11	5.747E-33
3900	3.641E-14	8.642E-33	8400	2.489E-11	5.700E-33
4000	5.018E-14	8.539E-33	8500	2.641E-11	5.653E-33
4100	6.803E-14	8.440E-33	8600	2.799E-11	5.607E-33
4200	9.084E-14	8.344E-33	8700	2.961E-11	5.561E-33
4300	1.196E-13	8.250E-33	8800	3.127E-11	5.515E-33
4400	1.554E-13	8.160E-33	8900	3.298E-11	5.470E-33
4500	1.994E-13	8.072E-33	9000	3.474E-11	5.425E-33
4600	2.529E-13	7.987E-33	9100	3.653E-11	5.381E-33
4700	3.174E-13	7.904E-33	9200	3.837E-11	5.336E-33
4800	3.943E-13	7.823E-33	9300	4.025E-11	5.293E-33
4900	4.853E-13	7.744E-33	9400	4.218E-11	5.249E-33
5000	5.919E-13	7.667E-33	9500	4.414E-11	5.206E-33
5100	7.159E-13	7.592E-33	9600	4.614E-11	5.164E-33
5200	8.591E-13	7.519E-33	9700	4.817E-11	5.121E-33
5300	1.023E-12	7.447E-33	9800	5.024E-11	5.079E-33
5400	1.210E-12	7.377E-33	9900	5.235E-11	5.038E-33

TABLE 4.21 – Tables de constantes de vitesse thermalisées de 1000 K à 9900 K pour les processus de dissociation ( $k_d(T)$  en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) et de recombinaison ( $k_r(T)$  en  $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ ) du système H – HD.

### 4.2.10 Constante de vitesse thermalisée

L'étude TIQM de Desrousseaux et al. [253] était restreinte au niveau vibrationnel fondamental, et aux dix premiers niveaux rotationnels de HD et H<sub>2</sub>. Dans la présente étude QCT, un grand nombre d'états liés rovibrationnels des deux molécules sont inclus. Afin de connaître l'effet et la nécessité d'avoir des résultats approximés pour compléter les gammes d'énergies étudiées par les méthodes quantiques, on a représenté en fig. 4.32 la constante de vitesse thermalisée TIQM et QCT sur la même gamme d'énergie interne en prolongeant les calculs QCT jusqu'à 7000 K. Pour analyser l'effet de la troncature des états rovibrationnels la constante de vitesse thermalisée a aussi été obtenue avec l'ensemble des états liés (jusqu'à 50 000 K). On rappelle la formule permettant d'obtenir la constante de vitesse thermalisée en faisant une moyenne de Boltzmann des états initiaux :

$$k(T) = \frac{\sum_{\nu,j} (2j+1) e^{-\epsilon_{\nu,j}/k_B T} \sum_{\nu',j'} k_{\nu',j' \leftarrow \nu,j}(T)}{\sum_{\nu,j} (2j+1) e^{-\epsilon_{\nu,j}/k_B T}} \quad (4.9)$$

avec  $\epsilon_{\nu,j}$  l'énergie interne de l'état  $(\nu, j)$ .

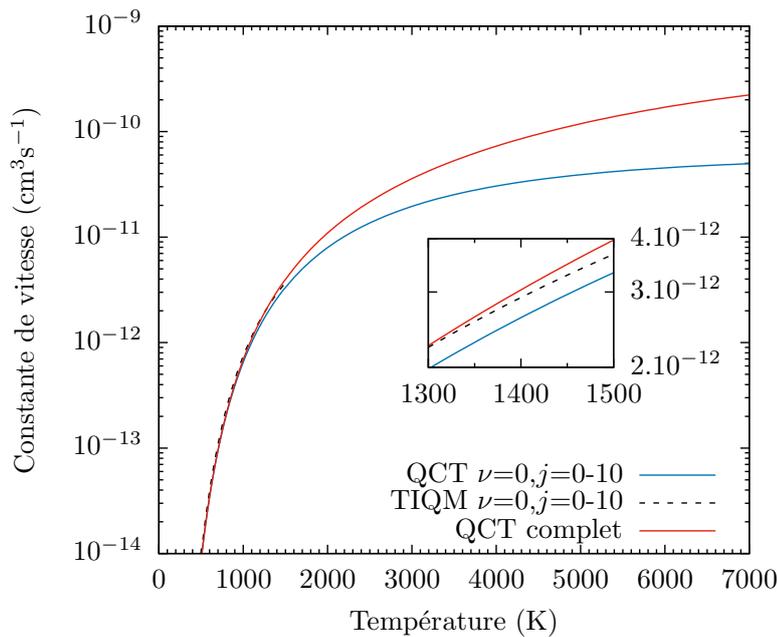


FIGURE 4.32 – Constante de vitesse QCT thermalisée de la collision de HD par H sur la gamme restreinte des états du calcul TIQM, comparé au calcul incluant tous les états.

Sur le domaine de température TIQM (c'est-à-dire 0 – 1500 K), l'écart entre les deux constantes thermalisées QCT est négligeable (inférieure à 2%). Les calculs TIQM donnant des valeurs plus élevées que le QCT, à basse température la constante est proche de la valeur QCT en considérant la totalité des canaux (QCT complet). On peut cependant s'attendre au même écart relatif entre TIQM restreint et TIQM complet qu'entre QCT

restreint et QCT complet. Au delà de 1500 K, la constante thermalisée peut être extrapolée à partir des calculs TIQM, cependant on voit dans le domaine 1300 – 1500 K que la pente du TIQM est différente de la pente du QCT. On peut ainsi déterminer que la constante de vitesse thermalisée TIQM rejoint celle du QCT restreint. L'écart entre les calculs en base restreinte et complète est d'un facteur deux à 3000 K, et est supérieur à un facteur quatre à 7000 K. On peut donc s'attendre à ce que ces nouveaux taux thermalisés à moyenne à haute température aient un impact dans les modèles astrophysiques actuels.

### 4.2.11 Conclusion

L'étude de la réaction  $D + H_2 \rightarrow HD + H$  et de la réaction inverse par la méthode QCT a permis d'obtenir l'ensemble des constantes de vitesse d'état-à-état. Ce grand nombre de données a permis de tirer des conclusions générales sur cette collision et le mécanisme de réaction.

A basse température, les transitions réactives avec une énergie proche de la résonance sont favorisées, à l'opposé du comportement à haute température. La molécule de HD produite est formée préférentiellement dans des états hautement excités rotationnellement, contrairement à l'état vibrationnel souvent proche de l'état vibrationnel de la molécule  $H_2$  initiale. L'étude a montré que le processus CID, souvent négligé dans les études quantiques, est significativement peuplé. Ce canal est d'autant plus important en s'intéressant aux constantes de vitesse d'état spécifique, où celles-ci prennent des valeurs proches de celles des processus réactifs et inélastiques, ce qui n'est pas le cas pour des constantes de vitesse thermalisées.

La réaction inverse  $H + HD \rightarrow H_2 + D$  obéit aux mêmes règles, formant préférentiellement des molécules rotationnellement excitées de  $H_2$ , et ayant une tendance à former à basse température des molécules avec la même énergie interne que celle de la molécule initiale, plutôt qu'à favoriser l'exoergicité. Par contre, la dissociation peut être considérée négligeable sur tout le domaine de température et d'énergie interne. L'étude de la constante de vitesse thermalisée a permis de montrer l'intérêt de faire ces études QCT sur l'ensemble du spectre d'énergie plutôt que de restreindre les états rovibrationnels et d'extrapoler les calculs. Ces données, combinées aux calculs TIQM à basse température, devraient permettre une amélioration importante des simulations astrophysique, notamment pour une révision des modèles de chimie des nuages de gaz primordiaux, où la température peut atteindre à certains stades de leur effondrement en coeurs proto-stellaires plusieurs milliers de kelvins.

Ces nouvelles données permettront de contraindre les modèles de chimie primordiale, notamment celui de D. Galli [36] et C. M. Coppola, afin de redéterminer l'abondance de HD dans l'Univers primordial et son impact sur l'effondrement des nuages par le biais de la fonction de refroidissement.

## 4.3 Etude du système $\text{H}_2\text{D}^+$

### 4.3.1 Contexte astrophysique

Les molécules composant le gaz primordial comme la molécule d'hydrogène deutéré (ou HD) jouent un rôle important dans le domaine de l'astrochimie, particulièrement durant l'Univers jeune. Le refroidissement par la molécule de HD est par exemple lié à l'effondrement gravitationnel et à la fragmentation des nuages primordiaux [256, 257, 10, 258]. Le rôle de HD dans le refroidissement radiatif du gaz post-choc a été mentionné dans le travail de Flower et al. [257]. Des chocs doivent se produire durant la phase d'effondrement du gaz dans l'Univers jeune et sont responsables d'influer sur la formation galactique et stellaire [10]. Le refroidissement par HD peut être plus important que celui par la molécule de  $\text{H}_2$  pourtant bien plus abondante, particulièrement à basse température. Cela s'explique par son faible moment dipolaire ( $\approx 8.3 \times 10^{-4}$  D [259]) et donc les possibles transitions basse énergie avec  $\Delta j = \pm 1$  autorisé, menant à des taux de transition plus élevés [257, 10]. Les calculs quantiques de Flower et al. [260] ont montré que la fonction de refroidissement (le taux de refroidissement) de HD est bien plus élevé que celui de  $\text{H}_2$ . HD peut permettre au gaz de refroidir de 300 K jusqu'à un peu moins de 100 K, ce qui est important pour la formation stellaire dans les halos de faible masse (de l'ordre de  $10^5 M_\odot$ ) [258]. Malgré le fait que l'abondance cosmique de D soit très faible (pour rappel  $\text{D}/\text{H} \approx 10^{-5}$ ), l'abondance fractionnelle de HD peut être augmentée de deux ordres de grandeur comparé à  $\text{H}_2$  par fractionnement chimique [34, 36, 40, 261]. Uehara et Inutsuka [262] ont trouvé que tout le deutérium peut être converti en HD et que le refroidissement subséquent peut mener à la formation d'étoiles primordiales de faibles masses et de naines brunes.

Dans le milieu interstellaire diffus, HD peut être obtenu par échange de deutéron avec  $\text{H}_2$  [40, 263, 264, 265, 266] :



A des énergies inférieures à 1.8 eV, l'échange proton-deutéron est le seul canal réactif ouvert [267]. De plus, il existe différents moyens de générer HD, comme par la réaction d'association radiative ( $\text{H} + \text{D} \rightarrow \text{HD} + \nu$ ) [10, 268], par la recombinaison dissociative de  $\text{H}_2\text{D}^+$  ( $\text{H}_2\text{D}^+ + e^- \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ ) [269] et à haut redshift  $z \leq 10$  via l'échange de charge ( $\text{HD}^+ + \text{H} \rightarrow \text{HD} + \text{H}^+$ ) [270]. Les modèles cosmologiques de Dalgarno et al. [263] ont montré que la réaction entre  $\text{H}_2$  et  $\text{D}^+$  est la première source de HD. La réaction (4.10) est exothermique de 39.8 meV et ne possède pas de barrière de potentiel [40, 271, 272] alors que la destruction de HD par la réaction inverse ( $\text{HD} + \text{H}^+ \rightarrow \text{D}^+ + \text{H}_2$ ) est endothermique [40], le rapport  $\text{HD}/\text{H}_2$  peut ainsi aller jusqu'à 2 à basse température ( $< 200$  K).

La condition la plus efficace pour la formation de HD hors contexte de l'Univers primordial est en phase gazeuse à une température inférieure à 150 K, au-delà de cette température, la production de HD peut être plus efficace à la surface des grains, particulièrement dans les environnements pauvres en métaux (avec une métallicité aussi basse que  $10^{-5} Z_\odot$  où  $Z_\odot$  est la métallicité solaire) [273].

La réaction étudiée ici sert aussi de prototype de la plus simple réaction ion-molécule

[274], elle est donc d'intérêt pour l'étude de ses propriétés dynamiques, à la fois expérimentalement [267, 271, 272, 275, 276, 277] et théoriquement [274, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291]. En conséquence, la dynamique du processus d'échange H – D basse énergie est bien appréhendée. Par la suite sont résumées les précédentes observations de l'étude dynamique de la réaction  $D^+ + H_2$ .

Les différentes études expérimentales portent sur la gamme de températures 200 – 400 K. De manière globale elles ont trouvé une faible dépendance de la constante de vitesse à la température [272] et un comportement de la section efficace de type Langevin [267], cela signifie un comportement plutôt classique lors de la dynamique. Les études théoriques ont été faites par des calculs purement quantiques de type TIQM [292] sur des gammes de température de ultrafroid [289, 290] jusqu'à des températures de 100 K pour obtenir des constantes de vitesse d'intérêt pour l'Univers jeune. Un très bon accord a été observé avec les données expérimentales, et seul un ordre de grandeur sépare les constantes de vitesse pour 10 ordres de grandeurs de différence de température, ce qui confirme les observations expérimentales, bien qu'aucune expérience n'ait été réalisée pour des températures d'intérêt cosmologique ou pour des applications dans le milieu interstellaire. Des calculs statistiques classiques ont aussi été faits [286] avec un accord assez bon, c'est compréhensible au vu du comportement et des valeurs proches de celle de Langevin de la constante de vitesse à basse température (pour une explication du calcul de la constante de vitesse de Langevin se référer à l'annexe F).

Les calculs théoriques mentionnés ont été réalisés sur la PES de Aguado et al. [293] ou sur celle de Velilla et al. [294], qui est une modification de la première incluant le terme à longue portée d'interaction électrostatique. Ce terme est notamment important à très basse température lorsque l'interaction à très longue portée joue un rôle dans la dynamique de par la très faible énergie translationnelle du système.

Les incertitudes demeurant sur les constantes de vitesse à basse température peuvent affecter les prédictions sur l'abondance de HD dans l'ISM et par conséquent sur son taux de refroidissement. Une des méthodes capables d'obtenir des constantes de vitesse de réactions bimoléculaires et ayant un excellent accord avec les données expérimentales dans les précédentes études de réactions d'insertion similaires [295, 183, 184, 185] est la méthode RPMD pour *Ring Polymer Molecular Dynamics*. Elle est devenue très populaire ces dernières années de par sa précision et sa robustesse [155, 156, 179, 181, 296, 180, 182, 297, 298, 299, 300, 183, 164, 301, 185, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308]. Dans cette étude [144] la constante de vitesse thermalisée est obtenue pour la réaction  $D^+ + H_2$  utilisant l'approche RPMD ainsi que la méthode QCT pour une gamme de températures de 20 – 100 K et comparée aux précédentes études. La méthode QCT n'est habituellement pas utilisable dans un domaine de température aussi bas, mais les précédentes études ont montré un comportement correct des calculs statistiques classiques, ce qui permettra de comparer les résultats RPMD aux résultats QCT sur une gamme commune de constantes de vitesse.

En première section seront décrits les paramètres utilisés pour les calculs RPMD et QCT, ensuite les résultats seront comparés aux données disponibles dans la même gamme de températures par les méthodes SQM et TIQM [288] et avec une donnée expérimentale [271].

### 4.3.2 Surface de potentiel *ab initio* de $\text{H}_3^+$

Les calculs ont utilisé la PES adiabatique de Aguado et al. (PES ARTSP) [293] pour l'état fondamental  $\tilde{A}^1A'$  du système  $\text{H}_3^+$ . La PES analytique est construite à partir de 8469 points *ab initio* calculés au niveau FCI (*Full Configuration Interaction*) de la théorie utilisant les fonctions de base non contractées 11s6p2d/contractées 8s6p2d. L'approche DIM (*Diatomic In Molecules*) considérant les interactions par paires de diatomiques dans le système corrigée avec des termes à trois corps avec 96 paramètres linéaires et 3 paramètres non linéaires, a été utilisée pour l'ajustement de la PES globale. L'erreur moindre carré de la PES ARTSP est inférieure à  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Certains points ont été comparés avec ceux de la surface de Röhse et al. [309], qui a une précision de quelques microhartrees, et ceux-ci montrent un fort accord. La PES présente un minimum pour une géométrie triangulaire équilatérale, dans un puits profond d'environ 4 eV. Le spectre infrarouge pour les transitions liées à cet état lié a une précision de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$  [293].

Il existe une PES plus récente de Velilla et al. (PES VLABP) [294], basée sur la PES ARTSP prenant en compte le terme d'interaction à longue portée, ce qui améliore la précision des calculs à très basse énergie de collision, c'est pour cela qu'elle a notamment été utilisée pour les calculs quantiques précédents. Cependant le coût numérique est bien plus important du fait de l'ajout de ce terme. Les deux PES sont représentées en fig. 4.33 et 4.34.

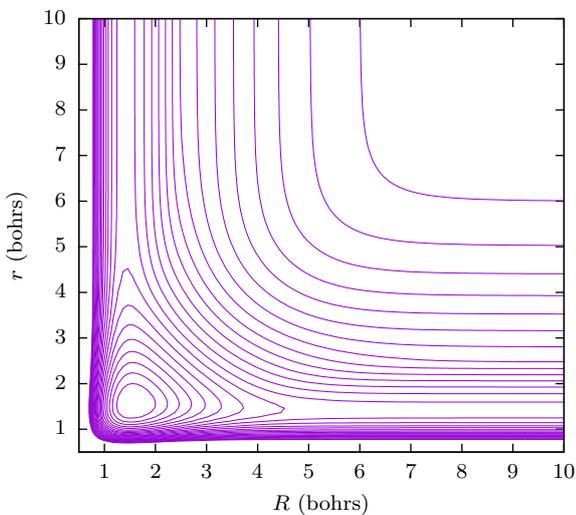


FIGURE 4.33 – Représentation de la PES VLABP de  $\text{H}_3^+$  de Velilla et al. en isoniveaux (répartis uniformément de  $-0.264$  Hartree à  $0$  Hartree correspondant à la dissociation à 3 corps) pour une géométrie collinéaire.  $R$  est la distance  $\text{H}^+ - \text{H}_2$  et  $r$  la distance  $\text{H} - \text{H}$ .

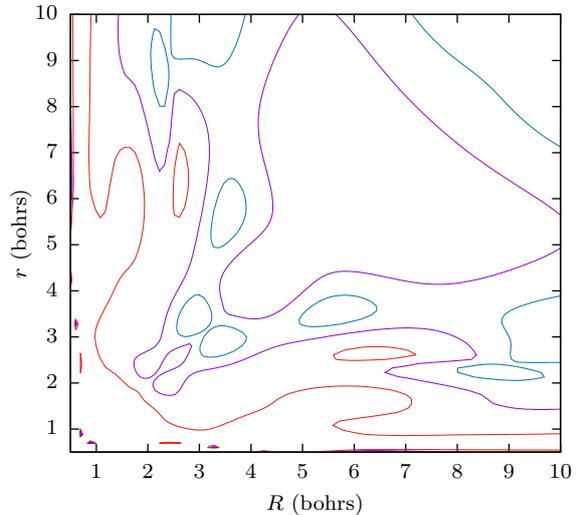


FIGURE 4.34 – Contour des différences entre la PES VLABP de Velilla et al. et la PES ARTSP de Aguado et al. En bleu, violet et rouge sont représentées respectivement des différences de  $5 \times 10^{-4}$  Hartree,  $3 \times 10^{-4}$  Hartree et  $2 \times 10^{-4}$  Hartree. La différence maximale est d'environ  $7 \times 10^{-4}$  Hartree.

Ces deux surfaces sont des surfaces adiabatiques puisqu'elles sont issues d'une diagonalisation du Hamiltonien électronique, comprenant l'état fondamental et le premier état

excité – cependant le terme d’interaction à longue portée n’est calculé que pour l’état fondamental dans la surface VLABP, ce qui montre qu’elles ont été produites pour une utilisation sur l’état fondamental –. La surface fondamentale adiabatique comporte un croisement évité, provenant du croisement des deux états diabatiques de  $H^+ + H_2$  et  $H + H_2^+$ . Cela peut poser un problème au moment du calcul des états initiaux de  $H_2$ . En effet l’état adiabatique est une combinaison des deux états diabatiques puisqu’il correspond à la surface d’énergie minimale. Cependant à distance asymptotiquement grande, la corrélation des états  $H^+ + H_2$  et  $H + H_2^+$  n’a pas de sens physique puisque l’électron ne peut pas passer de l’atome à la molécule qu’avec une probabilité infiniment faible et les états calculés sont alors biaisés. Il faut alors utiliser les états diabatiques pour obtenir les états de  $H_2$  et  $H_2^+$  malgré une propagation sur la surface adiabatique. Les états adiabatiques sont représentés en fig. 4.35 pour une distance asymptotique de 100 bohrs.

Lors de l’utilisation de la PES ARTSP un problème est apparu dû à la précision de l’implémentation de celle-ci. Le choix de la précision numérique des variables de la PES induisait une erreur de  $10^{-6}$  Hartree, ce qui empêchait le code `QCTrate` d’atteindre la précision relative fixée à  $10^{-7}$  (entre  $10^{-7}$  et  $10^{-8}$  Hartree en absolu). Une modification de la PES pour augmenter la précision des variables a permis ensuite de corriger ce problème.

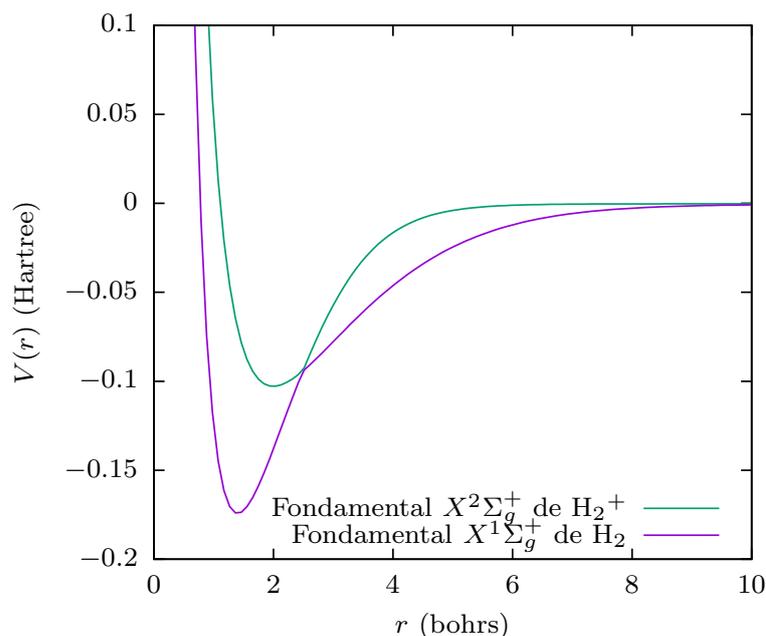


FIGURE 4.35 – Représentation des états adiabatiques de la PES VLABP de Velilla et al. pour une géométrie collinéaire.

### 4.3.3 Paramètres des calculs

**Simulation RPMD** La méthode RPMD a été utilisée pour l’étude d’un grand nombre de réactions bimoléculaires, dont certaines incluant  $H_2$ . Bien qu’elle ne prenne pas en compte la statistique de spin nucléaire (discutée en section 4.1.1), elle a montré des

résultats remarquables notamment pour les réactions d'insertion entre  $\text{H}_2$  et N [183], O [183, 303], S [295] et C [295, 184]. Comme l'opérateur de Boltzmann est traité avec précision dans la théorie RPMD, celle-ci est capable de prendre en compte l'effet de la ZPE sur l'ensemble du chemin de réaction. Un article récent de Kumar et al. [308] a montré son applicabilité à déterminer des constantes de vitesse pour les réactions clés du milieu interstellaire.

La détermination de la constante de vitesse pour les réactions sans barrière formant un complexe intermédiaire induit deux points clés potentiellement difficiles à traiter. Premièrement il y a la présence d'une petite barrière d'énergie libre qui est généralement difficile à localiser. Deuxièmement si le complexe a une durée de vie suffisamment longue, alors un fort effet de franchissements successifs de la surface séparatrice entre réactifs et produits est attendu. La méthode RPMD est adaptée à ces problèmes puisque le facteur de franchissement  $\gamma$  est formellement inclus et la constante de vitesse est indépendante du choix de l'emplacement de la surface séparatrice.

Le choix de la PES est justifié par le fait que celle de Velilla et al. est significativement plus lente à l'utilisation. Cette différence impacte fortement les calculs RPMD à basse température, où la taille des polymères à propager est la plus grande, ce qui induit un grand nombre d'appels au potentiel.

Les paramètres de calcul utilisés dans le code `RPMDrate` sont présentés en tab. 4.22.

**Simulation QCT** Comme le processus est exothermique, de très basses énergies de collisions sont requises pour converger le calcul de la constante de vitesse, celui-ci étant intégré sur l'ensemble des énergies de collision. L'énergie collisionnelle seuil de cette étude est de  $2.45 \times 10^{-4}$  eV (équivalent à 3.14 K). 37 points d'énergies ont été calculés, distribués judicieusement sur la gamme d'énergies considérées, tous les  $6.48 \times 10^{-3}$  eV jusqu'à  $1.36 \times 10^{-2}$  eV. Au-delà la section efficace est plus monotone, 15 points d'énergie ont été pris tous les  $1.41 \times 10^{-1}$  eV jusqu'à  $8.05 \times 10^{-1}$  eV.

La distance atome-diatome initiale est fixée à  $30 a_0$ , la distance finale pour considérer la collision finie est, elle, fixée à  $31 a_0$ . L'erreur relative sur la conservation de l'énergie totale et du moment cinétique total est contrainte inférieure à  $10^{-6}$  et 40 000 trajectoires par point d'énergie sont propagées, cela correspond à avoir une précision sur la section efficace inférieure à 0.1% pour les plus basses énergies et 1% pour les plus hautes. Le choix est fait de considérer un tri en histogramme (QCT-HB) [106], il est connu que le tri avec pondération gaussienne (QCT-GB) [133, 135, 138] peut corriger en partie l'absence de conservation de la ZPE, cependant cette amélioration dépend de l'énergie collisionnelle considérée, et de la différence de ZPE entre les réactifs et les produits. Dans certains cas imposer des critères à chaque trajectoire sur l'énergie peut mener à des effets dynamiques non physiques [310]. Il a déjà été observé par Jambrina et al. [284] qu'à basse énergie pour des réactions sans seuil, le QCT-GB peut donner des sections efficaces en moins bon accord avec les résultats exacts quantiques que la procédure QCT-HB. Cela peut s'expliquer par le fait que la procédure QCT-HB donne la même pondération à toutes les trajectoires réactives alors que le QCT-GB ne pondère fortement que les trajectoires proches de l'état quantique, ce qui amène à une réduction de la réactivité. De plus pour la réaction  $\text{D}^+ + \text{H}_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{HD} + \text{H}^+$ , la ZPE de HD est plus basse que celle de  $\text{H}_2$ , ce qui est

favorable puisqu'il y a de faibles probabilités que l'effet de perte d'énergie de point zéro soit critique à basse température.

Comme nous nous intéressons à de basses températures (jusqu'à 100 K), seul l'état initial de  $H_2$  fondamental est considéré, les autres états n'impactant pas le calcul de la constante de vitesse thermalisée.

TABLE 4.22 – Paramètres d’entrée pour le calcul RPMD de la réaction  $D^+ + H_2$ .<sup>a</sup>

Paramètres	PES X <sup>1</sup> A'	Explication Ref. [293]
Paramètres en ligne de commande		
Temp	100, 75, 50, 20	Température (K)
Nbeads	128 (75, 100 K) 160 (20, 50 K)	Nombre de copies de chaque atome (taille de chaque polymère fictif)
Paramètres de la surface séparatrice		
$R_\infty$	12 Å (100, 75, 50 and 20 K) 20 Å (50 et 20 K) 30 Å (50 et 20 K)	Distance asymptotique initiale entre les centroïdes des réactifs
$N_{\text{bonds}}$	2	Nombre de liaisons se formant et se cassant
$N_{\text{channel}}$	2	Nombres de canaux de produits équivalents
H	(0.78, -1.22, 0.50)	Coordonnées cartésiennes (x, y, z) de la géométrie intermédiaire (Å)
H	(1.60, -1.16, 0.51)	
D	(1.12, -0.66, -0.03)	
Thermostat	'Andersen' [186]	Option du thermostat
Paramètre pour l'échantillonnage biaisé		
$N_{\text{windows}}$	111	Nombre de fenêtres
$\xi_1$	-0.05	Centre de la première fenêtre
$d\xi$	0.01	Pas de séparation des fenêtres
$\xi_N$	1.05	Centre de la dernière fenêtre
$dt$	0.0001	Pas de temps (ps)
$k_i$	2.72	Constante de force ((T/K) eV)
$N_{\text{trajectory}}$	100	Nombre de trajectoires
$t_{\text{equilibration}}$	12	Temps d'équilibrage (ps)
$t_{\text{sampling}}$	40	Temps d'échantillonnage de chaque trajectoire (ps)
$N_i$	$4 \times 10^7$	Nombre total de points d'échantillonnage
Calcul du potentiel de force moyenne		
$N_{\text{bins}}$	4999	Nombre de boîtes
Calcul du facteur de franchissement		
$dt$	0.0001	Pas de temps (ps)
$t_{\text{equilibration}}$	20	Temps d'équilibrage (ps) avec la contrainte (trajectoires parents)
$N_{\text{totalchild}}$	100 000	Nombre total de trajectoires non contraintes (trajectoires filles)
$t_{\text{childsampling}}$	2	Incrément d'échantillonnage des trajectoires parents (ps)
$N_{\text{child}}$	100 (100 K) 50 (20, 50, 75 K)	Nombre de trajectoires filles par configuration contrainte initiale
$t_{\text{child}}$	3	Temps de propagation des trajectoires filles (ps)

<sup>a</sup>L'explication du format du fichier d'entrée peut être trouvée dans le manuel du code `RPMDrate` (<http://ysuleyma.scripts.mit.edu/>).

### 4.3.4 Dynamique réactionnelle à basse température

Les calculs sont effectués pour  $R_\infty = 12 \text{ \AA}$ , qui est un paramètre standard dans les simulations RPMD à toutes les températures. La variation du potentiel de force moyenne des centroïdes (PMF en anglais) des polymères,  $W(\xi)$ , le long de la coordonnée de réaction,  $\xi$ , à des températures de 20, 50, 75 et 100 K est représentée en fig. 4.36 (A). Le profil du PMF à toutes les températures présente des caractéristiques similaires et est essentiellement sans barrière. Cependant, une inspection très détaillée de ces profils montre en réalité l'existence d'une barrière thermodynamique très basse, qui se déplace graduellement vers les plus petits  $\xi$  à mesure que la température diminue. A 20 K, le maximum du profil du PMF est situé autour de  $\xi = 0.18$ , rendant plus importantes les interactions longue portée avec l'abaissement de la température. La hauteur maximale de cette barrière, de  $5.09 \times 10^{-3} \text{ eV}$ , est obtenue pour 100 K à  $\xi = 0.47$ .

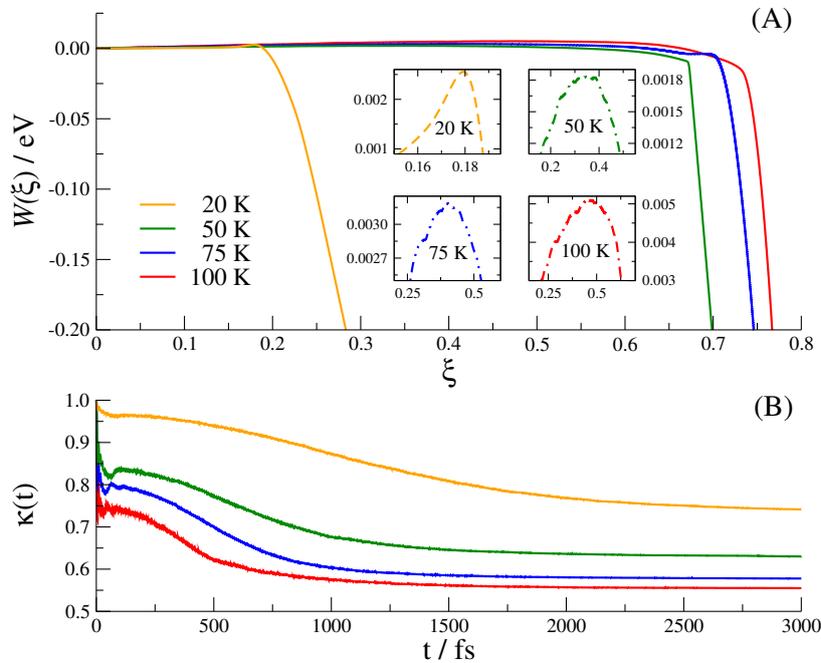


FIGURE 4.36 – (A) Variation du PMF,  $W(\xi)$ , (en eV) le long de la coordonnée de réaction  $\xi$  pour la gamme de températures 20 – 100 K. Les figures encapsulées sont des grossissements de la barrière du profil du PMF. (B) Coefficient de transmission RPMD,  $\kappa(t)$ , dans la gamme de températures 20 – 100 K. La distance asymptotique dans ces calculs est de  $R_\infty = 12 \text{ \AA}$ .

Il est intéressant de noter que la hauteur de la barrière diminue à plus faible température, avec une exception pour 20 K où elle est légèrement plus haute qu'à 50 K. Cette différence peut être due à la convergence de la procédure d'intégration des configurations parapluie.

On retrouve dans ces profils une décroissance rapide, avec un puits profond d'au moins 0.2 eV, rappelant la formation d'un complexe intermédiaire pendant la réaction. L'em-

placement sur le chemin de réaction du début du puits se déplace vers des valeurs de  $\xi$  plus élevées à mesure que la température augmente, approchant ainsi la limite classique de la PES. Ce puits est situé à  $\xi \approx 0.19$ , ce qui est très proche de la barrière de potentiel ( $\xi \approx 0.18$ ). La pente du puits augmente aussi avec la température, ainsi le gradient d'énergie libre autour du puits à 20 K est de  $\approx -2.41$  eV, quand il est de  $\approx -9.94$  eV à 100 K. Ces PMFs suivent des profils similaires aux autres réactions d'insertion bimoléculaires incluant  $\text{H}_2$ , comme les réactions avec  $\text{C}(^1\text{D})$  ou  $\text{S}(^1\text{D})$ . Les trajectoires RPMD n'ont pas été propagées plus loin dans le puits de potentiel profond.

Le coefficient de transmission indépendant du temps,  $\kappa(t)$ , à toutes les températures, est représenté en fig. 4.36 (B). Les valeurs des plateaux correspondant aux coefficients de transmission,  $\kappa(t \rightarrow \infty)$ , est fournie en tab. 4.23. Il est clair qu'il y a de nombreux franchissements de la surface séparatrice à toutes les températures, ce qui joue un rôle important en altérant la valeur finale de la constante de vitesse RPMD, comparé à la valeur du coefficient de transmission QTST. Après une longue propagation (2-3 ps) et des oscillations initiales (jusqu'à 40 fs),  $\kappa(t)$  atteint une valeur plateau. Les oscillations sont dues au choix de la surface séparatrice et peuvent correspondre à la vibration de valence de  $\text{H}_2$ . Un temps de propagation long est requis pour converger le coefficient de transmission (comme attendu) du fait que la réaction se produit par l'intermédiaire de la formation d'un complexe [183]. Le temps est le plus court pour atteindre le plateau dans le profil du coefficient de transmission à 100 K. Cela est probablement dû à sa grande réactivité à entrer efficacement plusieurs fois dans la zone de formation du complexe à haute température [295].

TABLE 4.23 – Résumé des calculs RPMD aux températures 20, 50, 75 et 100 K. Les valeurs sont en  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . La distance asymptotique est de  $R_\infty = 12 \text{ \AA}$ .

T (K)	$k_{\text{QTST}}$	$\kappa_{\text{plateau}}$	$k_{\text{RPMD}}^{\text{a}}$	$k_{\text{QCT}}^{\text{a}}$	$k_{\text{TIQM}}^{\text{b}}$	$k_{\text{SQM}}^{\text{b}}$	$k_{\text{ST}}^{\text{c}}$
20	1.81	0.74	1.34	1.38	1.48	1.79	—
50	3.02	0.63	1.91	1.53	1.59	1.83	1.48
75	3.47	0.58	2.00	1.57	1.63	1.85	1.54
100	3.63	0.55	2.01	1.60	1.66	1.86	1.57

<sup>a</sup> Ce travail. <sup>b</sup> Ref. [288]. <sup>c</sup> Ref. [281].

A toutes les températures étudiées ici,  $\kappa(t \rightarrow \infty)$  est contenu dans le domaine de la coordonnée de réaction 0.74 – 0.55, ce qui reste bien inférieur à 1 et justifie d'inclure le facteur de franchissement pour le calcul de la constante de vitesse. Le franchissement tend à augmenter avec l'augmentation de température, ce qui avait été précédemment observé pour les réactions  $\text{H}_2$  et C [184] ou O [303]. On sait que la dépendance en température de  $\kappa(t)$  est liée au profil du PMF, dans le cas du premier état excité du système  $\text{OH}_2$  la barrière d'énergie libre est plus haute dans le profil du PMF, en conséquence le comportement du coefficient de transmission a le comportement opposé, décroissant avec l'augmentation de température.

La tab. 4.23 compare les résultats des constantes de vitesse produites ici (QTST, RPMD et QCT) avec les précédents calculs et les constantes de vitesse sont présentées en fig. 4.37.

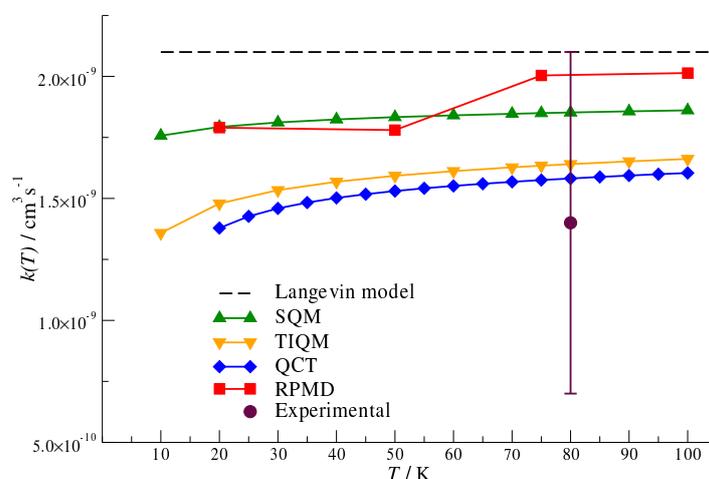


FIGURE 4.37 – Dépendance en température de la constante de vitesse thermalisée. Les résultats SQM et TIQM sont extraits de González-Lezana et al. [288], la donnée expérimentale est une limite inférieure obtenue par Fehsenfeld et al. [271]. Les données produites dans ce travail sont les données QCT et RPMD ( $R_\infty = 12 \text{ \AA}$  à 75 K et 100 K/20  $\text{\AA}$  à 20 K et 50 K).

Il est assez évident que les constantes de vitesse RPMD et QCT augmentent faiblement avec la température, cependant la valeur QTST augmente bien plus vite particulièrement entre 20 K et 50 K. Ce comportement est cohérent avec les précédentes études quantiques, on remarque aussi une dépendance bien plus faible à la température au-delà de 50 K.

On peut voir que le taux calculé par la méthode RPMD est généralement supérieur à celui obtenu par la méthode QCT, ST, TIQM et SQM. Cela est probablement dû à la convergence et au choix des paramètres RPMD, avec une distance asymptotique bien supérieure la constante de vitesse serait plus faible, il faudrait cependant aussi augmenter la taille des polymères (il a été observé une corrélation entre ces deux paramètres et l'augmentation d'un des deux ne donne pas forcément des résultats plus proches des résultats quantiques). Il montrent cependant tous la même dépendance à la température, une faible dépendance à basse température et le début d'un plateau après 50 K. L'écart entre RPMD et les autres méthodes diminue avec l'augmentation de température. Une part de la différence entre les résultats RPMD et quantiques peut s'expliquer par le choix de la PES qui est différent des précédents calculs. On rappelle que le terme à trois corps, absent de la PES ARTSP joue un rôle plus important à basse température. Il a de plus été rapporté que la méthode RPMD surestime légèrement les taux des réactions sans barrière, ce qui est le cas ici. Une autre source d'erreur est l'absence de la statistique du spin nucléaire de  $H_2$  dans les calculs RPMD.

La méthode RPMD inclut une grande partie des effets quantiques à temps court, mais pas les effets à temps long comme les interférences (résonances). Bien que les précédentes

études ont montré que les résonances ne devraient pas affecter les constantes de vitesse thermalisées [185], il serait préférable de faire une étude détaillée de cet effet à basse température pour cette réaction, qui présente de nombreuses résonances étroites observées dans les études quantiques [288].

Ce qui est remarquable est l'accord des calculs QCT avec les résultats quantiques, aussi bien concernant la dépendance en température que la valeur de la constante de vitesse. Une partie de l'accord sur la valeur de la constante de vitesse est à nuancer cependant, la PES étant différente, il est possible qu'un accord fortuitement meilleur ne soit observé qu'en effectuant le calcul sur la même PES. On peut tout de même être surpris quant au comportement global qui suit exactement celui des calculs quantiques. Comme anticipé avec les précédents résultats statistiques classiques, les effets quantiques semblent faibles malgré la température très basse de l'étude, ce qui permet un bon accord des méthodes classiques, ajouté au fait déjà mentionné précédemment, que le sens de la réaction permet d'éviter le biais dû au non respect de la ZPE.

Du fait du peu de données expérimentales dans le domaine des basses températures, une comparaison est faite avec la mesure de Fehsenfeld et al. [271] à 80 K qui est une limite inférieure. Comme attendu elle donne un taux inférieur à toutes les données théoriques ce qui est rassurant. Cependant d'autres mesures expérimentales plus précises seraient préférables afin de contraindre un peu plus les différentes valeurs théoriques obtenues.

Il a été rapporté dans les études précédentes que le taux de réaction dépend de la distance asymptotique initiale dans le canal des réactifs de manière non négligeable [274, 288]. Cette dépendance est toutefois plus importante sur la PES VLBP du fait du potentiel électrostatique à longue portée. En effet ce terme joue sur les très basses énergies de collision pour les grandes distances, il faut donc une distance asymptotique plus grande que pour la PES ARTSP où ce terme de longue distance n'est pas présent. Ainsi prendre une distance asymptotique trop petite sur la PES VLBP peut induire une erreur sur la constante de vitesse plus grande qu'en effectuant le calcul sur la PES ARTSP, ainsi pour les calculs SQM et TIQM, augmenter la distance asymptotique de  $15 a_0$  à  $70 a_0$  et de  $30 a_0$  à  $40 a_0$  respectivement, a produit une augmentation de la constante de vitesse de 27% et 145% à  $T \leq 50$  K et 15% et 21% à  $T > 75$  K respectivement, rendant ainsi la dépendance en température moins importante. Il sera intéressant dans le futur de mener la présente étude sur la PES VLBP.

Afin d'évaluer la dépendance de la constante de vitesse RPMD à la distance asymptotique entre les réactifs, des simulations RPMD complémentaires ont été faites à  $R_\infty = 20$  et  $30 \text{ \AA}$  à respectivement 20 K et 50 K. Tous les paramètres ont été conservés identiques sauf la constante de force augmentée de  $2.7 \times T$  eV à 6.8,  $20.4 \times T$  eV pour échantillonner un grand nombre de distributions à grande distance de séparation. Les trajectoires filles ont été propagées 8 ps. Le profil des PMFs présente des caractéristiques similaires à celles présentées en fig. 4.36.

La comparaison entre les valeurs des plateaux du coefficient de transmission en fonction des distances asymptotiques est présentée en tab. 4.24. Il est clair que le taux dû aux franchissements successifs de la surface séparatrice augmente avec la distance asymptotique, ce qui indique que la destruction du complexe vers la voie des réactifs se fait de manière plus aisée. Les valeurs des constantes de vitesse sont aussi comparées. L'augmentation de

la constante de vitesse QTST est plus évidente que celle de la constante de vitesse RPMD. La différence la plus marquée sur la constante de vitesse RPMD est l'augmentation à 20 K (environ 35% par rapport au calcul à  $R_\infty = 12 \text{ \AA}$ ). A 50 K on observe une diminution de la constante de vitesse en augmentant la distance asymptotique contrairement à 20 K. Cela peut être relié au fait que  $\kappa_{\text{plateau}}$  décroît plus vite relativement que  $k_{\text{QTST}}$  ne croît à 50 K, ce qui n'est pas le cas à 20 K. On observe alors avec les nouveaux taux une dépendance moindre à la température, ce qui est plus cohérent avec l'étude précédente de González-Lezana et al. [288]. L'effet de la distance asymptotique est donc fort, particulièrement à basse température où il est critique. Notons que cette distance asymptotique des centroïdes des polymères est bien plus grande que le paramètre d'impact maximal déterminé par la méthode QCT, cela peut s'expliquer par le fait que l'interaction ne vient pas des centroïdes mais des polymères, qui sont spatialement plus étalés, ainsi que par les effets d'interactions purement quantiques non présentes dans les calculs classiques.

T (K)	$R_\infty$ (Å)	$k_{\text{QTST}}$	$\kappa_{\text{plateau}}$	$k_{\text{RPMD}}$
20	12	1.81	0.74	1.34
	20	3.67	0.49	1.79
	30	3.72	0.50	1.88
50	12	3.02	0.63	1.91
	20	3.86	0.46	1.78
	30	5.55	0.32	1.76

TABLE 4.24 – Résumé des calculs RPMD à 20 K et 50 K en fonction de la distance asymptotique entre réactifs. Les valeurs sont en  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

### 4.3.5 Conclusion

Dans ce travail, la constante de vitesse thermalisée est calculée pour la gamme de températures 20 – 100 K au moyen des méthodes RPMD et QCT sur l'état fondamental de la PES ARTSP. Du fait de l'absence de barrière dans le canal d'entrée et du caractère statistique fort de la réaction, passant par la formation d'un complexe intermédiaire à longue durée de vie, il est intéressant d'utiliser la méthode RPMD alors qu'un fort facteur dû aux franchissements de la surface séparatrice est attendu.

Les résultats RPMD sont en bon accord avec les précédents calculs théoriques quantiques. Les calculs QCT montrent un excellent accord avec les calculs TIQM, rappelons que la statistique de spin nucléaire est incluse, contrairement aux calculs RPMD. La réaction semble aussi propice aux calculs classiques, les effets quantiques apparaissant comme faibles. A nuancer cependant par l'utilisation d'une PES n'incluant pas l'interaction électrostatique à longue portée. Les valeurs de la constante de vitesse sont dans la gamme  $1.34 - 2.01 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  et montrent une faible dépendance inversement proportionnelle à la température.

La distance asymptotique entre les réactifs pour ce type de réaction ion-molécule à basse température semble être un paramètre critique qui a une large influence sur la

constante de vitesse RPMD, d'autant plus que la température est basse. Cela vient des interactions longue portée de ce système, qui ne sont pas rencontrées fréquemment pour des études à température ambiante.

## 4.4 Etude du système $\text{HeH}_2^+$

Dans les précédentes études de dynamique de ce système, une combinaison de méthodes théoriques a été utilisée incluant des méthodes statistiques [311, 312, 313, 314]. Une des principales caractéristiques du système est l'existence d'un complexe intermédiaire stable à 3.13 eV, environ 1.09 eV sous le canal de l'arrangement  $\text{H} + \text{HeH}^+$  et 0.35 eV sous le canal de l'arrangement  $\text{He} + \text{H}_2^+$ . La profondeur de ce puits est du même ordre de grandeur que pour d'autres systèmes impliquant un ion formé d'un atome d'hydrogène et d'un gaz rare. Les approches statistiques considèrent la formation d'un complexe intermédiaire entre les réactifs et les produits, on peut ainsi en apprendre sur la dynamique du processus en analysant les performances de telles méthodes. Sur les systèmes mentionnés,  $\text{Ne} + \text{NeH}^+$ ,  $\text{Ne} + \text{HeH}^+$  et  $\text{He} + \text{NeH}^+$ , l'accord entre les prédictions statistiques quantiques (méthode SQM) avec les résultats des méthodes quantiques et QCT a montré une dépendance des sections efficaces à l'énergie de collision, à la valeur du moment cinétique total ou à la rovibration de la diatomique initiale [311, 312, 313, 314].

Dans cette étude [146] nous avons employé une méthode SQM combinée avec des calculs QCT et RPMD, en utilisant la PES la plus récente de Ramachandran et al. [315] pour étudier la dynamique de  $\text{H} + \text{HeH}^+$ . Nous analysons le caractère statistique de la réaction notamment à l'aide des résultats QCT et SQM pour différentes énergies et transitions d'état-à-état. Un calcul RPMD permet d'étudier la capacité de cette méthode pour étudier ce type de système avec puits peu profond. On détermine ainsi une constante de vitesse thermalisée sur le domaine de température 10 – 1000 K.

### 4.4.1 Contexte astrophysique

L'importance de l'hydrure d'hélium  $\text{HeH}^+$  pour la chimie de l'Univers jeune explique l'intérêt de l'étude des processus réactifs dans lesquelles cette espèce prend part. En effet c'est l'une des premières liaisons stables à se former par association radiative avec des protons, elle est d'une importance cruciale pour la formation d'hydrogène moléculaire [316]. Ainsi la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  [317, 318, 319, 320, 321] et la réaction inverse [322, 323, 324] ont été le sujet d'études théoriques et expérimentales depuis longtemps.

Les calculs QCT se sont focalisés sur la stéréodynamique de la réaction et le possible effet isotopique en substituant un des atomes d'hydrogène par un atome de deutérium ou de tritium [325]. Les sections efficaces quant à elles ont été obtenues par méthode QCT et méthodes quantiques, couvrant un large domaine d'énergies de collision [319, 320, 321, 326].

De par son importance dans la chimie primordiale affectant le fond diffus cosmologique [327] et dans la destruction de  $\text{HeH}^+$  [37], la constante de vitesse de la réaction a été le sujet de précédentes études. Galli et Palla [36] dans leur réseau de chimie primordiale ont adopté une valeur constante indépendante de la température de  $9.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur vaut la moitié de la constante de vitesse de Langevin, afin de correspondre à la

mesure expérimentale de la résonance de cyclotron d'ions de Karpas et al. [270] à 300 K. Plus tard Schleicher et al. [327] ont proposé un ajustement analytique de la constante de vitesse pour la gamme de températures 100 – 10<sup>5</sup> K par intégration numérique des sections efficaces rapportées par Linder et al. [328]. Les calculs plus récents ont permis d'obtenir des constantes de vitesse pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  sur une grande gamme de températures [317, 318, 319], notamment ceux de De Fazio, Esposito et Coppola qui ont été faits par TIQM, jointe à une étude QCT en HB pour l'ensemble des états rovibrationnels de  $\text{HeH}^+$  et obtiennent une constante de vitesse thermalisée jusqu'à 15 000 K.

#### 4.4.2 Surfaces de potentiel ab initio

La première PES pour l'étude de ce système a été développée par Edmiston et al. [329] dans le cas d'une géométrie colinéaire. Depuis, plusieurs PES ont été développées notamment par McLaughlin et Thompson [330] utilisant une configuration d'interaction tronquée. Ces données ont été ajustées par des formes analytiques par Joseph et Sathyamurthy [331] puis par Aguado et Paniagua [332]. Plus récemment Aquilanti et al. [333] ont ajouté l'énergie de corrélation dynamique en utilisant la méthode MRCI, et ce travail a été étendu pour un plus grand nombre de points par Palmieri et al. [334]. En 2008, Xu et al. [335] ont calculé une nouvelle PES en utilisant des méthodes similaires avec une erreur moindre carré de 4 meV, cependant des désaccords avec l'expérience persistent [324, 336] justifiant le besoin d'améliorer les calculs de PES. Ce sont Ramachandran et al. [315] qui ont calculé la PES la plus précise à ce jour, avec le meilleur accord avec l'expérience. Ils ont utilisé pour cela une configuration d'interaction complète. Ils ont utilisé 60 géométries pour décrire l'état stable intermédiaire  $\text{HeH}_2^+$ , 105 géométries pour le complexe d'insertion  $\text{HHeH}^+$ , 35 géométries pour les canaux d'entrée et de sortie, 29 géométries pour la dissociation asymptotique de la géométrie en forme de T de  $\text{HHeH}^+$ , 245 géométries sur le chemin de réaction identiques aux précédentes PES, 755 géométries espacées sur la grille des coordonnées hypersphériques du système à trois corps et 247 points sélectionnés arbitrairement. La PES est représentée en fig. 4.38.

#### 4.4.3 Paramètres des calculs

**Simulations QCT – RPMD** Pour ce calcul QCT, on a considéré une procédure de tri avec pondération gaussienne des trajectoires [117]. La diatomique initiale  $\text{H}_2^+$  possède une ZPE inférieure à celle du produit  $\text{HeH}^+$ , ce qui permet au QCT de ne pas compter trop de trajectoires violant la ZPE a priori. Cependant de précédentes études QCT ont déjà été faites en utilisant le tri en histogramme, il était intéressant de comparer les résultats avec ces deux procédures, l'écart de ZPE entre réactifs et produits étant de 0.8 eV on peut tout de même s'attendre à une amélioration plutôt qu'à une dégradation des résultats QCT. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne est fixée à 0.1 pour ne pas avoir à augmenter la statistique de plus d'un facteur 10 par rapport au QCT-HB. Pour pouvoir analyser la qualité de la méthode SQM, nous avons implémenté dans le code `QCTrate` la possibilité d'obtenir le temps de vie du complexe intermédiaire par transition d'état-à-état, d'état

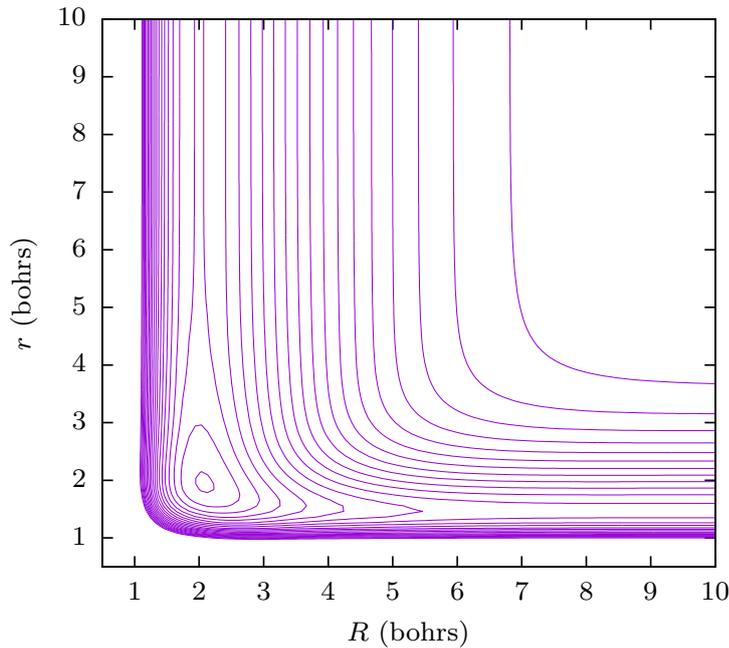


FIGURE 4.38 – Représentation de la PES de  $\text{HeH}_2^+$  de Ramachandran et al. en isoniveaux répartis uniformément de  $-0.1745$  Hartree à  $0$  Hartree (dissociation à 3 corps) pour une géométrie collinéaire.  $R$  étant la distance  $\text{H} - \text{HeH}^+$ ,  $r$  la distance  $\text{He} - \text{H}^+$ .

spécifique ou pour un canal réactif ou inélastique donné (correspondant au temps de vie moyenné sur toutes les trajectoires du canal ou de la transition voulue). Ce complexe est considéré formé à partir du moment où toutes les distances inter-nucléaires sont inférieures à une valeur seuil. La valeur seuil est ici fixée à  $5 a_0$  puisque cela correspond à la distance inter-nucléaire maximale entre les deux atomes opposés du complexe intermédiaire linéaire  $\text{H} - \text{He} - \text{H}^+$ , les autres géométries du complexe intermédiaire résultant en des distances inter-nucléaires plus petites. Une représentation schématique de la répartition des premiers niveaux de  $\text{HeH}^+$  et  $\text{H}_2^+$  permet de se rendre compte du caractère exoénergétique de cette réaction en fig. 4.39.

100 000 trajectoires sont propagées par point d'énergie, de  $0.8$  meV à  $0.9$  eV, par pas de  $0.8$  meV. La distance asymptotique initiale entre les réactifs est de  $30 a_0$ , et l'erreur relative sur l'énergie totale et le moment cinétique total est contrainte à demeurer inférieure à  $10^{-7}$ . Comme on s'intéresse à des collisions pour des températures relativement froides, et à des comparaisons à des calculs quantiques dans l'état fondamental de  $\text{HeH}^+$ , seul l'état fondamental a été considéré. Le spectre de  $\text{HeH}^+(\nu = 0 - 9, j = 0 - 19)$  obtenu par la méthode FGH [206] dans le cadre de ce travail est donné en tab. 4.25 et 4.26 et celui de  $\text{H}_2^+(\nu = 0 - 9, j = 0 - 19)$  est donné en tab. 4.27, 4.28 et 4.29.

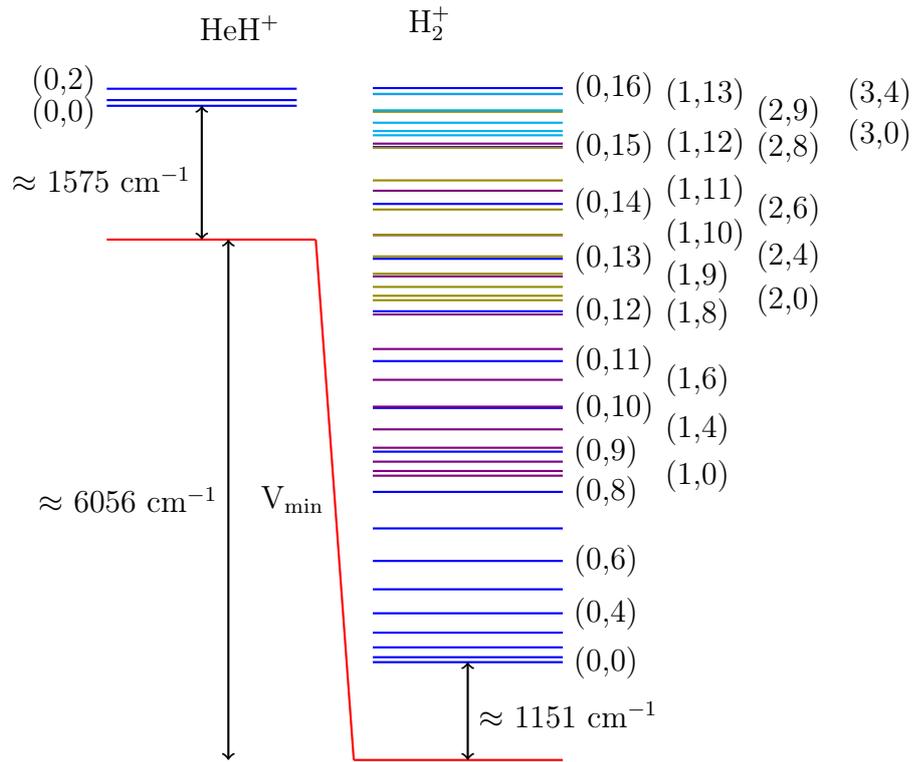


FIGURE 4.39 – Répartition des premiers niveaux rovibrationnels du spectre de  $\text{HeH}^+$  et de  $\text{H}_2^+$  avec  $(\nu, j)$  les niveaux rovibrationnels (les labels ne sont pas indiqués pour tous les états) obtenus dans le cadre de ce travail.  $\nu = 0$  (bleu),  $\nu = 1$  (violet),  $\nu = 2$  (vert),  $\nu = 3$  (gris).

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	0	1574.99	0	17	10468.79	1	14	10307.97
0	1	1642.03	0	18	11351.37	1	15	11039.60
0	2	1775.74	0	19	12248.83	1	16	11794.11
0	3	1975.33	1	0	4486.84	1	17	12566.93
0	4	2239.66	1	1	4548.44	1	18	13353.24
0	5	2567.22	1	2	4671.27	1	19	14147.84
0	6	2956.16	1	3	4854.57	2	0	7092.28
0	7	3404.29	1	4	5097.22	2	1	7148.41
0	8	3909.12	1	5	5397.74	2	2	7260.30
0	9	4467.86	1	6	5754.32	2	3	7427.21
0	10	5077.48	1	7	6164.82	2	4	7648.02
0	11	5734.69	1	8	6626.77	2	5	7921.28
0	12	6435.99	1	9	7137.44	2	6	8245.19
0	13	7177.70	1	10	7693.83	2	7	8617.61
0	14	7955.94	1	11	8292.68	2	8	9036.11
0	15	8766.68	1	12	8930.49	2	9	9497.95
0	16	9605.74	1	13	9603.56	2	10	10000.09

TABLE 4.25 – Spectre de  $\text{HeH}^+$  calculé dans cette étude par la méthode FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315].

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )
2	11	10539.24	4	4	11817.51	6	4	14688.84
2	12	11111.83	4	5	12033.82	6	5	14840.84
2	13	11714.04	4	6	12289.25	6	6	15018.39
2	14	12341.77	4	7	12581.57	6	7	15218.73
2	15	12990.60	4	8	12908.19	6	8	15438.56
2	16	13655.82	4	9	13266.12	6	9	15673.87
2	17	14332.25	4	10	13652.03	6	10	15919.80
2	18	15014.18	4	11	14062.13	6	11	16170.26
2	19	15695.07	4	12	14492.19	6	12	16417.14
3	0	9390.07	4	13	14937.41	7	0	15365.56
3	1	9440.62	4	14	15392.27	7	1	15390.58
3	2	9541.35	4	15	15850.20	7	2	15440.12
3	3	9691.52	4	16	16302.97	7	3	15513.22
3	4	9890.02	5	0	13040.34	7	4	15608.37
3	5	10135.38	5	1	13079.02	7	5	15723.52
3	6	10425.78	5	2	13155.98	7	6	15856.03
3	7	10759.08	5	3	13270.44	7	7	16002.51
3	8	11132.79	5	4	13421.19	7	8	16158.72
3	9	11544.11	5	5	13606.64	7	9	16319.15
3	10	11989.91	5	6	13824.81	8	0	16014.09
3	11	12466.74	5	7	14073.27	8	1	16031.47
3	12	12970.84	5	8	14349.18	8	2	16065.67
3	13	13498.06	5	9	14649.24	8	3	16115.54
3	14	14043.88	5	10	14969.60	8	4	16179.32
3	15	14603.26	5	11	15305.82	8	5	16254.52
3	16	15170.53	5	12	15652.63	8	6	16337.82
3	17	15739.06	5	13	16003.62	8	7	16424.63
3	18	16300.78	5	14	16350.55	9	0	16353.02
4	0	11375.46	6	0	14373.94	9	1	16362.93
4	1	11420.23	6	1	14406.08	9	2	16382.11
4	2	11509.40	6	2	14469.92	9	3	16409.22
4	3	11642.20	6	3	14564.61	9	4	16442.03

TABLE 4.26 – Spectre de HeH<sup>+</sup> calculé par FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315].

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )
0	0	1151.48	0	8	3155.82	0	16	7909.76
0	1	1209.71	0	9	3629.39	0	17	8621.53
0	2	1325.71	0	10	4143.74	0	18	9349.36
0	3	1498.57	0	11	4695.75	0	19	10090.48
0	4	1726.93	0	12	5282.26	1	0	3346.65
0	5	2009.08	0	13	5900.08	1	1	3401.84
0	6	2342.92	0	14	6546.01	1	2	3511.76
0	7	2726.05	0	15	7216.93	1	3	3675.54

TABLE 4.27 – Spectre de H<sub>2</sub><sup>+</sup> calculé par FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315].

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm $^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm $^{-1}$ )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm $^{-1}$ )
1	4	3891.89	3	7	8686.24	5	10	13123.23
1	5	4159.14	3	8	9049.08	5	11	13533.59
1	6	4475.28	3	9	9448.51	5	12	13968.50
1	7	4838.01	3	10	9881.89	5	13	14425.36
1	8	5244.79	3	11	10346.47	5	14	14901.55
1	9	5692.86	3	12	10839.47	5	15	15394.48
1	10	6179.35	3	13	11358.08	5	16	15901.60
1	11	6701.27	3	14	11899.50	5	17	16420.39
1	12	7255.57	3	15	12460.98	5	18	16948.38
1	13	7839.20	3	16	13039.82	5	19	17483.18
1	14	8449.10	3	17	13633.38			
1	15	9082.28	3	18	14239.12	6	0	12477.17
1	16	9735.81	3	19	14854.56	6	1	12518.37
1	17	10406.84	4	0	9176.15	6	2	12600.39
1	18	11092.63	4	1	9222.71	6	3	12722.54
1	19	11790.53	4	2	9315.43	6	4	12883.75
2	0	5412.57	4	3	9453.53	6	5	13082.66
2	1	5464.79	4	4	9635.89	6	6	13317.66
2	2	5568.79	4	5	9861.03	6	7	13586.85
2	3	5723.74	4	6	10127.18	6	8	13888.18
2	4	5928.40	4	7	10432.32	6	9	14219.39
2	5	6181.17	4	8	10774.20	6	10	14578.14
2	6	6480.11	4	9	11150.43	6	11	14961.97
2	7	6823.03	4	10	11558.44	6	12	15368.37
2	8	7207.48	4	11	11995.63	6	13	15794.81
2	9	7630.83	4	12	12459.31	6	14	16238.73
2	10	8090.33	4	13	12946.78	6	15	16697.60
2	11	8583.10	4	14	13455.35	6	16	17168.89
2	12	9106.25	4	15	13982.35	6	17	17650.11
2	13	9656.83	4	16	14525.16	6	18	18138.80
2	14	10231.95	4	17	15081.23	6	19	18632.52
2	15	10828.72	4	18	15648.06	7	0	13961.33
2	16	11444.33	4	19	16223.24	7	1	13999.91
2	17	12076.07	5	0	10882.78	7	2	14076.70
2	18	12721.29	5	1	10926.63	7	3	14191.03
2	19	13377.45	5	2	11013.95	7	4	14341.89
3	0	7354.13	5	3	11143.99	7	5	14527.95
3	1	7403.47	5	4	11315.67	7	6	14747.65
3	2	7501.75	5	5	11527.57	7	7	14999.16
3	3	7648.14	5	6	11778.00	7	8	15280.49
3	4	7841.47	5	7	12065.01	7	9	15589.47
3	5	8080.21	5	8	12386.45	7	10	15923.80
3	6	8362.50	5	9	12740.00	7	11	16281.10

TABLE 4.28 – Spectre de  $H_2^+$  calculé dans cette étude par la méthode FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315].

$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$	$j$	$\epsilon_{\nu,j}$ (cm <sup>-1</sup> )
7	12	16658.92	8	8	16563.32	9	4	16929.64
7	13	17054.78	8	9	16849.92	9	5	17089.86
7	14	17466.15	8	10	17159.62	9	6	17278.75
7	15	17890.53	8	11	17490.10	9	7	17494.58
7	16	18325.41	8	12	17838.94	9	8	17735.45
7	17	18768.27	8	13	18203.68	9	9	17999.29
7	18	19216.62	8	14	18581.83	9	10	18283.90
7	19	19667.94	8	15	18970.87	9	11	18586.95
8	0	15336.11	8	16	19368.24	9	12	18906.07
8	1	15372.07	8	17	19771.40	9	13	19238.79
8	2	15443.65	8	18	20177.73	9	14	19582.60
8	3	15550.18	8	19	20584.58	9	15	19934.93
8	4	15690.69	9	0	16601.25	9	16	20293.15
8	5	15863.90	9	1	16634.58	9	17	20654.58
8	6	16068.28	9	2	16700.90	9	18	21016.43
8	7	16302.07	9	3	16799.57	9	19	21375.74

TABLE 4.29 – Spectre de H<sub>2</sub><sup>+</sup> calculé dans cette étude par la méthode FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315].

Les paramètres des simulations RPMD sont résumés en tab. 4.30.

#### 4.4.4 Analyse du caractère statistique du processus réactif

La dépendance des sections efficaces à l'énergie collisionnelle est montrée en fig. 4.40 où les résultats SQM et QCT-GB sont comparés aux précédents résultats QM et QCT-HB de [317] dans la gamme d'énergie 10<sup>-5</sup> – 0.7 eV. Comme observé par Esposito et al., les calculs QCT, les seuls réalisables au-delà de 1 eV dans leur étude, ne donnent plus des résultats fiables en-dessous de 3 × 10<sup>-2</sup> eV, où la section efficace est alors nettement inférieure à celle obtenue par calculs quantiques. Les résultats obtenus par SQM, contrairement à cela, montrent un bon accord dans la gamme d'énergie collisionnelle 3 × 10<sup>-2</sup> – 0.2 eV. En deçà de cette gamme, les calculs SQM reproduisent le comportement de la section efficace mais la valeur est inférieure, au-delà de 0.2 eV on observe une modification dans le comportement statistique de la réaction, puisque les calculs statistiques décroissent bien plus rapidement que les résultats QM et QCT avec l'augmentation de l'énergie collisionnelle.

Une comparaison de quelques valeurs numériques est présentée en tab. 4.31 pour 3 valeurs d'énergies collisionnelles (0.001 eV, 0.01 eV et 0.1 eV). Les différences entre les résultats SQM et QM d'un facteur 2 à 0.001 eV deviennent plus grandes quand des valeurs plus basses d'énergie de collision sont considérées.

La comparaison de ces résultats théoriques avec des valeurs expérimentales révèle un comportement intéressant. En particulier, la fig. 4.41 montre la comparaison des sections efficaces calculées dans cette étude et celles obtenues par QM avec la mesure de Rutherford et Vroom [337] allant jusqu'à 4 eV. La section efficace statistique, inférieure au résultat quantique, montre un bien meilleur accord que celle-ci par rapport à la donnée expérimentale et reproduit même le léger changement de comportement autour de 1 eV d'énergie

collisionnelle. La section efficace QCT-GB quant à elle, correspond au résultat quantique.

TABLE 4.30 – Paramètres d’entrée pour le calcul RPMD de la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+$ .<sup>a</sup>

Paramètres	PES	Explication
	RFCI8	
Paramètres en ligne de commande		
Temp	10, 20, 30, 50, 75 100, 150, 200, 300 400, 500, 600, 1000	Température (K)
Nbeads	512 (10 – 100 K) 256 (150 – 200 K) 128 (300 – 600 K) 96 (1000 K)	Nombre de copies de chaque atome (taille de chaque polymère fictif)
Paramètres de la surface séparatrice		
$R_\infty$	50 Å (10 – 20 K) 40 Å (30 – 75 K) 30 Å (100 – 1000 K)	Distance asymptotique initiale entre les centroïdes des réactifs
$N_{\text{bonds}}$	1	Nombre de liaisons se formant et se cassant
$N_{\text{channel}}$	1	Nombres de canaux de produits équivalents
He	(0.00, 0.00, 1.93)	Coordonnées cartésiennes (x, y, z) de la géométrie intermédiaire (Å)
H	(0.00, 0.00, 0.00)	
H	(0.00, 0.00, 2.07)	
Thermostat	‘Andersen’ [186]	Option du thermostat
Paramètre pour l’échantillonnage biaisé		
$N_{\text{windows}}$	111	Nombre de fenêtres
$\xi_1$	-0.05	Centre de la première fenêtre
$d\xi$	0.01	Pas de séparation des fenêtres
$\xi_N$	1.05	Centre de la dernière fenêtre
$dt$	0.0001	Pas de temps (ps)
$k_i$	2.72 – 21.77	Constante de force ((T/K) eV)
$N_{\text{trajectory}}$	100	Nombre de trajectoires
$t_{\text{equilibration}}$	20	Temps d’équilibrage (ps)
$t_{\text{sampling}}$	100	Temps d’échantillonnage de chaque trajectoire (ps)
Calcul du potentiel de force moyenne		
$N_{\text{bins}}$	4999	Nombre de boîtes
Calcul du facteur de franchissement		
$dt$	0.0001	Pas de temps (ps)
$t_{\text{equilibration}}$	20	Temps d’équilibrage (ps) avec la contrainte (trajectoires parents)
$N_{\text{totalchild}}$	100 000	Nombre total de trajectoires non contraintes (trajectoires filles)
$t_{\text{childsampling}}$	2	Incrément d’échantillonnage des trajectoires parents trajectory (ps)
$N_{\text{child}}$	100	Nombre de trajectoires filles par conf. contrainte init.
$t_{\text{child}}$	1.5	Temps de propagation des trajectoires filles (ps)

<sup>a</sup>L’explication du format du fichier d’entrée peut être trouvée dans le manuel du code `RPMDrate` (<http://ysuleyma.scripts.mit.edu/>).

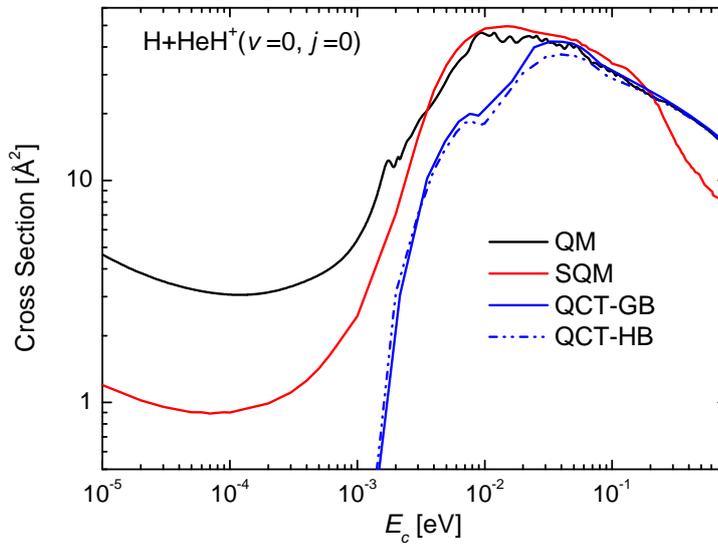


FIGURE 4.40 – Section efficace totale pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  en fonction de l'énergie de collision. Comparaison des calculs SQM et QCT-GB avec les précédents calculs QM et QCT-HB [317].

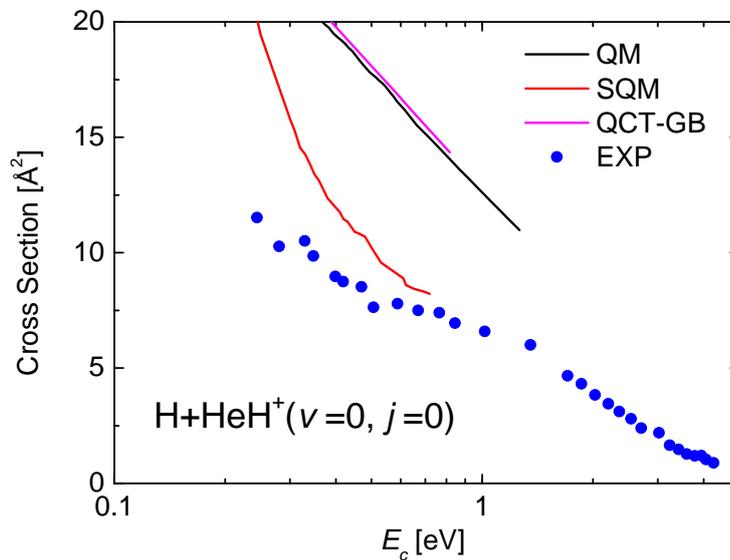


FIGURE 4.41 – Section efficace totale pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  pour la gamme d'énergie collisionnelle  $E_c > 0.1$  eV. Valeur expérimentale de Rutherford et Vroom [337] pour comparaison.

Les valeurs numériques de la tab. 4.31 et la fig. 4.42 suggèrent un net biais des calculs

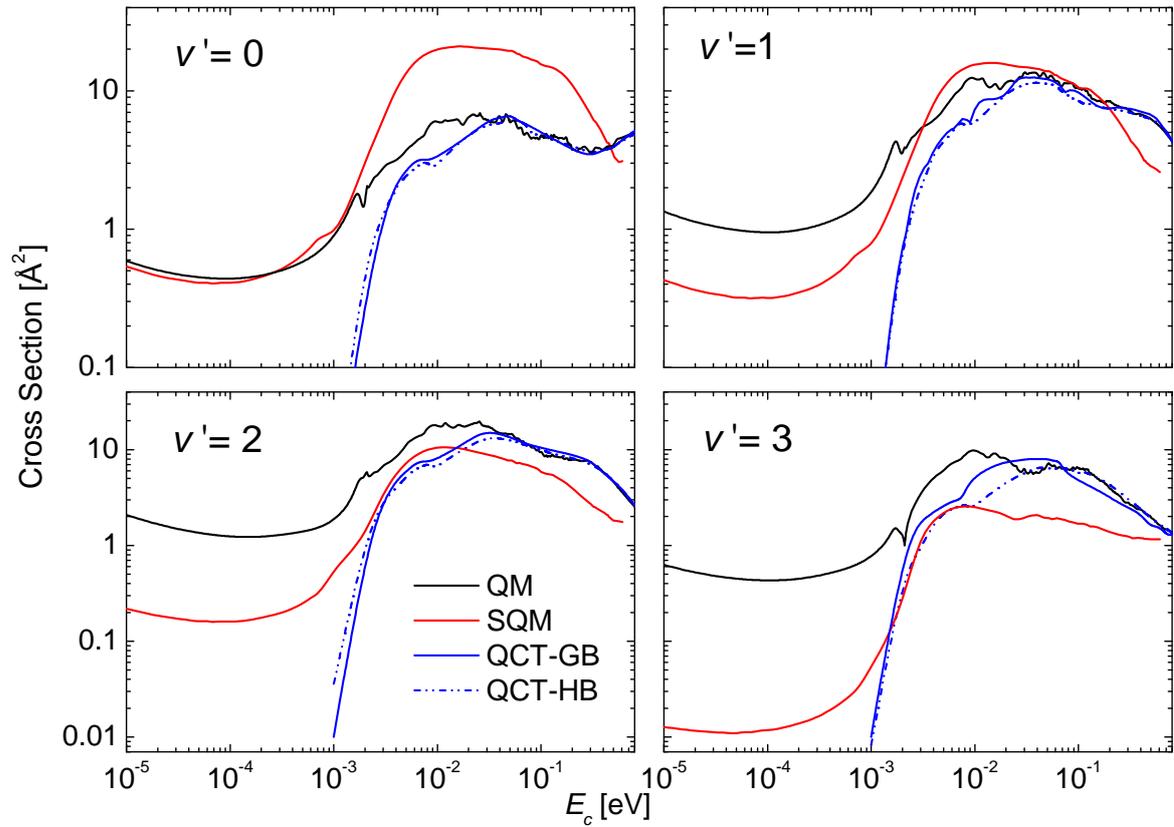


FIGURE 4.42 – Section efficace d'état-à-état pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu' = 0 - 3)$  dans la gamme d'énergies de collision  $10^{-5} - 0.7$  eV.

SQM par rapport aux données QCT et QM à 0.1 eV. On voit une tendance générale à ce que les transitions les plus efficaces se fassent vers les états vibrationnels excités  $\nu' = 1$  ou  $\nu' = 2$ , pour les trois énergies considérées. Les résultats QCT, en dehors de l'énergie de collision proche du seuil, reproduisent ce comportement. Au contraire, il est clair que les prédictions statistiques favorisent toujours l'état vibrationnel fondamental de  $\text{H}_2^+$ , les autres états vibrationnels montrant des valeurs décroissantes de la section efficace avec l'augmentation de la vibration.

$E_c = 0.001$ eV	$\sigma_{\text{tot}}$	$\sigma_{\nu'=0}$	$\sigma_{\nu'=1}$	$\sigma_{\nu'=2}$	$\sigma_{\nu'=3}$
QM	5.44	0.90	1.87	1.89	0.79
QCT	0.08	0.01	0.02	0.04	0.01
SQM	2.45	0.98	0.79	0.53	0.14
$E_c = 0.01$ eV	$\sigma_{\text{tot}}$	$\sigma_{\nu'=0}$	$\sigma_{\nu'=1}$	$\sigma_{\nu'=2}$	$\sigma_{\nu'=3}$
QM	45.74	5.97	12.23	17.76	9.78
QCT	18.08	2.98	5.82	6.69	2.59
SQM	48.44	19.91	15.50	10.50	2.52
$E_c = 0.1$ eV	$\sigma_{\text{tot}}$	$\sigma_{\nu'=0}$	$\sigma_{\nu'=1}$	$\sigma_{\nu'=2}$	$\sigma_{\nu'=3}$
QM	30.95	4.79	10.37	9.46	6.35
QCT	28.84	4.76	8.53	9.95	5.61
SQM	33.65	15.53	10.55	5.88	1.68

TABLE 4.31 – Sections efficaces totales et résolues vibrationnellement pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(0, 0) \rightarrow \text{H}_2^+(\nu') + \text{He}$  pour différentes énergies de collision. Comparaison entre les données SQM et QCT produites et les données QM [317]. Sections efficaces en  $\text{Å}^2$ .

Nous avons aussi calculé la distribution rovibrationnelle par SQM et QCT pour  $\text{H} + \text{HeH}^+(0, 0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu')$  à certaines valeurs d'énergie de collision. La fig. 4.43 montre la population des différents états rovibrationnels de  $\text{H}_2^+$  pour une énergie de collision de 57 meV. On sait que la méthode QCT présente un bon accord de la section efficace totale avec les résultats QM à cette énergie (voir fig. 4.40) et que les prédictions statistiques sont légèrement supérieures mais restent raisonnablement correctes. La comparaison au niveau état-à-état révèle que la distribution générale entre les différents états rotationnels a un profil statistique, particulièrement à  $\text{H}_2^+(\nu' = 1)$ . La formation de  $\text{H}_2^+$  dans l'état fondamental ne semble pas obéir à ces considérations statistiques. En effet comme on peut le voir les résultats SQM sont clairement plus élevés que ceux de la méthode QCT. Le désaccord le plus significatif entre ces deux approches est observé pour les états vibrationnellement excités (voir la partie basse de la fig. 4.43 pour  $\text{H}_2^+(\nu' = 3 - 4)$ ).

À plus grande énergie de collision, on retrouve une situation similaire, les résultats pour une énergie collisionnelle de 0.16 eV sont présentés en fig. 4.44. Comme noté précédemment, alors que le comportement de  $\text{H}_2^+(\nu' = 1)$  semble être statistique, l'accord entre les résultats QCT et SQM étant en bon accord, on retrouve une prédiction SQM pour  $\text{H}_2^+(\nu' = 0)$  bien trop élevée de la section efficace. Concernant les états excités vibrationnellement (partie basse de la fig. 4.44), on peut voir un accord meilleur que pour les mêmes transitions à plus basse énergie. Au vu de la section efficace montrée en fig. 4.40, on peut supposer que de plus forts désaccords seront observés à plus haute énergie. Cette analyse rovibrationnelle permet de confirmer le bon accord observé dans le cas de la formation de  $\text{H}_2^+(\nu' = 1)$ .

Les tab. 4.32 et 4.33 sont une partie des constantes de vitesse d'état-à-état obtenues dans ce travail par la méthode QCT-GB.

Le profil du PMF des centroïdes en fonction de la coordonnée de réaction de 10 K à 600 K est représenté en fig. 4.45 (A). On peut distinguer deux variations le long du chemin de réaction, une pour  $T = 10 - 75$  K et l'autre au-delà. Pour la variation aux plus basses températures, le profil du PMF ne présente essentiellement pas de barrière et

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
0	0	0	0	2.550e-13	0	0	2	0	1.120e-11	0	0	4	0	4.032e-13
0	0	0	1	1.195e-12	0	0	2	1	2.996e-11	0	0	4	1	9.253e-13
0	0	0	2	2.400e-12	0	0	2	2	3.787e-11	0	0	4	2	8.144e-13
0	0	0	3	2.647e-12	0	0	2	3	4.533e-11	0	0	4	3	5.322e-13
0	0	0	4	2.600e-12	0	0	2	4	4.930e-11	0	0	4	4	2.120e-13
0	0	0	5	3.021e-12	0	0	2	5	4.697e-11	0	0	4	5	2.103e-13
0	0	0	6	4.473e-12	0	0	2	6	4.295e-11	0	0	4	6	1.152e-13
0	0	0	7	6.016e-12	0	0	2	7	5.026e-11	0	0	4	7	2.879e-14
0	0	1	0	3.658e-12	0	0	3	0	2.228e-11	0	0	5	0	4.713e-15
0	0	1	1	1.088e-11	0	0	3	1	5.228e-11	0	0	5	1	6.939e-15
0	0	1	2	1.913e-11	0	0	3	2	5.509e-11	0	0	5	2	5.222e-15
0	0	1	3	2.486e-11	0	0	3	3	5.397e-11	0	0	5	3	6.681e-15
0	0	1	4	2.177e-11	0	0	3	4	4.070e-11	0	0	5	4	2.460e-15
0	0	1	5	2.429e-11	0	0	3	5	2.014e-11	0	0	5	5	3.039e-15
0	0	1	6	2.367e-11	0	0	3	6	8.075e-12	0	0	5	6	1.692e-15
0	0	1	7	2.563e-11	0	0	3	7	5.459e-12	0	0	5	7	8.952e-16

TABLE 4.32 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}_2^+(\nu = 0 - 5, j = 0 - 7) + \text{He}$  à 700 K.

$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)	$\nu$	$j$	$\nu'$	$j'$	k(T)
0	0	0	0	1.955e-13	0	0	2	0	1.238e-11	0	0	4	0	1.580e-12
0	0	0	1	9.578e-13	0	0	2	1	3.152e-11	0	0	4	1	3.606e-12
0	0	0	2	1.804e-12	0	0	2	2	4.081e-11	0	0	4	2	3.538e-12
0	0	0	3	2.516e-12	0	0	2	3	4.916e-11	0	0	4	3	2.885e-12
0	0	0	4	3.070e-12	0	0	2	4	5.261e-11	0	0	4	4	1.940e-12
0	0	0	5	3.888e-12	0	0	2	5	4.973e-11	0	0	4	5	2.057e-12
0	0	0	6	4.924e-12	0	0	2	6	4.538e-11	0	0	4	6	1.399e-12
0	0	0	7	6.822e-12	0	0	2	7	5.148e-11	0	0	4	7	6.697e-13
0	0	1	0	3.571e-12	0	0	3	0	1.923e-11	0	0	5	0	1.159e-13
0	0	1	1	1.070e-11	0	0	3	1	4.617e-11	0	0	5	1	2.191e-13
0	0	1	2	1.821e-11	0	0	3	2	4.923e-11	0	0	5	2	1.939e-13
0	0	1	3	2.388e-11	0	0	3	3	4.864e-11	0	0	5	3	2.179e-13
0	0	1	4	2.303e-11	0	0	3	4	4.029e-11	0	0	5	4	1.535e-13
0	0	1	5	2.599e-11	0	0	3	5	2.630e-11	0	0	5	5	1.782e-13
0	0	1	6	2.719e-11	0	0	3	6	1.654e-11	0	0	5	6	1.370e-13
0	0	1	7	2.836e-11	0	0	3	7	1.338e-11	0	0	5	7	7.054e-14

TABLE 4.33 – Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}_2^+(\nu = 0 - 5, j = 0 - 7) + \text{He}$  à 1500 K.

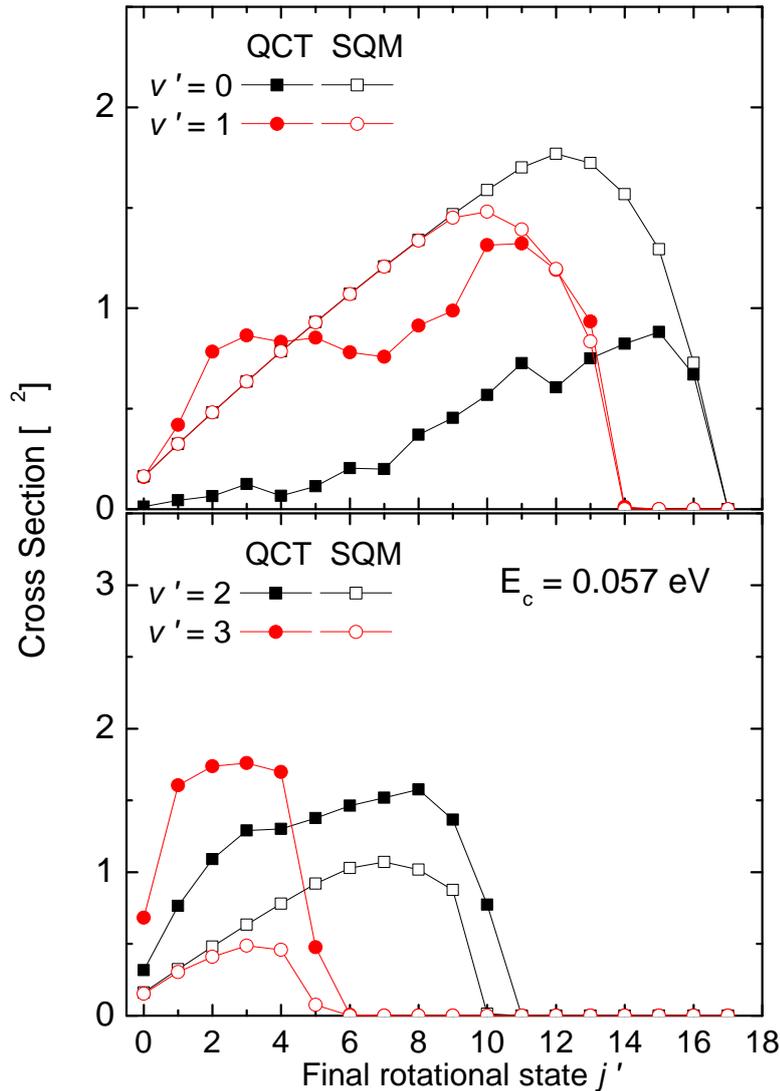


FIGURE 4.43 – Distribution rotationnelle de la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu', j')$  à 0.057 eV.

est caractéristique des réactions ion-radical formant un complexe intermédiaire [302]. Les profils sont plats avant d'entrer dans la zone du puits profond, ce puits est d'ailleurs situé immédiatement après le maximum thermodynamique observé sur ces profils de PMF, il y a un gradient négatif fort de l'énergie libre à l'entrée du puits. Concernant la variation du profil aux températures plus élevées ( $T \leq 100 \text{ K}$ ), on voit un gradient nettement moins fort menant au puits. Il est intéressant de noter qu'avec l'augmentation de température la hauteur de la barrière thermodynamique augmente aussi. Celle-ci peut ainsi atteindre 0.11 eV à 600 K. La coordonnée de réaction à l'entrée du puits se déplace lentement vers des valeurs plus élevées à mesure que la température augmente. L'échantillonnage par calcul des configurations parapluie n'est pas fait au-delà du puits dans la région définissant les produits.

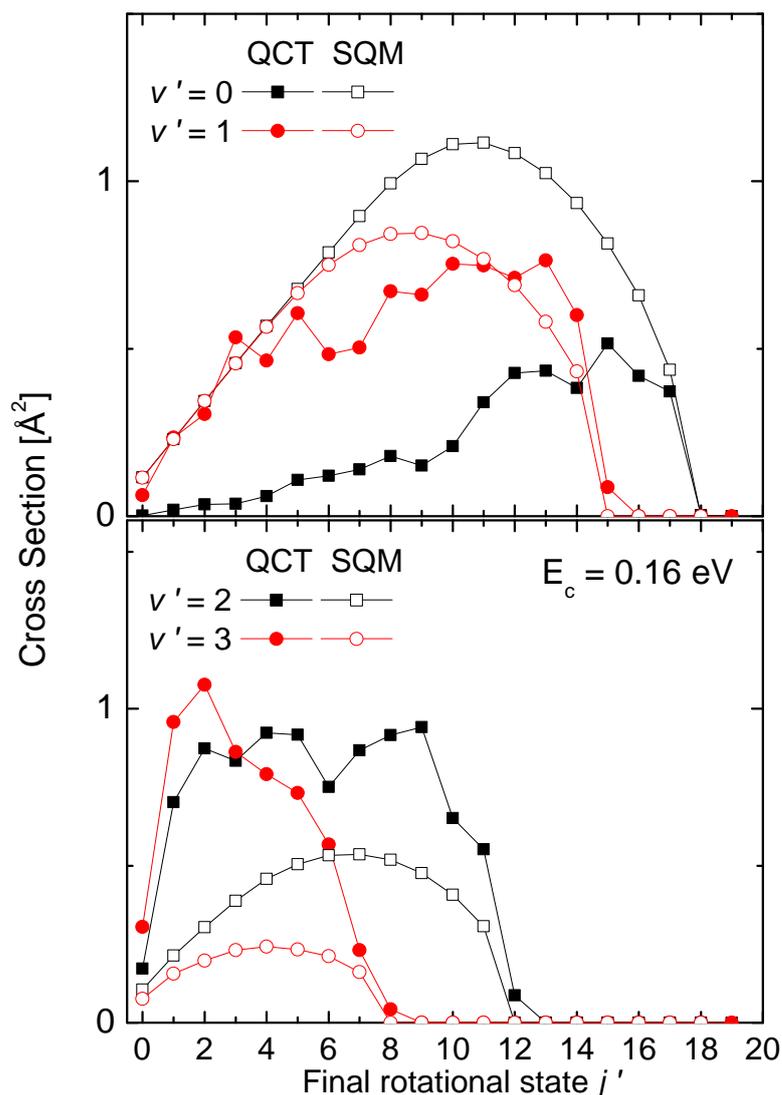


FIGURE 4.44 – Distribution rotationnelle de la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu', j')$  à 0.16 eV.

La variation du coefficient de transmission dépendant du temps est montrée en fig. 4.45 (B). On voit clairement sur cette figure que les franchissements successifs de la surface séparatrice des réactifs et produits se font à toutes les températures, jouant ainsi un rôle crucial dans la détermination de la constante de vitesse RPMD. Une propagation longue (1.5 ps) est requise pour converger le coefficient du fait de la formation d'un complexe intermédiaire pendant la réaction.

De même que précédemment, on peut séparer les coefficients représentés en deux catégories, une comprenant les coefficients à basse température (pour  $T \leq 75 \text{ K}$ ) et une autre aux températures supérieures. Dans la première catégorie, le plateau est long à atteindre et ce temps diminue avec l'augmentation de température, probablement dû à la capacité croissante des trajectoires filles à entrer et ré-entrer dans la zone de formation du complexe

avec l'augmentation de température. Dans la deuxième catégorie, le plateau est atteint rapidement après moins de 500 fs quelque soit la température considérée. Contrairement au comportement à basse température, la valeur du plateau diminue avec l'augmentation de température. C'est relié au profil du PMF, dont la hauteur de la barrière augmente avec la température au-delà de 100 K et est négligeable aux basses températures. Ce phénomène a été observé dans le cas des réactions  $C + H_2$  [184] et  $O + H_2$  [303].

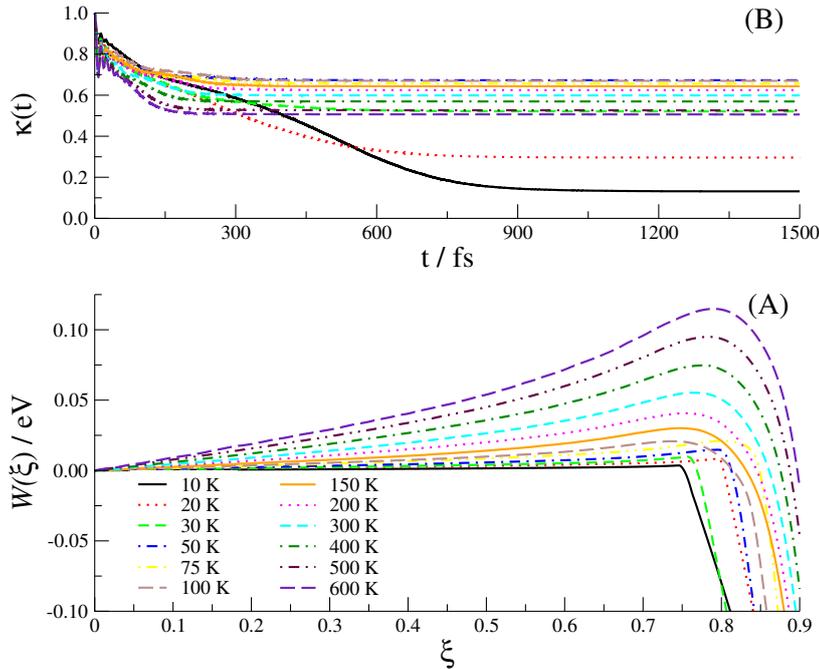


FIGURE 4.45 – (A) Variation du PMF,  $W(\xi)$  le long du chemin de réaction  $\xi$  dans la gamme de températures 10 – 600 K. (B) Coefficient de transmission RPMD,  $\kappa(t)$ , pour la même gamme de températures.

Les constantes de vitesse calculées par SQM, QCT et RPMD ont été comparées avec les résultats présents dans la littérature. En particulier, en fig. 4.46 sont représentées les constantes de vitesse jusqu'à 1000 K en comparaison avec la mesure à 200 K de l'expérience de résonance de cyclotron à ion [270]. Cette mesure est bien reproduite par le taux QM de Esposito et al. [317] et la barre d'erreur est suffisamment étendue pour inclure aussi les prédictions statistiques et QCT. Il est intéressant de voir que les calculs SQM représentent une bonne alternatives aux calculs QM bien que la constante de vitesse soit légèrement surestimée, l'accord à basse température est très bon. On voit aussi sur cette figure que l'utilisation de la procédure de tri avec pondération gaussienne améliore légèrement les calculs QCT en comparant les résultats notamment à haute température où les données QCT-GB s'accordent parfaitement avec les données QM alors que les précédentes données QCT-HB [317] étaient  $\approx 10\%$  inférieures.

La constante de vitesse RPMD sur le régime de température  $T \leq 100$  K est en très bon accord avec les données QM et SQM, cependant aux températures plus élevées, la valeur RPMD demeure supérieure. Une explication possible pour cet écart est que le

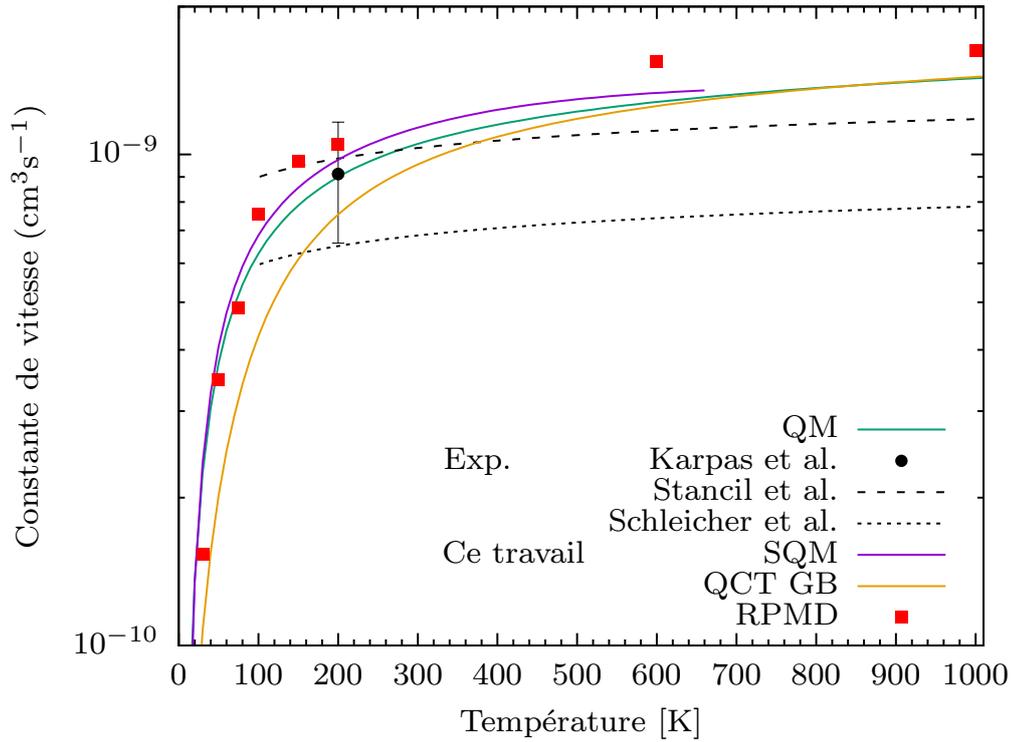


FIGURE 4.46 – Constante de vitesse pour la réaction thermalisée (RPMD)  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$  et de l'état rovibrationnel fondamental (les autres résultats). Le résultat expérimental à 200 K a été produit par Karpas et al. [270], les constantes de vitesse en pointillés sont de Stancil et al. [37] et Schleicher et al. [327].

potentiel d'interaction n'est pas minimal avec le présent choix de  $R_\infty$ , en augmentant la valeur de ce paramètre les résultats seraient mieux convergés et plus proche des valeurs du résultat quantique. La deuxième raison, qui explique une grande part de l'écart au-delà de quelques centaines de kelvins, est la différence du nombre d'états initiaux inclus dans les calculs SQM, QCT et QM. En effet la constante de vitesse obtenue par la méthode RPMD est thermalisée, cela signifie que pour avoir un calcul comparable QM, il faudrait faire une somme de Boltzmann sur tous les états liés initiaux de  $\text{HeH}^+$ . Dans les faits, jusqu'à quelques centaines de kelvins, l'approximation de l'état fondamental est raisonnable, les états excités ne contribuant que très faiblement. Au-delà d'une certaine limite cependant, l'absence de ces états excités induit une constante de vitesse sous-estimée par rapport à la constante thermalisée comme calculée par la méthode RPMD. Dans une autre étude présentée en section 4.2.10 portant sur la réaction  $\text{H} + \text{HD}(\nu, j)$ , l'influence des états excités  $j \geq 10$  et  $\nu \geq 1$  a été étudiée. L'effet est non négligeable entre 1500 K et 2000 K, on peut donc estimer que l'influence des états  $j \geq 1$  dans l'état vibrationnel fondamental est rapidement importante pour des températures bien inférieures à 1000 K.

Une comparaison est aussi présentée avec les données couramment utilisées en astrophysique [327, 37], originellement sur une gamme de températures bien plus étendue (100 – 10<sup>5</sup> K). Les données obtenues dans ce travail sont proches de ces résultats, mais

on peut tout de même remarquer que la forme générale de la constante de vitesse est différente.

Comme discuté précédemment dans l'analyse des sections efficaces, notre intérêt se porte sur l'analyse de la réaction au niveau état-à-état. Les calculs SQM et QCT ont été utilisés afin d'obtenir les constantes de vitesse pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{H}_2^+(\nu') + \text{He}$  où l'état vibrationnel de la diatomique finale est spécifié. En fig. 4.47 on compare les résultats pour les réactions menant à la formation de  $\text{H}_2^+(\nu' = 0 - 3)$  avec ceux obtenus par Esposito et al. [317]. On voit alors clairement que le seul cas dans lequel toutes les constantes de vitesse ont un accord remarquable entre elles est le cas où  $\text{H}_2^+$  est dans le premier état vibrationnel excité. Dans les autres cas, les prédictions statistiques sont supérieures ( $\nu' = 0$ ) ou inférieures ( $\nu' = 2 - 3$ ) aux résultats QM et QCT. Le bon accord des calculs SQM en fig. 4.46 résulte donc d'un effet de moyenne sur l'ensemble des états vibrationnels finaux, bien que cette approche ne soit pas capable d'une description correcte de la dynamique pour une partie d'entre eux. Le résultat présenté ici suggère aussi comme mentionné précédemment l'intérêt d'utiliser procédure de pondération gaussienne pour les calculs QCT. On le voit ici par l'écart présent dans toutes les réactions entre les résultats QCT-HB et QCT-GB, ce dernier étant plus proche des résultats QM.

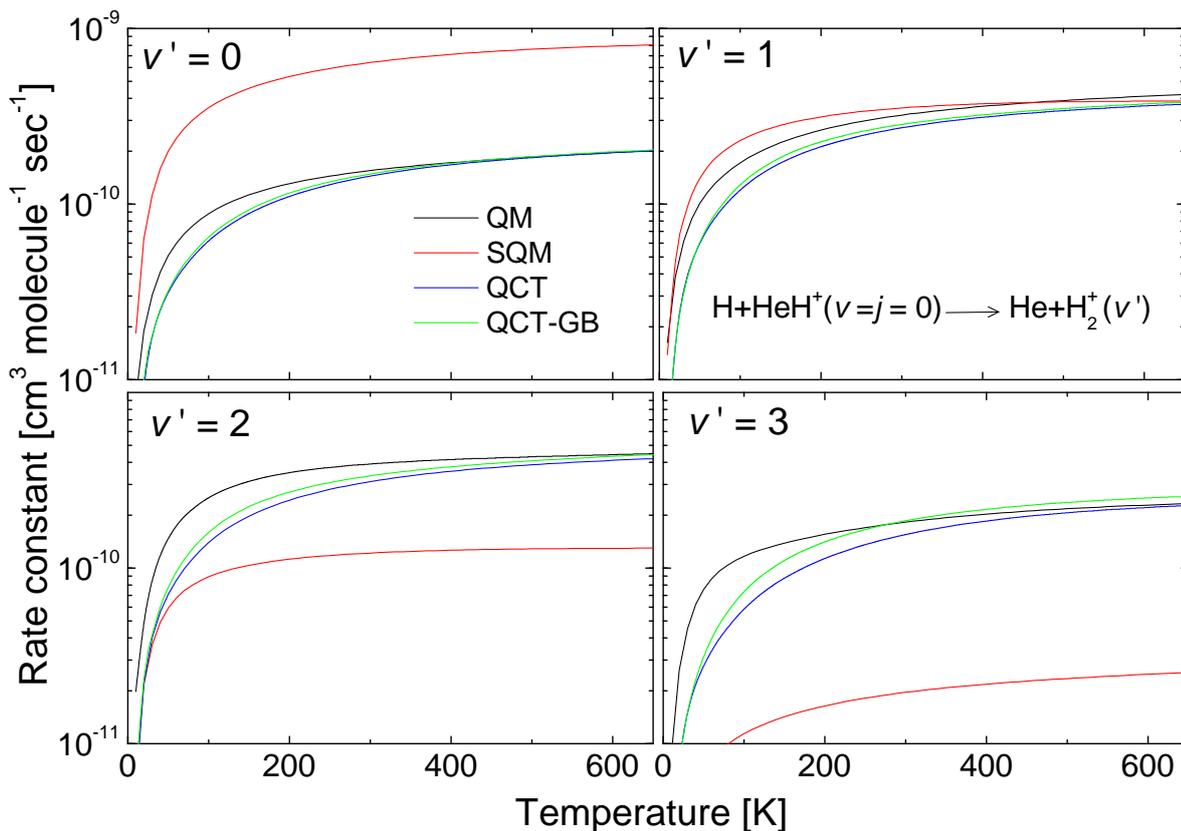


FIGURE 4.47 – Comparaison des constantes de vitesse d'état-à-état pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu')$  obtenues dans cette études (QCT-GB et SQM) avec les résultats précédents de Esposito et al. [317] (QM et QCT).

L'analyse de temps de vie des complexes intermédiaires obtenus par l'approche QCT permet d'avoir des informations supplémentaires sur la dynamique réactionnelle. La dépendance du temps de vie à l'énergie collisionnelle montre un maximum légèrement fluctuant entre 30 fs et 40 fs pour  $0.002 \text{ eV} \leq E_c \leq 0.08 \text{ eV}$ . La fig. 4.48 montre les temps de vie moyens pour les premiers états vibrationnels. Pour des énergies de collision supérieures le temps de vie du complexe décroît. Ce changement rapide de comportement suggère que la dynamique du processus change pour un chemin de réaction plus direct ne nécessitant pas la formation du complexe intermédiaire entre les réactifs et les produits. Cela explique la déviation entre les résultats SQM et les calculs QM et QCT, plus grande à haute énergie collisionnelle. Cette estimation du temps de vie du complexe intermédiaire ne montre pas de changement significatifs par changement de l'état vibrationnel de la molécule finale. On peut simplement noter que les temps de vie maximaux sont du même ordre de grandeur, mais avec l'augmentation de l'état vibrationnel final, la dépendance en énergie devient plus évidente, avec une décroissance du temps de vie en augmentant l'énergie collisionnelle pour  $H_2^+(\nu' = 3)$  que l'on ne retrouve pas dans les états faiblement excités ou fondamental. Le meilleur accord des prédictions SQM avec les sections efficaces QM et QCT-GB menant à la formation de  $H_2^+(\nu' = 1 - 2)$  comparé à  $H_2^+(\nu' = 0)$  et  $H_2^+(\nu' = 3)$  ne peut cependant pas s'expliquer par cette analyse des temps de vie.

L'ensemble des résultats présentés ici montrent un changement clair de comportement avec la température comparé aux taux utilisés dans les contextes astrophysiques, la dépendance en température de ces taux étant clairement plus faible que nos données et celles de Esposito et al. [317]. La valeur à haute température utilisée en astrophysique est aussi plus faible. Les précédents calculs QCT utilisaient la procédure de tri en histogramme, justifié par une ZPE des réactifs inférieure à celle des produits, on note toutefois par cette étude QCT-GB un effet visible sur les résultats, notamment pour le calcul des constantes de vitesse. Les différences semblent augmenter avec l'excitation vibrationnelle de  $H_2^+$ , dans la plupart des cas l'accord est meilleur avec la procédure de tri par pondération gaussienne.

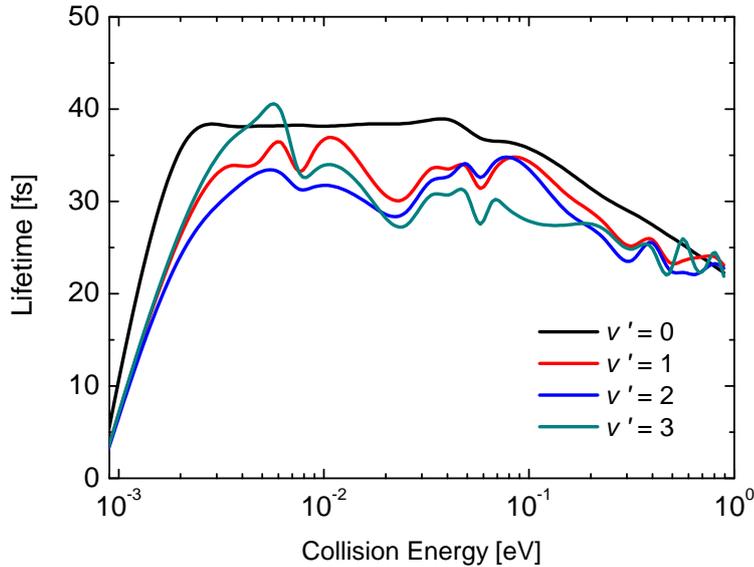


FIGURE 4.48 – Temps de vie moyens du complexe intermédiaire obtenus par méthode QCT pour la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu' = 0 - 3)$ .

#### 4.4.5 Conclusion

La dynamique de la réaction  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$  est étudiée au moyen des approches SQM, QCT et RPMD. La prédiction statistique reproduit quelques uns des comportements observés dans les sections efficaces et les constantes de vitesse QM, mais une analyse d'état-à-état révèle une préférence pour la formation de  $\text{H}_2^+$  dans les états excités  $\nu' = 1$  et  $\nu' = 2$ , ce que la méthode SQM ne reproduit pas, contrairement aux résultats QCT-GB.

On note la très bonne complémentarité des approches SQM et QCT, permettant de reproduire de manière très fidèle des résultats purement quantiques en utilisant d'une part des résultats SQM pour prendre en compte les effets quantiques tels que l'effet de la ZPE et l'effet tunnel à basse température, et d'autre part l'approche QCT quand la température est assez élevée pour que ces effets deviennent négligeables et que la réaction n'obéit plus à un caractère statistique.

L'approche RPMD permet d'obtenir une constante de vitesse avec un bon accord même à basse température (10 K), à condition d'avoir une valeur de la distance asymptotique  $R_\infty$  assez grande (ici au moins 3 – 4 fois le paramètre d'impact maximal obtenu par méthode QCT). Cette approche est donc bien adaptée pour obtenir des constantes de vitesse thermalisées sur de grandes gammes de températures, quand l'approche quantique n'est pas applicable dû à un trop grand nombre d'états rovibrationnels initiaux à prendre en compte.

# CHAPITRE 5

---

## Conclusion et perspectives

---

Une première partie de ce travail de thèse concerne les réactions d'abstraction  $\text{H} - \text{H}_2$ ,  $\text{D} - \text{H}_2$  et  $\text{H} - \text{HD}$ . L'objectif étant de produire un grand nombre de constantes de vitesse manquantes dans le domaine des moyennes à hautes températures ( $T > 1500 \text{ K}$ ) pour l'ensemble des énergies internes allant jusqu'à au moins 50 000 K. Le code `QCTrate` a été développé dans cette optique, la méthode QCT étant la plus apte à produire un grand nombre de données résolues d'états-à-états pour une gamme de températures très large.

Jusqu'à maintenant sur le système  $\text{H}_3$ , des calculs avaient été faits aux basses à moyennes températures par des méthodes quantiques. Des calculs QCT avaient été faits pour des températures très élevées afin d'étudier la dissociation (rôle des états quasi-liés) ou pour produire des constantes de vitesse pour certains états spécifiques. Cependant aucune étude complète incluant la dissociation, les canaux réactifs et inélastiques n'avaient été faite afin d'obtenir des constantes de vitesse d'état-à-état pour tous les états liés initiaux et finaux de  $\text{H}_2$  sur une même PES. De plus les précédentes études avaient été faites sur des PES plus anciennes ne présentant pas un aussi bon accord avec les données expérimentales que la PES CCI de Mielke et al. C'est donc ce travail qui a été réalisé durant cette thèse, permettant de produire plus de 100 000 constantes de vitesse résolues rovibrationnellement sur un large domaine de température (de 10 K à 20 000 K). Dans le domaine de température commun aux calculs quantiques on observe un bon accord et l'importance du canal réactif est confirmée, ce canal devenant plus influant à haute température. Les constantes de vitesse de 10 K à 1500 K, où l'ensemble des constantes de vitesse incluant les états excités avec  $\nu \geq 4$  étaient manquantes ainsi que pour les états rotationnels hauts pour  $0 \leq \nu \leq 3$ , permettront d'améliorer les modèles de PDRs comme le modèle de PDR de Meudon. Le domaine de température 10 000 – 20 000 K, jamais étudié entièrement précédemment, a aussi été étudié, traitant notamment la dissociation et fournissant les premiers calculs directs de taux utilisables dans les modèles de chocs de type C. Une étude du taux de recombinaison a aussi été faite, la première tenant compte de la densité du milieu, fournissant ainsi deux constantes de vitesse de recombinaison pour les milieux de densité faible et forte, en fonction du traitement des états quasi-liés. Ces deux constantes permettent d'expliquer une partie des désaccords des précédents calculs, et encadrent bien la valeur expérimentale. L'utilisation de la constante adaptée au milieu pourrait améliorer

les modèles astrochimiques les utilisant puisqu'on observe entre elles jusqu'à un ordre de grandeur de différence, ce qui a un impact notamment sur les abondances et les processus de refroidissement.

De manière homogène avec l'étude sur le système  $H_3$ , une étude QCT a été réalisée sur le système  $H_2D$ . Un calcul quantique par la méthode MCTDH a été réalisé pour une comparaison de la constante de vitesse d'état spécifique jusqu'à 3000 K, aucune étude quantique n'étant disponible au-delà de 1500 K, montrant un excellent accord. Les constantes de vitesse résolues rovibrationnellement obtenues par calculs quantiques sont disponibles jusqu'à 1500 K, ce qui est suffisant pour la simulation d'une partie de l'effondrement des nuages primordiaux mais pas lorsque la température augmente au coeur du nuage, ou à grand *redshift*, la température de l'Univers étant alors de plusieurs milliers de kelvins. De plus ces calculs quantiques n'incluent que l'état vibrationnel fondamental. Les calculs QCT effectués ici prennent en compte l'ensemble des états liés de HD et de  $H_2$  jusqu'à une énergie interne de 50 000 K et les taux produits semblent avoir une influence sur l'abondance de HD dans l'Univers primordial par rapport aux calculs précédents d'après des travaux préliminaires de Carla M. Coppola qui a développé un code de chimie primordiale. Pour l'instant ce code ne prend en compte que les constantes de vitesse thermalisées ce qui atténue l'influence des états rovibrationnellement excités (même si l'étude de la constante thermalisée montre déjà une différence au-delà de 2000 K). Avec une définition rovibrationnelle les données QCT produites sur les deux systèmes  $H_3$  et  $H_2D$  combinées aux données quantiques disponible aux basses températures permettront une modélisation améliorée des abondances primordiales, et auront donc un impact sur le refroidissement des nuages primordiaux et sur la formation des premières étoiles.

Pour l'astrochimie, de très nombreuses réactions restent à caractériser, incluant un grand nombre de petits systèmes. Les constantes de vitesse résolues rovibrationnellement sont le graal des modèles de chimie, permettant ainsi une modélisation hors équilibre de différents environnements. Les méthodes actuelles de dynamique moléculaire permettent d'obtenir de bons résultats pour traiter des collisions bimoléculaires dans des domaines de températures hautes et basses, utilisant le formalisme classique et quantique respectivement. Un projet en perspective consistera à utiliser un réseau de neurones sur un jeu de constantes de vitesse QCT sur un domaine de températures, avec comme base d'apprentissage un jeu restreint de données TIQM sur la même gamme de température mais comprenant moins d'énergie internes et des énergies internes basses en énergie. Le but étant de créer un jeu de données par *Machine Learning* qui utiliserait les valeurs classiques à grandes énergies internes, tout en conservant le comportement des données quantiques à plus basses énergies internes pour générer un set comprenant toutes les énergies internes QCT sur la gamme de température choisie avec un comportement proche des constantes de vitesse exactes.

Une autre piste de recherche concerne l'approximation Born-Oppenheimer. En effet dans le cas d'études à basse température utilisant les méthodes quantiques, l'approximation est raisonnable et on peut considérer l'influence de la surface électronique excitée comme négligeable. Cependant, de nombreux calculs ont été fait dans la littérature pour des systèmes comme  $H_3$ , pour des énergies dépassant les 10 eV. Dans ce cas l'approximation n'est plus valable et les résultats peuvent être remis en question, notamment concernant

les taux de dissociation et de recombinaison qui sont bien au-delà en énergie de la première surface électronique excitée. Il existe une approche multi-surfaces pour le formalisme QCT nommé TSH pour *Trajectory Surface Hopping* [338, 339, 340, 341] permettant aux trajectoires de rejoindre la surface électronique excitée ou de revenir sur la surface électronique fondamentale en cours de propagation. Cette méthode a été améliorée par l’algorithme *Fewest Switch* [342] formant la méthode FSTSH prévenant de trop nombreux sauts de trajectoires quand le pas de propagation numérique diminue. Il est actuellement en cours d’implémentation dans le code `QCTrate` afin d’étudier l’effet de la surface électronique excitée sur les systèmes  $\text{H}_3^+$  et  $\text{H}_2\text{D}^+$ . Ce traitement reste cependant classique, mais l’effet de la surface électronique excitée étant supposé faible à basse énergie, les calculs QCT-FSTSH portent sur les domaines hauts en énergie où l’approximation classique est souvent raisonnable.

En deuxième partie de thèse on s’est intéressé aux réactions d’insertion  $\text{D}^+ - \text{H}_2$  et  $\text{H} - \text{HeH}^+$ , l’objectif de l’étude de ces réactions n’étant pas de produire des constantes de vitesse à haute température. En effet ce type de réaction comprenant la formation d’un complexe intermédiaire à longue durée de vie est difficile à étudier par calculs quantiques même à basse température, contrairement aux réactions d’abstraction. Il est donc intéressant de pouvoir appliquer avec fiabilité des méthodes approchées afin d’étudier ce type de système. Des calculs QCT de constantes de vitesse d’état-à-état ont été réalisés pour tester la précision de cette méthode dans un domaine bas en température, où cette méthode est habituellement considérée imprécise dû aux effets quantiques souvent non négligeables. Un bon accord a été trouvé sur les deux systèmes, notamment grâce à l’utilisation du QCT-GB pour l’étude de  $\text{H} - \text{HeH}^+$  pour prendre en compte en partie l’énergie de point zéro. Cependant cette méthode ne peut être utilisée sans une étude préalable du caractère classique de la réaction, facteur dépendant du système. La méthode quantique approchée RPMD, prenant en compte l’énergie de point zéro et l’effet tunnel a été utilisée pour produire des constantes de vitesse thermalisées, ensuite comparée aux précédents résultats quantiques. Les bons résultats rendent ce type de méthode prometteur pour des calculs d’intérêt astrochimique.

Le système  $\text{H}_2\text{D}^+$  avait été étudié précédemment par le biais de plusieurs méthodes quantiques indépendantes du temps, QCT et statistiques sur le domaine de température de 10 K à quelques centaines de kelvins. Les différents résultats présentent des écarts selon les méthodes et la PES utilisée, les données les plus récentes sont tout de même en accord sur le comportement peut dépendant en température de la constante de vitesse. L’étude présentée ici utilise la méthode RPMD afin de voir comment elle se compare pour les basses températures (20 – 100 K) avec des résultats quantiques, cette méthode n’ayant que peu été utilisée pour des réactions d’insertion avec puits profond. Ces réactions étant relativement difficiles à étudier à l’aide de méthodes quantiques, pouvoir utiliser une méthode quantique approchée avec fiabilité est une vraie opportunité. Un calcul QCT a aussi été fait en complément (les calculs QCT dans la littérature n’ayant été réalisés que très rarement sur ce type de système en dessous de 100 K). Ce dernier a montré un très bon accord même à 20 K, dénotant du peu d’importance des effets quantiques lors de cette réaction. Le calculs RPMD a montré un bon comportement général mais une constante

de vitesse plus élevée que les précédents résultats. Cela a permis de confirmer la tendance de cette méthode à donner des résultats plus élevés pour les réactions d'insertion, cela étant dû notamment à la distance asymptotique initiale, paramètre crucial pour ce type de réaction, ne jouant pas ce rôle critique pour les réactions d'abstraction. La comparaison avec les calculs quantiques disponibles était cependant biaisé par l'utilisation d'une PES plus ancienne que les calculs quantiques n'incluant pas le terme d'interaction à longue-portée.

Notre étude la plus récente porte sur le système  $\text{HeH}_2^+$ , réaction de formation de la première molécule primordiale  $\text{HeH}^+$ . La molécule  $\text{H}_2$  est uniquement formée par le biais de cet ion à la fin de la recombinaison, à grand *redshift*, il est donc important d'avoir une bonne connaissance du taux de cette réaction pour contraindre la formation de  $\text{H}_2$ . Cette réaction avait été étudié précédemment par calculs quantiques indépendants du temps, méthode QCT avec tri en histogramme et méthode statistique et semblait montrer un comportement statistique par le bon accord de ces derniers avec les résultats quantiques. Afin d'étudier en détail la formation du complexe intermédiaire, la possibilité d'obtenir le temps de vie de ce complexe a été ajoutée au code `QCTrate` et des calculs QCT avec tri par pondération gaussienne ont été réalisés, en collaboration avec Tomás González-Lezana qui a utilisé la méthode SQM. Les sections efficaces résolues rovibrationnellement ont été comparées et l'accord général des calculs SQM avec les calculs quantiques s'explique par les temps de vie du complexe intermédiaire obtenus par méthode QCT. Cependant la dynamique d'état-à-état n'a pas pu être entièrement expliquée par cette comparaison, l'accord du SQM étant bon en intégrant sur les états finaux, alors que de grands écarts demeurent au niveau rovibrationnel, la méthode SQM ayant tendance à toujours privilégier l'état vibrationnel fondamental contrairement aux résultats QCT et quantiques indépendants du temps. Les sections QCT-GB obtenues sont meilleures que celles des précédents calculs QCT-HB malgré une ZPE favorable à ces derniers. Enfin sur cette même réaction la méthode RPMD a été utilisée afin de fournir une constante de vitesse thermalisée pour la réaction étudiée, la comparant avec les précédents résultats. L'utilisation de la méthode RPMD pour une réaction d'insertion avec puits profond a permis de mettre à jour les difficultés de convergence notamment de la distance asymptotique. Ce système présente l'intérêt d'avoir un puits relativement peu profond, ce qui permet un autre test de la méthode RPMD pour ce type de système. Le calcul a montré un très bon accord avec les résultats quantiques, meilleur que pour le système à puits profond notamment à basse température. Avec l'augmentation de la température on note des valeurs légèrement plus élevées présentant un moins bon accord. Une partie du désaccord vient de l'approximation de l'état fondamental du calcul quantique contrairement au calcul RPMD. La méthode RPMD est donc prometteuse puisqu'elle permet l'étude de réactions d'insertion pour tout type de puits, à condition de prendre une distance asymptotique suffisamment grande, ainsi que celle des réactions d'abstraction. Contrairement aux méthodes classique, sa qualité ne dépend pas du type de système et elle peut donc être utilisée de manière plus régulière pour obtenir des constantes de vitesse thermalisées.

La méthode RPMD est très prometteuse, proposant un formalisme unique décrivant l'ensemble du spectre d'énergie, ce qui rend les résultats beaucoup plus homogènes. Cependant les méthodes dérivées des intégrales de chemin comme la méthode RPMD ne

permettent d'obtenir que la constante de vitesse thermalisée, utilisable dans des milieux à l'équilibre. Une perspective intéressante serait le développement de méthodes similaires hors équilibre. De même, en astrochimie le processus de photodissociation est un processus très important, notamment proche des étoiles, la méthode RPMD ne traite pas ce genre de système et le développement d'une méthode permettant d'étudier ce processus avec l'efficacité d'une méthode quantique approchée serait très utile à la communauté astrophysique afin d'améliorer leurs modèles, ce type de méthode est actuellement en développement.

Un développement méthodologique qui aurait énormément d'applications en astrochimie serait de coupler une méthode quantique approchée du type RPMD hors équilibre, prenant en compte les différents états électroniques, et possiblement applicable aux réactions de photodissociation où les états électroniques excités jouent un rôle important.



---

# Table des figures

---

1.1	Illustration de l'Univers observable en fonction du <i>redshift</i> . . . . .	3
2.1	Distribution des énergies du système avant et après une collision inélastique entre énergie cinétique $E_c$ , énergie totale $E_{tot}$ et énergie interne initiale $E_{int}^i$ et finale $E_{int}^f$ , les états sont arbitraires. . . . .	13
2.2	Distribution des énergies du système avant et après une collision réactive entre énergie cinétique $E_c$ , énergie totale $E_{tot}$ et énergie interne initiale $E_{int}^i$ et finale $E_{int}^f$ , les états sont arbitraires. . . . .	13
2.3	Profil énergétique type d'une réaction <i>directe</i> présentant une barrière de potentiel et un état de transition. . . . .	14
2.4	Profil énergétique type d'une réaction <i>indirecte</i> présentant un puits de potentiel et la formation d'un complexe intermédiaire. . . . .	15
2.5	Combinaisons de coordonnées de Jacobi pour un systèmes à trois corps ABC avec de gauche à droite : arrangement <i>c</i> , arrangement <i>a</i> et arrangement <i>b</i> . .	17
2.6	Représentation des valeurs propres adiabatiques hypersphériques. La ligne rouge indique l'énergie totale maximale correspondant à une énergie de collision de 0.1 eV. Le zéro d'énergie (ligne bleue) est pris asymptotiquement à l'énergie de point zéro des réactants $D^+ + H_2(v = 0, j = 0)$ . . . . .	19
2.7	Représentation schématique de la théorie SQM pour une réaction d'insertion. Sont reportés également les états internes des réactifs/produits. Les rayons de capture $r_c$ (du réactif) et $r'_c$ définissent le complexe intermédiaire. . . . .	22
2.8	Représentation schématique du référentiel BF défini par rapport au référentiel SF et aux angles d'Euler. . . . .	24
2.9	Paquet d'onde initial, situé sur la PES dans le canal des réactifs (ici pour le système $H_3$ ). La PES est représentée en géométrie collinéaire en coordonnées pondérées par les masses (ce qui induit un angle de $60^\circ$ entre les canaux des réactifs et des produits). . . . .	32
2.10	PES du système $H_3$ après POTFIT et erreur maximale absolue ( $10^{-8}$ Hartree) de l'ajustement. La PES est représentée en géométrie collinéaire en coordonnées pondérées par les masses. . . . .	35
2.11	Potentiel LSTH exact pour le système $H_3$ . . . . .	40

2.12	Contours de $5 \times 10^{-9}$ Hartree de différence entre le potentiel ajusté par l'algorithme POTFIT et le potentiel exact pour le système $H_3$ . l'erreur maximale est de $10^{-8}$ Hartree. . . . .	40
2.13	Contribution à la section efficace de certains $J = 0 - 30$ pour la réaction $D + H_2(\nu = 0, j = 1, 3, 4) \rightarrow H + HD$ sur la PES LSTH. . . . .	41
2.14	Section efficace d'état spécifique pour la réaction $D + H_2(\nu = 0, j = 1, 3, 4) \rightarrow H + HD$ sur la PES LSTH. . . . .	42
3.1	Représentation schématique montrant la répartition des énergies cinétiques et potentielles pour une énergie interne d'une diatomique sur sa courbe de potentiel effectif $V_{eff}$ en fonction de sa position actuelle. . . . .	51
3.2	Position initiale du système $A - BC$ , les paramètres de la collisions sont définis plus loin. . . . .	53
3.3	Espace des phases des paramètres de collision pour 1000 trajectoires autour de la diatomique cible. . . . .	55
3.4	Espace des phases des paramètres de collision pour 20 000 trajectoires autour de la diatomique cible. . . . .	55
3.5	Différentes trajectoires représentées se propageant sur la PES. . . . .	57
3.6	Schéma montrant une diatomique dans un état quasi-lié piégée par la barrière centrifuge de son potentiel effectif. . . . .	58
3.7	Pondération stricte des trajectoires en fonction du pseudo-nombre quantique ( $\tilde{q}$ étant $\tilde{\nu}$ ou $\tilde{j}$ ). . . . .	60
3.8	Pondération en histogrammes des trajectoires en fonction du pseudo-nombre quantique ( $\tilde{q}$ étant $\tilde{\nu}$ ou $\tilde{j}$ ). . . . .	61
3.9	Pondération gaussienne des trajectoires en fonction du pseudo-nombre quantique ( $\tilde{q}$ étant $\tilde{\nu}$ ou $\tilde{j}$ ). . . . .	63
3.10	Structure schématique du code <code>QCTrate</code> . . . . .	65
3.11	Comparaison de la constante de vitesse obtenue dans ce travail avec celle de Aoiz et al. [150] sur la gamme de température 200 – 1500 K sur la PES LSTH pour la collision réactive $H + D_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow HD + H$ . . . . .	73
3.12	Section efficace résolue rotationnellement pour la collision inélastique $H + D_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow H + D_2(\nu' = 3, j')$ à 1.72 eV (trait continu violet) par comparaison avec les points de Jambrina et al. [151] (trait pointillé vert) sur la PES BKMP2. . . . .	74
3.13	Représentation schématique de l'isomorphisme entre la fonction de partition d'un atome, et celle d'un polymère cyclique de copies de l'atome reliés entre eux par des oscillateurs harmoniques classiques. . . . .	81
4.1	Représentation des états de spin nucléaires permettant de construire la fonction d'onde de spin nucléaire de l'état triplet ortho- $H_2$ ( $ \uparrow\uparrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}( \uparrow\downarrow\rangle +  \downarrow\uparrow\rangle),  \downarrow\downarrow\rangle$ ) et de l'état singulet para- $H_2$ ( $\frac{1}{\sqrt{2}}( \uparrow\downarrow\rangle -  \downarrow\uparrow\rangle)$ ). . . . .	90
4.2	Représentation de la PES BKMP2 de $H_3$ en isoniveaux (répartis uniformément de -0.1745 Hartree à 0 Hartree correspondant à la dissociation en 3 corps) pour une géométrie collinéaire. $R$ est la distance $H - H_2$ et $r$ la distance $H - H$ . . . . .	92

4.3	Contour des différences de $10^{-4}$ Hartree (en bleu) et de $10^{-5}$ Hartree (en rouge) entre les PES CCI et BKMP2. L'erreur maximale est de $3 \times 10^{-3}$ Hartree. . . . .	92
4.4	Constantes de vitesse QCT (lignes pleines) et TIQM (lignes pointillées) pour des désexcitations purement rotationnelles (en haut) et rovibrationnelles (en bas) dans la collision de $H_2$ par H. De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ sur la PES CCI. . . . .	97
4.5	Comparaison entre les constantes de vitesse QCT et TIQM à 5000 K sur la PES CCI pour toutes les (dés)excitations d'énergies internes initiales inférieures à 22 000 K par collision de $H_2$ par H. Les lignes pointillées représentent un facteur 3 de déviation entre les deux jeux de données. . . .	98
4.6	Graphe comparatif des constantes de vitesse QCT d'état initial spécifique obtenues sur les PES BKMP2 et CCI à 1000 K pour la réaction $H - H_2$ . . . .	98
4.7	Graphe comparatif des constantes de vitesse QCT d'état initial spécifique obtenues sur les PES BKMP2 et CCI à 10000 K pour la réaction $H - H_2$ . . . .	98
4.8	Constantes de vitesse d'état-à-état QCT des (dés)excitations rovibrationnelles des transitions ortho-para- $H_2$ et para-para- $H_2$ pour des états vibrationnels initiaux élevés et bas dans la réaction $H - H_2$ . De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	99
4.9	Constantes de vitesse QCT d'état-à-état dans le cas de (dés)excitations rovibrationnelles avec $\Delta\nu = 1$ dans la réaction $H - H_2$ . De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	100
4.10	Constantes de vitesse QCT d'état-à-état dans le cas de (dés)excitations rovibrationnelles à $\Delta j = 2$ dans la réaction $H - H_2$ . De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	101
4.11	Constantes de vitesse QCT d'état-à-état dans le cas de désexcitations vibrationnelles dans la réaction $H - H_2$ . De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	102
4.12	Constantes de vitesse QCT d'état-à-état des processus de désexcitation rovibrationnelle et purement rotationnelle de $H_2$ par collision avec H. De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	103
4.13	Constantes de vitesse pour le processus de (dés)excitation rovibrationnelle (ligne pleine), en ne considérant que le canal réactif (ligne pointillées) et pour la dissociation (ligne en tirets-pointillés) dans la collision de $H_2$ par H. De l'état initial $(\nu, j)$ à l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	106
4.14	Constante de vitesse QCT thermalisée, considérant ou non les états quasi-liés comme dissociés pour le processus CID comparé aux précédentes études [218] (en traits pointillés), sur la PES CCI pour la collision $H - H_2$ . . . . .	108
4.15	Constante de vitesse QCT thermalisée, considérant ou non les états quasi-liés comme dissociés, pour le processus TBR comparé aux précédentes études [221, 27, 223] (en pointillés) pour la collision $H - H_2$ . Le résultat expérimental est en trait plein superposé au résultat de Palla et al. . . . .	113
4.16	Observation infrarouge de la nébuleuse de la tête de cheval, crédit NASA/ESA/STScI.	114

4.17	Diagramme d'excitation de $H_2$ pour le modèle des chocs de type C utilisant les données les plus récentes comparés aux résultats utilisant l'ancien jeu de données. Pour $\nu = 0$ , la colonne densité pour $j \geq 2$ est présentée. Jeu de données pour $H - H_2$ de Lique [197] et Bossion et al. [143], pour $H_2 - H_2$ de Wan et al. [242] et Flower et Roueff [243, 244] (cercles). En utilisant les données $H - H_2$ de Martin et Mandy [211], Le Bourlot et al. [245] et Wrathmall et al. [193] (croix). En utilisant les données $H_2 - H_2$ de Flower et Roueff [243, 244] (triangles). Figure extraite de [241]. . . . .	119
4.18	Rapport ortho-/para- $H_2$ en fonction de l'énergie d'excitation pour une gamme de vitesses de chocs, de taux d'ionisation par rayons cosmiques $\zeta$ et différentes densités pré-choc $n_{H,tot}$ . Calculé pour $\nu = 0, j = 2 - 8$ (en haut), $\nu = 1, j = 0 - 8$ (en bas). Les densités pré-chocs sont indiquées en haut de chaque colonne. Chaque point représente une vitesse de choc différente de $10 \text{ km s}^{-1}$ à $65 \text{ km s}^{-1}$ comme indiqué sur la courbe en haut à gauche. En traits pointillés une simulation comparative avec les données de Wrathmall et al. [193] et Le Bourlot et al. [245]. Figure extraite de [241]. . . . .	121
4.19	Taux de dissociation de $H_2$ dans le gaz choqué chaud pour un taux d'ionisation de $10^{-16} \text{ s}^{-1}$ , une densité pré-choc du gaz de $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ et une vitesse de choc de $70 \text{ km s}^{-1}$ . Pour comparaison le taux de dissociation calculé par la formule de Le Bourlot et al. [234] est présenté. Figure extraite de [241]. . . . .	122
4.20	Répartition des premiers niveaux rovibrationnels du spectre de $H_2$ et de HD avec $(\nu, j)$ les niveaux rovibrationnels (calculs FGH [206] sur la PES de Mielke et al. [51]). . . . .	125
4.21	Section efficace MCTDH pour différents $J_{max}$ pour la réaction $D + H_2(0, 0) \rightarrow HD + H$ . . . . .	129
4.22	Constante de vitesse pour la réaction $D + H_2(0, 0) \rightarrow HD + H$ en fonction de la température translationnelle : comparaison des résultats QCT (ligne pleine) et MCTDH (ligne pointillée). . . . .	130
4.23	Constantes de vitesse QCT d'état-à-état impliquant $H_2$ dans l'état fondamental et D. De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	131
4.24	Constantes de vitesse QCT d'état-à-état impliquant $H_2$ dans un état excité et D. De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	132
4.25	Constantes de vitesse de la réaction $D + H_2(\nu, j) \rightarrow HD(\nu', j') + H$ pour trois températures en fonction de la différence d'énergie interne des réactifs et produits. Les constantes de vitesse pour 5000 et 10 000 K ont été multipliées respectivement par 2.0 et 2.6. Pour la clarté de lecture, 3380 des 103 468 constantes sont représentées. . . . .	133
4.26	Constantes de vitesse QCT thermalisées des différents processus inélastiques, réactifs et dissociatifs pour la réaction $D - H_2$ . . . . .	136
4.27	Constantes de vitesse QCT d'état initial spécifique des processus réactifs et de dissociation pour la réaction $D - H_2$ . De l'état initial $(\nu, j)$ . . . . .	137

4.28	Constantes de vitesse réactives d'état-à-état QCT (lignes pleines) et TIQM (lignes pointillées) de la collision de H avec HD dans son état vibrationnel fondamental. De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	138
4.29	Constantes de vitesse QCT d'état-à-état par collision de H avec HD dans son état vibrationnel fondamental. De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	140
4.30	Constantes de vitesse QCT d'état-à-état pour la réaction H – HD. De l'état initial $(\nu, j)$ vers l'état final $(\nu', j')$ . . . . .	140
4.31	Constantes de vitesse QCT d'état initial spécifique des processus réactifs et de dissociation pour la réaction H – HD. De l'état initial $(\nu, j)$ . . . . .	143
4.32	Constante de vitesse QCT thermalisée de la collision de HD par H sur la gamme restreinte des états du calcul TIQM, comparé au calcul incluant tous les états. . . . .	146
4.33	Représentation de la PES VLABP de $\text{H}_3^+$ de Velilla et al. en isoniveaux (répartis uniformément de -0.264 Hartree à 0 Hartree correspondant à la dissociation à 3 corps) pour une géométrie collinéaire. $R$ est la distance $\text{H}^+ - \text{H}_2$ et $r$ la distance H – H. . . . .	150
4.34	Contour des différences entre la PES VLABP de Velilla et al. et la PES ARTSP de Aguado et al. En bleu, violet et rouge sont représentées respectivement des différences de $5 \times 10^{-4}$ Hartree, $3 \times 10^{-4}$ Hartree et $2 \times 10^{-4}$ Hartree. La différence maximale est d'environ $7 \times 10^{-4}$ Hartree. . . . .	150
4.35	Représentation des états adiabatiques de la PES VLABP de Velilla et al. pour une géométrie collinéaire. . . . .	151
4.36	(A)Variation du PMF, $W(\xi)$ , (en eV) le long de la coordonnée de réaction $\xi$ pour la gamme de températures 20 – 100 K. Les figures encapsulées sont des grossissements de la barrière du profil du PMF. (B) Coefficient de transmission RPMD, $\kappa(t)$ , dans la gamme de températures 20 – 100 K. La distance asymptotique dans ces calculs est de $R_\infty = 12 \text{ \AA}$ . . . . .	155
4.37	Dépendance en température de la constante de vitesse thermalisée. Les résultats SQM et TIQM sont extraits de González-Lezana et al. [288], la donnée expérimentale est une limite inférieure obtenue par Fehsenfeld et al. [271]. Les données produites dans ce travail sont les données QCT et RPMD ( $R_\infty = 12 \text{ \AA}$ à 75 K et 100 K/20 $\text{ \AA}$ à 20 K et 50 K). . . . .	157
4.38	Représentation de la PES de $\text{HeH}_2^+$ de Ramachandran et al. en isoniveaux répartis uniformément de -0.1745 Hartree à 0 Hartree (dissociation à 3 corps) pour une géométrie collinéaire. $R$ étant la distance H – $\text{HeH}^+$ , $r$ la distance He – $\text{H}^+$ . . . . .	162
4.39	Répartition des premiers niveaux rovibrationnels du spectre de $\text{HeH}^+$ et de $\text{H}_2^+$ avec $(\nu, j)$ les niveaux rovibrationnels (les labels ne sont pas indiqués pour tous les états) obtenus dans le cadre de ce travail. $\nu = 0$ (bleu), $\nu = 1$ (violet), $\nu = 2$ (vert), $\nu = 3$ (gris). . . . .	163
4.40	Section efficace totale pour la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(0, 0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$ en fonction de l'énergie de collision. Comparaison des calculs SQM et QCT-GB avec les précédents calculs QM et QCT-HB [317]. . . . .	168

4.41	Section efficace totale pour la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$ pour la gamme d'énergie collisionnelle $E_c > 0.1$ eV. Valeur expérimentale de Rutherford et Vroom [337] pour comparaison. . . . .	168
4.42	Section efficace d'état-à-état pour la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu' = 0 - 3)$ dans la gamme d'énergies de collision $10^{-5} - 0.7$ eV. . . . .	169
4.43	Distribution rotationnelle de la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu', j')$ à 0.057 eV. . . . .	172
4.44	Distribution rotationnelle de la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu', j')$ à 0.16 eV. . . . .	173
4.45	(A) Variation du PMF, $W(\xi)$ le long du chemin de réaction $\xi$ dans la gamme de températures 10 – 600 K. (B) Coefficient de transmission RPMD, $\kappa(t)$ , pour la même gamme de températures. . . . .	174
4.46	Constante de vitesse pour la réaction thermalisée (RPMD) $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$ et de l'état rovibrationnel fondamental (les autres résultats). Le résultat expérimental à 200 K a été produit par Karpas et al. [270], les constantes de vitesse en pointillés sont de Stancil et al. [37] et Schleicher et al. [327]. . . . .	175
4.47	Comparaison des constantes de vitesse d'état-à-état pour la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu')$ obtenues dans cette études (QCT-GB et SQM) avec les résultats précédents de Esposito et al. [317] (QM et QCT). . . . .	176
4.48	Temps de vie moyens du complexe intermédiaire obtenus par méthode QCT pour la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(0,0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu' = 0 - 3)$ . . . . .	178

---

# Liste des tableaux

---

3.1	Fichier des paramètres d'entrée pour <b>QCTrate</b> . . . . .	68
3.2	Fichier des paramètres d'entrée pour <b>QCTrate</b> (suite). . . . .	69
3.3	Comparaison des sections efficaces avec les données de H.R. Mayne et J.P. Toennies [147] sur la PES LSTH pour le système H – H <sub>2</sub> [105, 148]. . . . .	70
3.4	Comparaison des constantes de vitesse produites par le code <b>QCTrate</b> (valeurs situées en dessous) avec les données de M.E. Mandy et P.G. Martin [149] (valeurs situées au-dessus) sur la PES LSTH pour le système H – H <sub>2</sub> . . . . .	71
3.5	Comparaison des constantes de vitesse produites par le code <b>QCTrate</b> (valeurs situées en dessous) avec les données de M.E. Mandy et P.G. Martin [149] (valeurs situées au-dessus) sur la PES LSTH pour le système H – H <sub>2</sub> . . . . .	72
3.6	Comparaison des sections efficaces avec les données de Aoiz et al. [150] sur la PES LSTH pour la collision réactive H + D <sub>2</sub> ( $\nu = 0, j$ ) → HD + H. . . . .	73
4.1	Spectre de H <sub>2</sub> calculé dans cette étude au moyen de l'algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [195] . . . . .	94
4.2	Spectre de H <sub>2</sub> calculé dans cette étude au moyen de l'algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [195] . . . . .	95
4.3	Spectre de H <sub>2</sub> calculé dans cette étude au moyen de l'algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [195]. . . . .	96
4.4	Constantes de vitesse thermalisées à 300 K pour la réaction H <sub>2</sub> ( $v = 1$ )+H → H <sub>2</sub> ( $v' = 0$ )+H. Les constantes de vitesse sont en unités de 10 <sup>-13</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> . . . . .	103
4.5	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) pour la réaction H + H <sub>2</sub> ( $\nu = 3 - 4, j = 0 - 2$ ) → H <sub>2</sub> ( $\nu = 0 - 2, j = 0 - 6$ ) + H à 1000 K. . . . .	104
4.6	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) pour la réaction H + H <sub>2</sub> ( $\nu = 3 - 4, j = 0 - 2$ ) → H <sub>2</sub> ( $\nu = 0 - 2, j = 0 - 6$ ) + H à 8000 K. . . . .	105
4.7	Tables de constantes de vitesse d'état initial spécifique de dissociation (en cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) pour la réaction H + H <sub>2</sub> ( $\nu = 0 - 5, j = 0 - 19$ ) → H + H + H à 3000 K en milieu diffus. . . . .	109
4.8	Tables de constantes de vitesse d'état initial spécifique de dissociation (en cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) pour la réaction H + H <sub>2</sub> ( $\nu = 0 - 5, j = 0 - 19$ ) → H + H + H à 3000 K en milieu très dense. . . . .	110

4.9	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction $\text{H} + \text{H}_2(\nu = 2 - 3, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{H}$ à 10 K. . . .	115
4.10	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction $\text{H} + \text{H}_2(\nu = 2 - 3, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{H}$ à 70 K. . . .	116
4.11	Etats rovibrationnels de $\text{H}_2$ considérés dans l'étude. . . . .	125
4.12	Spectre de HD calculé au moyen de l'algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [51]). . . . .	126
4.13	Spectre de HD calculé au moyen de l'algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [51]). . . . .	127
4.14	Spectre de HD calculé au moyen de l'algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [51]). . . . .	128
4.15	Spectre de HD calculé au moyen de l'algorithme FGH sur la PES de Mielke et al. [51]). . . . .	129
4.16	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction $\text{D} + \text{H}_2(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow \text{HD}(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{H}$ à 1000 K. .	134
4.17	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction $\text{D} + \text{H}_2(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow \text{HD}(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{H}$ à 6000 K. .	135
4.18	Etats rovibrationnels de HD considérés dans l'étude. . . . .	137
4.19	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction $\text{H} + \text{HD}(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{D}$ à 1000 K. .	141
4.20	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction $\text{H} + \text{HD}(\nu = 3 - 4, j = 0 - 2) \rightarrow \text{H}_2(\nu = 0 - 2, j = 0 - 6) + \text{D}$ à 6000 K. .	142
4.21	Tables de constantes de vitesse thermalisées de 1000 K à 9900 K pour les processus de dissociation ( $k_d(T)$ en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) et de recombinaison ( $k_r(T)$ en $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ ) du système $\text{H} - \text{HD}$ . . . . .	145
4.22	Paramètres d'entrée pour le calcul RPMD de la réaction $\text{D}^+ + \text{H}_2$ . <sup>a</sup> . . . .	154
4.23	Résumé des calculs RPMD aux températures 20, 50, 75 et 100 K. Les valeurs sont en $10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ . La distance asymptotique est de $R_\infty = 12 \text{Å}$ . . . . .	156
4.24	Résumé des calculs RPMD à 20 K et 50 K en fonction de la distance asymptotique entre réactifs. Les valeurs sont en $10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ . . . . .	159
4.25	Spectre de $\text{HeH}^+$ calculé dans cette étude par la méthode FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315]. . . . .	163
4.26	Spectre de $\text{HeH}^+$ calculé par FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315].	164
4.27	Spectre de $\text{H}_2^+$ calculé par FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315]. .	164
4.28	Spectre de $\text{H}_2^+$ calculé dans cette étude par la méthode FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315]. . . . .	165
4.29	Spectre de $\text{H}_2^+$ calculé dans cette étude par la méthode FGH sur la PES de Ramachandran et al. [315]. . . . .	166
4.30	Paramètres d'entrée pour le calcul RPMD de la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+$ . <sup>a</sup> . . .	167
4.31	Sections efficaces totales et résolues vibrationnellement pour la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(0, 0) \rightarrow \text{H}_2^+(\nu') + \text{He}$ pour différentes énergies de collision. Comparaison entre les données SQM et QCT produites et les données QM [317]. Sections efficaces en $\text{Å}^2$ . . . . .	170

4.32	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}_2^+(\nu = 0 - 5, j = 0 - 7) + \text{He}$ à 700 K. . . . .	171
4.33	Tables de constantes de vitesse d'état-à-état (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) pour la réaction $\text{H} + \text{HeH}^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}_2^+(\nu = 0 - 5, j = 0 - 7) + \text{He}$ à 1500 K. . . . .	171
B.1	Fichier d'entrée pour $\text{D} + \text{H}_2(\nu = 0, j = 4)$ avec $m = 2$ et $J = 10$ pour MCTDH Heidelberg package. <sup>a</sup> . . . . .	200
B.2	Fichier de l'opérateur pour $\text{D} + \text{H}_2(\nu = 0, j = 4)$ avec $m = 2$ et $J = 10$ pour MCTDH Heidelberg package. <sup>a</sup> . . . . .	201
E.1	Tableau de Butcher pour Runge-Kutta d'ordre $m$ . . . . .	210
E.2	Tableau de Butcher pour l'algorithme de Cash-Carp Runge Kutta. . . . .	210



# Annexes



# ANNEXE A

---

## Principe variationnel

---

Afin d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps on utilise un principe variationnel. Cela garantit que les coefficients d'expansion de la fonction d'onde seront tels qu'elle sera toujours au plus proche de la solution exacte. Il y a deux principes variationnels utilisés couramment [343].

Le premier est l'équivalent du principe de moindre action classique, qui résout l'équation de Schrödinger dépendante du temps en minimisant l'intégrale de l'action :

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L} dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} \langle \Psi | i\partial_t - H | \Psi \rangle dt = 0 \quad (\text{A.1})$$

avec les conditions aux bords  $\delta\mathcal{L}(t_1) = \delta\mathcal{L}(t_2) = 0$ . L'intégration par partie donne :

$$\text{Re}\langle \delta\Psi | i\partial_t - H | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{A.2})$$

Le deuxième principe variationnel formulé par McLachlan minimise l'écart entre la vraie solution et la solution approximée de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\delta \| i\dot{\Psi} - H\Psi \|^2 = 0 \quad (\text{A.3})$$

où seul  $\dot{\Psi}$  varie. À condition que l'espace des variations possibles de  $\dot{\Psi}$  soit le même que celui de  $\Psi$ , on obtient :

$$\text{Im}\langle \delta\Psi | i\partial_t - H | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{A.4})$$

Si l'on est dans le cas où pour chaque variation  $\delta\Psi$  est autorisée une variation identique imaginaire  $i\delta\Psi$ , alors ces deux principes sont équivalents au principe variationnel de Dirac-Frenkel :

$$\langle \delta\Psi | i\partial_t - H | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{A.5})$$



## ANNEXE B

---

Fichiers d'entrée du code  
MCTDH Heidelberg Package

---

TABLE B.1 – Fichier d'entrée pour  $D + H_2(\nu = 0, j = 4)$  avec  $m = 2$  et  $J = 10$  pour MCTDH Heidelberg package.<sup>a</sup>

RUN-SECTION	
name = dh2-10 propagate normstop = 0.005 tfinal = 300.0 tout = 1.0 tpsi = 1.0 usepthreads = 10 psi ptiming=all gridpop steps	nom du dossier de sortie type de calcul et critère d'arrêt (norme du paquet d'onde) temps de propagation et pas de temps d'écriture # processeurs pour parallélisation fichiers de sortie à générer
OPERATOR-SECTION	
opname = dh2kleg alter-parameters jtot = 10 sl0 = 4 slz = 2 end-alter-parameters alter-labels CAP_rd = ACAP [ 6.0 0.0008 3 ] CAP_rv = CAP [ 3.48 0.001 3 ] V = natpot lsth end-alter-labels	nom du fichier de l'opérateur modifications des variables dans le fichier opérateur valeur de $J$ valeur de $j$ valeur de $l_z$ (projection de $K$ )  ajout de variables dans le fichier opérateur CAP automatique en $R$ (début $q_c$ , force $\eta$ , ordre $a$ ) CAP en $r$ PES utilisée (ici LSTH)
SPF-BASIS-SECTION	
rd = 18 rv = 16 theta,k = 28	# SPFs en $R$ # SPFs en $r$ # SPFs multimodes en $(\theta, k)$
PRIMITIVE-BASIS-SECTION	
rd sin 68 1.000 10.0 rv sin 48 0.600 7.0 theta kleg 31 even k k -10 10	DVR sinus, # points, début, fin DVR sinus DVR Legendre étendue, # points, symétrie valeur pour kleg, $l_{z\min}$ , $l_{z\max}$
INTEGRATOR-SECTION	
CMF/var = 0.1 , 5.d-7 RK8/spf = 3.d-7 , 0.04 SIL/A = 15 , 3.d-7	champ moyen constant, pas initial, précision <i>Runge-Kutta 8</i> pour SPFs, précision, pas initial <i>Short Integrator Lanczos</i> pour les $A$ , ordre maximal, précision
INIT_WF-SECTION	
build rd gauss 4.8d0 -7.90d0 0.21d0 rv eigenf H2 0 theta kleg sl0 sym k k slz end-build correction=dia	gaussienne en $R$ , $R_0$ , $p_0$ , $\sigma$ valeur propre en $r$ , potentiel de la diatomique utilisé, $\nu$ en $\theta$ , $j$ initial, symétrie en $k$ , $l_z$ initial  correction au paquet d'onde initial

<sup>a</sup>L'explication du format du fichier d'entrée peut être trouvée dans le manuel du code MCTDH Heidelberg Package (<https://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/doc.84/index.html>).

TABLE B.2 – Fichier de l’opérateur pour  $D + H_2(\nu = 0, j = 4)$  avec  $m = 2$  et  $J = 10$  pour MCTDH Heidelberg package.<sup>a</sup>

OP_DEFINE-SECTION					
title D+H2 Reactive Scattering in Jacobian Coordinates J>0, KLeg, exact kinetic energy. end-title				défini le titre	
PARAMETER-SECTION					
mass_rd = 1836.445 mass_rv = 0.50, H-mass jtot = 0 sl0 = 0 j_cent = jtot^2/2.0/mass_rd+jtot/2.0/mass_rd l_cent = sl0^2/2.0/mass_rv+sl0/2.0/mass_rv				masse réduite pour $R^{(r)}$ masse réduite pour $r^{(r)}$ valeur de $J$ valeur $j$ terme du Hamiltonien terme du Hamiltonien	
LABELS-SECTION					
V = natpot lsth				PES utilisée	
HAMILTONIAN-SECTION					
modes	rd	rv	theta	k	termes du Hamiltonien sur chaque degré de liberté (ou mode)
1.0	KE	1	1	1	
1.0	1	KE	1	1	
0.5/mass_rd	q^-2	1	j^2	1	
0.5/mass_rv	1	q^-2	j^2	1	
-0.5/mass_rd	q^-2	1	jpm	1	
-1.0/mass_rd	q^-2	1	1	q^2	
j_cent	q^-2	1	1	1	
1.0	V				
HAMILTONIAN-SECTION_H2					
modes	rd	rv			termes du Hamiltonien de la diatomique initiale sur chaque degré de liberté (ou mode)
1.0	1	KE			
1.0	1	v :H2			
l_cent	1	q^-2			

<sup>a</sup>L’explication du format du fichier d’entrée peut être trouvée dans le manuel du code MCTDH Heidelberg Package (<https://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/doc.84/index.html>).



# ANNEXE C

---

## Algorithme FGH

---

L'algorithme du Hamiltonien en grille de Fourier (FGH en anglais) permet d'obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres d'un Hamiltonien numériquement [206]. Il est utilisé ici pour obtenir les énergies (donc les valeurs propres) des états quantiques du Hamiltonien des diatomiques initiales et finales :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + V(\hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_{\text{diat}}(\hat{x}) \quad (\text{C.1})$$

Le terme potentiel  $V_{\text{diat}}$  correspond au potentiel décrit par l'éq. (3.53) avec  $r \equiv x$ . On utilise la représentation de Schrödinger où les kets de la base sont fonctions propres des opérateurs position  $\hat{x}$  :

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad (\text{C.2})$$

On a la relation d'orthogonalité de la base et de complétude :

$$\langle \hat{x}|x'\rangle = \delta(x - x'), \quad \mathbb{I} = \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle\langle x| \quad (\text{C.3})$$

Dans cette représentation le potentiel est diagonal :

$$\langle x'|V(\hat{x})|x\rangle = V(x)\delta(x - x') \quad (\text{C.4})$$

On a les mêmes relations dans la représentation des moments où l'opérateur d'énergie cinétique est diagonal :

$$\langle k'|\hat{T}|k\rangle = T_k\delta(k - k') = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\delta(k - k') \quad (\text{C.5})$$

On note la transformation permettant de passer de la représentation de Schrödinger à la représentation des moments :

$$\langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-ikx} \quad (\text{C.6})$$

On considère maintenant l'expression du Hamiltonien dans la représentation de Schrödinger :

$$\begin{aligned}
\langle x|\hat{\mathcal{H}}|x'\rangle &= \langle x|\hat{T}|x'\rangle + V(x)\delta(x-x') & (C.7) \\
&= \langle x|\hat{T}\left[\int_{-\infty}^{\infty}|k\rangle\langle k|\right]|x'\rangle + V(x)\delta(x-x') \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ik(x-x')}T_k dk + V(x)\delta(x-x')
\end{aligned}$$

Pour traiter numériquement le Hamiltonien il faut le discrétiser sur une grille de point. On remplace donc les intégrales par des sommes de points espacés uniformément sur la grille :

$$x_i = i\Delta x \quad (C.8)$$

où  $\Delta x$  est l'espacement entre les points de la grille. On peut en déduire la taille de la grille en représentation des moments. La longueur totale couverte par la grille étant  $N\Delta x$  c'est aussi la plus grande longueur d'onde, on a alors :

$$\begin{aligned}
\Delta k &= 2\pi/\lambda_{max} & (C.9) \\
&= 2\pi/N\Delta x
\end{aligned}$$

Pour une grille de  $N$  (impair) points on a l'expression de l'intégrale :  $\int_{-\infty}^{\infty} dx = \sum_{-n}^n \Delta x$ . D'où l'expression de l'identité :

$$\hat{\mathbb{I}}_x = \sum_{i=1}^N |x_i\rangle\Delta x\langle x_i| \quad (C.10)$$

et de la condition d'orthogonalité :

$$\Delta x\langle x_i|x_j\rangle = \delta_{ij} \quad (C.11)$$

On peut maintenant écrire la matrice du Hamiltonien discrétisée sur la grille de point :

$$\begin{aligned}
H_{ij} &= \langle x_i|\hat{\mathcal{H}}|x_j\rangle & (C.12) \\
&= \frac{1}{2\pi}\sum_{l=-n}^n e^{il\Delta k(x_i-x_j)}\left[\frac{\hbar^2(l\Delta k)^2}{2m}\right]\Delta k + \frac{V(x_i)\delta_{ij}}{\Delta x} \\
&= \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\pi}{N\Delta x}\right)\sum_{l=-n}^n e^{il\frac{2\pi}{N\Delta x}(i-j)\Delta x}\left[\frac{\hbar^2(l\Delta k)^2}{2m}\right] + \frac{V(x_i)\delta_{ij}}{\Delta x} \\
&= \frac{1}{\Delta x}\left[\sum_{l=-n}^n \frac{e^{il2\pi(i-j)/N}}{N}T_l + V(x_i)\delta_{ij}\right]
\end{aligned}$$

avec  $T_l = \frac{\hbar^2(l\Delta k)^2}{2m}$ .

Cette expression peut être simplifiée en changeant les bornes d'intégration puisque  $T_0 = 0$  :

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left[ \frac{2}{N} \sum_{l=1}^n \cos \left( \frac{l2\pi(i-j)}{N} \right) T_l + V(x_i) \delta_{ij} \right] \quad (\text{C.13})$$

Pour obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres, on diagonalise numériquement cette matrice.



# ANNEXE D

---

## Quadrature de Gauss

---

La quadrature de Gauss est une méthode permettant de calculer la valeur d'une intégrale sur un domaine  $[a, b]$  en utilisant une expression de la forme :

$$\int_a^b f(x)g(x)dx = \sum_{i=1}^n \omega_i f(x_i) \quad (\text{D.1})$$

avec  $f(x)$  et  $g(x)$  des fonctions intégrables. Deux quadratures de Gauss sont utilisées dans le code `QCTrate` [344]. La formule utilisée pour le calcul de l'énergie vibrationnelle et de la période de vibration est de la forme :

$$\int_a^b \frac{f(x)dx}{\sqrt{(x-a)(b-x)}} = \sum_{i=1}^n \omega_i f(x_i) \quad (\text{D.2})$$

avec :

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{b+a}{2} + \frac{b-a}{2} y_i \\ y_i &= \cos\left(\frac{(2i-1)\pi}{2n}\right) \\ \omega_i &= \frac{\pi}{n} \end{aligned}$$

Pour obtenir la période de vibration, il a fallu fixer  $a = r_-$ ,  $b = r_+$  et  $f(x) = \sqrt{(x-a)(b-x)}/E_c$ .

Pour l'intégrale permettant de calculer l'action donnant le pseudo-nombre quantique de vibration un autre schéma a été adopté :

$$\int_a^b \sqrt{(x-a)(b-x)} f(x) dx = \left(\frac{b-a}{2}\right)^2 \sum_{i=1}^n \omega_i f(x_i) \quad (\text{D.3})$$

avec :

$$\begin{aligned}x_i &= \frac{b+a}{2} + \frac{b-a}{2}y_i \\y_i &= \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right) \\ \omega_i &= \frac{\pi}{n+1} \sin^2\left(\frac{i\pi}{n+1}\right)\end{aligned}$$

On a fixé  $a = r_-$ ,  $b = r_+$  et  $f(x) = \sqrt{E_c/(x-a)(b-x)}$ .

# ANNEXE E

---

## Cash-Karp Runge-Kutta à pas adaptatif

---

Les méthodes de Runge-Kutta forment une famille de méthodes itératives très utilisées pour approximer les solutions d'équations ordinaires à dérivées partielles. Considérons une équation :

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = f(t, \mathbf{x}(t)) \quad (\text{E.1})$$

avec  $\mathbf{x}(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t))$  et  $\mathbf{x}(0) = x_0$ . On est intéressés par la solution  $\mathbf{x}(t)$  sur l'intervalle  $t \in [a, b]$  qu'on subdivise en  $M$  sous-intervalles et on définit :

$$\begin{aligned} h &= \frac{b-a}{M} \\ t_j &= a + jh \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

La forme générale des méthodes de Runge-Kutta d'ordre  $m$  permettant d'obtenir la solution au temps  $n+1$ ,  $\mathbf{x}_{n+1}$ , en connaissant la solution au temps  $n$ ,  $\mathbf{x}_n$  est :

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + h \sum_{i=1}^m c_i k_i \quad (\text{E.3})$$

avec :

$$k_m = f(t_n + \alpha_m h, \mathbf{x}_n + h \sum_{j=1}^{m-1} \beta_{mj} k_j) \quad (\text{E.4})$$

Pour connaître la valeur des coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_{ij}$  et  $c_i$  avec  $i = 1, 2, \dots, m$  ( $\alpha_0 = 0$ ) et  $1 \leq j < i \leq m$  on utilise le tableau de Butcher :

$\alpha_0$						
$\alpha_2$	$\beta_{21}$					
$\alpha_3$	$\beta_{31}$	$\beta_{32}$				
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$			
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$				
$\alpha_m$	$\beta_{m1}$	$\beta_{m2}$	$\cdots$	$\cdots$	$\beta_{mm-1}$	
	$c_1$	$c_2$	$\cdots$	$\cdots$	$c_{m-1}$	$c_m$

TABLE E.1 – Tableau de Butcher pour Runge-Kutta d'ordre  $m$ .

Le tableau de Butcher correspondant à l'algorithme de Cash-Carp Runge-Kutta est [345] :

0						
1/5	1/5					
3/10	3/40	9/40				
3/5	3/10	-9/10	6/5			
1	-11/54	5/2	-70/27	35/27		
7/8	1631/55296	175/512	575/13828	44275/110592	253/4096	
	37/378	0	250/621	125/594	512/1770	
	2825/27648	0	18575/48384	13525/55296	277/14336	1/4

TABLE E.2 – Tableau de Butcher pour l'algorithme de Cash-Carp Runge Kutta.

Les deux valeurs des coefficients  $c_i$  permettent de calculer deux approximations différentes, la première étant d'ordre 4,  $\mathbf{x}_{n+1}$  (elle utilise 5 étapes), et la deuxième d'ordre 5,  $\mathbf{x}_{n+1}^*$  (elle utilise les 6 étapes du tableau de Butcher), qui sont ensuite comparées :

$$\varepsilon = |\mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}_{n+1}^*| \quad (\text{E.5})$$

On compare la valeur de l'erreur  $\varepsilon$  à la tolérance  $\varepsilon_{\text{tol}}$ , et on a la valeur du pas optimal  $h_{\text{opt}}$  par la formule :

$$h_{\text{opt}} = \beta h \left( \frac{\varepsilon_{\text{tol}}}{\varepsilon} \right)^{1/p+1} \quad (\text{E.6})$$

le paramètre  $\beta \simeq 0.9$  est un paramètre de sureté, venant du fait que le calcul de l'erreur n'est pas exact et  $p$  est l'ordre de la méthode. Si les valeurs du pas et du pas optimal sont en bon accord le pas est accepté, si  $\varepsilon < \varepsilon_{\text{tol}}$  la taille du pas sera réduit lors du prochain pas et si  $\varepsilon > \varepsilon_{\text{tol}}$  le pas est rejeté et recalculé avec une valeur du pas plus petite. On utilise la valeur  $1/p$  plutôt que  $1/p + 1$  lorsque le pas doit être réduit dans les cas (comme ici) ou la tolérance est proportionnelle à  $h$ , auquel cas le nouveau pas pourrait être toujours trop grand.

# ANNEXE F

---

## Modèle de Langevin

---

Le modèle de Langevin d'une collision de deux particules considère une probabilité d'interaction nulle pour une énergie de collision inférieure à l'énergie potentielle effective :

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (\text{F.1})$$

avec  $L$  le moment cinétique total et  $V$  un potentiel d'interaction entre les particules. Ce potentiel est général et le modèle le considère de la forme :

$$V(r) = \frac{C_n}{r^n} \quad (\text{F.2})$$

avec  $\mu$  la masse réduite du système dans le référentiel du centre de masse et  $C_n$  une constante.  $n$  est un paramètre qui permet de prendre en compte le comportement du potentiel à l'énergie considérée.

Pour une énergie de collision supérieure au potentiel effectif la probabilité de réaction est maximale (soit égale à 1). On peut montrer [58] en utilisant la conservation de l'énergie totale et la conservation du moment cinétique total, que le paramètre d'impact maximal  $b_{\text{max}}$  peut s'exprimer comme :

$$b_{\text{max}}(E_c) = \left(\frac{nC_n}{2}\right)^{1/n} \left(\frac{n}{n-2}\right)^{(n-2)/2n} E_c^{-1/n} \quad (\text{F.3})$$

La section efficace est obtenue par la formule  $\sigma(E_c) = \pi b_{\text{max}}^2 P(E_c)$  avec  $P(E_c)$  la probabilité de réaction à l'énergie de collision  $E_c$  valant 1 pour le modèle de Langevin quand l'énergie collisionnelle est suffisante. On a donc une valeur maximale de la section efficace sous forme analytique :

$$\sigma_{\text{max}}(E_c) = \pi \left(\frac{nC_n}{2}\right)^{2/n} \left(\frac{n}{n-2}\right)^{(n-2)/n} E_c^{-2/n} \quad (\text{F.4})$$

Quelle que soit la méthode utilisée pour étudier la dynamique d'une réaction, la section efficace obtenue est donc inférieure ou égale à la section efficace de Langevin, et une valeur

proche pour une énergie signifie un comportement proche du comportement classique pour la réaction en question à l'énergie considérée.

La constante de vitesse s'obtient en intégrant l'éq. 2.21 à partir de cette expression de la section efficace en utilisant la fonction d'Euler  $\Gamma(y)$  :

$$\Gamma(y) = \int_0^{\infty} t^{y-1} \exp(-t) dt \quad (\text{F.5})$$

On a alors :

$$k(T) = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \pi \left( \frac{n C_n}{2} \right)^{2/n} \left( \frac{n}{n-2} \right)^{(n-2)/n} \Gamma \left( \frac{-2+2n}{n} \right) (k_B T)^{-2/n} \quad (\text{F.6})$$

avec  $\mu$  la masse réduite du système étudié.

# ANNEXE G

---

## Publications

---

### Articles publiés

1. **D. Bossion**, Y. Scribano, F. Lique et G. Parlant, Ro-vibrational excitation of H<sub>2</sub> by H extended to high temperatures, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **480**(3), 3718 (2018)
2. S. Bhowmick, **D. Bossion**, Y. Scribano et Y. V. Suleimanov, The low temperature D<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → HD + H<sup>+</sup> reaction rate coefficient : A ring polymer molecular dynamics and quasi-classical trajectory study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**(41), 26752 (2018)
3. **D. Bossion**, Y. Scribano et G. Parlant, State-to-state quasi-classical trajectory study of the D + H<sub>2</sub> collision for high temperature astrophysical applications, *J. Chem. Phys.*, **150**(8), 084301 (2019)
4. A. V. Nesterenok, **D. Bossion**, Y. Scribano et F. Lique, C-type shock modelling – the effect of new H<sub>2</sub>– H collisional rate coefficients, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **489**(4), 4520 (2019)
5. T. González-Lezana, **D. Bossion**, Y. Scribano, S. Bhowmick et Y. V. Suleimanov, Dynamics of H + HeH<sup>+</sup>(*v* = 0, *j* = 0) → H<sub>2</sub><sup>+</sup> + He : Insight on the Possible Complex-Forming Behavior of the Reaction, *J. Phys. Chem. A*, **123**(49), 10480 (2019)

### Articles en préparation

6. **D. Bossion**, Y. Scribano, C. M. Coppola, B. Desrousseaux et F. Lique, A complementary quantum and quasi-classical study of the H + HD → H<sub>2</sub> + D reaction and its implication for primordial chemistry
7. J. Itam-Pasquet, **D. Bossion** et Y. Scribano, Improving reaction rate constants computed with quasi-classical trajectory method using an efficient artificial neural network



# Ro-vibrational excitation of H<sub>2</sub> by H extended to high temperatures

D. Bossion,<sup>1★</sup> Y. Scribano,<sup>1★</sup> F. Lique<sup>2</sup> and G. Parlant<sup>3</sup><sup>1</sup>LUPM - UMR 5299, CNRS-Université de Montpellier, Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier, France<sup>2</sup>LOMC - UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue P. Lebon, BP 1123, F-76063 Le Havre, France<sup>3</sup>ICG - UMR 5253, CNRS-Université de Montpellier, Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier, France

Accepted 2018 July 31. Received 2018 July 9; in original form 2018 May 23

## ABSTRACT

Collisions between H<sub>2</sub> and H are crucial to the thermal balance of astrophysical media, especially that of the early Universe. We report Quasi-Classical Trajectory (QCT) calculations of rate coefficients for the collisional (de-)excitation of H<sub>2</sub> by H – including the three-body collisional dissociation – on a highly accurate H<sub>3</sub> potential energy surface (PES). Translational temperatures ranging from 100 to 15 000 K, and ro-vibrational energy levels of H<sub>2</sub> up to ≈50 000 K are considered. Our QCT rate coefficients agree well with those obtained from previous quantum calculations on the same PES. This good agreement supports our claim that, in order to study the 5000 to 15 000 K temperature range, typical of the early Universe, inexpensive QCT calculations should be preferred to extrapolation of costly quantum calculations run at lower temperatures. The new collisional rate coefficients should enhance our ability to model the cooling and heating budget of the primordial gas.

**Key words:** molecular data – molecular processes – scattering – early Universe.

## 1 INTRODUCTION

In astrophysical media, collisional excitation processes followed by radiative decay lead to the conversion of thermal energy into photons, which can escape from the medium. Hence, they contribute significantly to the thermal balance of astrophysical media. Since atomic hydrogen and helium, the two most abundant species in space, have no fine structure in their ground electronic state, the cooling in the interstellar gas takes place mostly through collision with heavier atoms. Hence, cooling in the interstellar medium is dominated by collisions with the next most abundant elements, carbon and oxygen (Wolfire et al. 1995).

In the early Universe, the situation is different since such atoms are absent. Such kind of cooling takes place thanks to the first molecules that have been formed. Even if H<sub>2</sub> is on small abundance (Galli & Palla 2013), the cooling by infrared emission of H<sub>2</sub> following its collisional excitation is the dominant cooling mechanism. Indeed, collisions between H<sub>2</sub> and H provide the cooling essential to the formation of protogalaxies and of the first stars (Flower & Pineau des Forêts 2001). Modelling of collisions between H<sub>2</sub> and H are then crucial in order to qualitatively and quantitatively model the thermal balance of the early Universe.

Because of their astrophysical interest, and especially because of their experimental and theoretical accessibility, collisions between H<sub>2</sub> and H have been the object of constant and detailed investigations (see Aoiz, Bañares & Herrero 2005, for a review). Collisional

rate coefficients computed using either quasi-classical trajectory (QCT; see Mandy & Martin 1993, and references therein) or time-independent quantum mechanical (TIQM; Wrathmall & Flower 2007, and references therein) approaches have been provided to the astrophysical community during the last three decades. Current models of the early Universe (Wrathmall, GUSDORF & Flower 2007; Glover & Abel 2008) generally rely on the later TIQM collisional data. Indeed, the data of Wrathmall & Flower (2007) were obtained using the state-of-the-art potential energy surface (PES) of Mielke, Garrett & Peterson (2002) that has been shown to reproduce all the main experimental features (Mielke et al. 2003).

However, these TIQM rate coefficients were obtained using pure inelastic approaches assuming that the reactive cross-sections are negligible and hence neglecting the possible ortho-to-para-H<sub>2</sub><sup>1</sup> nuclear spin conversion process during hydrogen exchange reactive collisions. Whereas such an approximation may be valid at low temperature, it is much more questionable at temperatures above 1000 K and/or when dealing with ro-vibrational (de-)excitation.

Hence, in order to provide the astrophysical community with highly accurate data including the possible ortho-to-para-H<sub>2</sub> conversion process, one of the authors contributed new TIQM results (Lique, Honvault & Faure 2012, 2014; Lique 2015) for the ro-vibrational excitation of H<sub>2</sub> by H at low-to-moderate temperatures ( $T < 5000$  K), using the PES of Mielke et al. (2002). Ro-vibrational

<sup>1</sup>Owing to its identical hydrogen nuclei (with nuclear spin 1/2), H<sub>2</sub> exists in ortho (o-H<sub>2</sub>) and para (p-H<sub>2</sub>) forms, also called nuclear-spin isomers. In the electronic ground state, the rotational levels of o-H<sub>2</sub> have odd values of the angular momentum  $j$  while the levels of p-H<sub>2</sub> have even  $j$  values

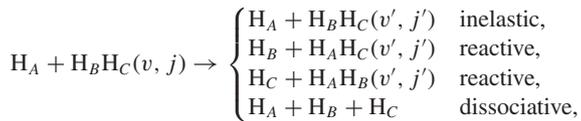
\* E-mail: [duncan.bossion@umontpellier.fr](mailto:duncan.bossion@umontpellier.fr) (DB); [yohann.scribano@umontpellier.fr](mailto:yohann.scribano@umontpellier.fr) (YS)

energy levels of H<sub>2</sub> with internal energies up to  $\simeq 22\,000$  K were considered. The computed data are in very good agreement with the available experimental data. Significant differences were found with previous TIQM calculations by Wrathmall & Flower (2007), mainly due to the neglect of reactive channels in the latter. These new data were used to derive an updated temperature and density-dependent cooling function for H<sub>2</sub> colliding with atomic hydrogen (Coppola et al., in preparation). The inclusion of reactive channels in the calculation results in a larger ortho-to-para ratio, which in turn gives rise to a stronger cooling effect at low temperature.

For high temperature applications ( $T > 5000$  K), the only available data (Mandy & Martin 1993) are based on QCT calculations on the Liu–Siegbahn–Truhlar–Horowitz PES of Truhlar & Horowitz (1978). Clearly, rate coefficients for the H + H<sub>2</sub> collision on the recent PES of Mielke et al. (2002) are desirable and would be very useful to the astrophysical community. In this paper, we present QCT calculations of rate coefficients for the ro-vibrational (de-)excitation of H<sub>2</sub> by H – including the ortho–para conversion and the three-body collisional dissociation – for temperatures up to 15 000 K, and for ro-vibrational energy levels of H<sub>2</sub> up to  $\simeq 50\,000$  K. Our QCT data are benchmarked against the recent TIQM calculations of Lique (2015) in order to assess the accuracy of our QCT calculations, normally expected to improve with increasing temperature. The paper is organized as follows: Section 2 provides a brief description of the scattering calculations. In Section 3, we present the results. Possible astrophysical consequences are drawn in Section 4.

## 2 QCT METHOD

Standard methods for performing QCT calculations have been reviewed by Karplus, Porter & Sharma (1965) and Truhlar & Muckerman (1979). Here we simply give a short overview of the QCT method with, however, some details relative to the trajectory analysis. The following processes are considered:



where  $v$  and  $j$  are the vibrational and rotational quantum numbers, respectively, of the H<sub>2</sub> target molecule. We assume that the Born–Oppenheimer approximation (Messiah 1995) is valid, so that only the ground state PES of H<sub>3</sub> is considered in the present calculations. The 12 coupled Hamilton equations of motion in Jacobi coordinates are propagated by means of a standard Runge–Kutta integrator with adaptive time-step size (Press et al. 1992). Space derivatives are computed numerically by means of a finite difference formula of order three. The local truncation error on the coordinates and momenta is monitored to achieve a relative precision better than  $10^{-6}$  in the conservation of the total energy, and the total angular momentum.

Preliminary to the trajectory propagation, the quantum bound vibrational states of the free H<sub>2</sub> molecule are computed by means of the Fourier-Grid-Hamiltonian (FGH) method of Balint-Kurti (Marston & Balint-Kurti 1989). Note that this has to be done for each rotational state  $j$  of H<sub>2</sub>, since the *effective* potential interaction of H<sub>2</sub>,  $V_{\text{eff}}$ , includes a centrifugal term due to the rotational motion of the molecule:

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + j(j+1)\hbar^2/2mr^2, \quad (1)$$

where  $r$  is the H–H internuclear distance,  $V(r)$  is the potential energy curve of H<sub>2</sub>, and  $m$  is its reduced mass.

In the trajectory calculation, the initial ro-vibrational energy  $\epsilon_{v,j}$  obtained from the FGH calculation, as well as the initial collision energy, are fixed. All other collision parameters are selected at random according to their probability distributions (Truhlar & Muckerman 1979). In particular, the impact parameter  $b$  is ascribed the usual  $b^2$  distribution between zero and a maximum value, which is sufficiently large that no reaction takes place beyond it. Moreover, the maximum value of  $b$  was found to be strongly dependent on the collision energy  $E_c$ , so that the maximum impact parameter function  $b_{\text{max}}(E_c)$  had to be determined, prior to the trajectory calculation, by running small batches of trajectories at selected collision energies. Values of  $b_{\text{max}}$  for a particular value of  $E_c$  are then obtained by linear interpolation of  $b_{\text{max}}(E_c)$ .

We ran batches of 80 000 to 110 000 trajectories per energy for 20 collision energies between  $E_{\text{thresh}} = 0.1$  eV (equivalent to 1160 K) and  $E_{\text{max}} = 2.7$  eV (equivalent to 31 330 K) for each initial ro-vibrational state  $(v, j)$  with internal energies up to 4.3 eV (equivalent to 50 000 K). The highest internal energy levels  $(v, j)$  are (0, 30), (1, 29), (2, 26), (3, 25), (4, 24), (5, 22), (6, 20), (7, 18), (8, 16), (9, 14), (10, 11), (11, 8), (12, 4), with internal energies less than or equal to 50 000 K. A total of 260 initial states were taken into account in the calculations. Each individual trajectory is propagated in time until any two of the three internuclear distances get larger than a ‘collision shell’ distance  $\rho_0 = 25a_0$ . The remaining H–H fragment with the smallest internuclear separation may be a stable molecule (resulting from an inelastic or reactive collision), a quasi-bound molecule (trapped behind its centrifugal barrier), or an unbound molecule still evolving towards dissociation; analysis of this fragment’s internal energy and angular momentum allows a definitive assignment. In the present calculations, quasi-bound H<sub>2</sub> molecules are counted as pertaining to the three-body dissociative channel. Around 5000 K they contribute up to 50 per cent of the dissociative channel, and their contribution decreases with temperature to reach 30 per cent at 15 000 K. The above assumption remains valid as long as the quasi-bound molecules have a lifetime lower than the typical collision time. In high-density media, collisions are more frequent and a part of the quasi-bound molecules may interact before dissociating.

Once a trajectory has met the above end-of-trajectory criterion that corresponds to a bound H–H fragment, *continuous* ‘pseudo’ quantum numbers for this diatom, which will be marked with a tilde sign, are derived from the trajectory’s final positions and momenta. The rotational quantum number  $\tilde{j}'$  is taken as the root of the equation:

$$J_{\text{int}}'^2 = \hbar^2 \tilde{j}'(\tilde{j}' + 1), \quad (2)$$

where  $J_{\text{int}}'$  is the internal angular momentum of the H<sub>2</sub> product. The vibrational quantum number  $\tilde{v}'$  is obtained through the semiclassical Wentzel–Kramers–Brillouin quantization condition (Berry & Mount 1972):

$$2 \int_{r_-}^{r_+} \left\{ 2\mu \left[ \epsilon'_{\text{int}} - V(r) - \frac{J_{\text{int}}'^2}{2mr^2} \right] \right\}^{1/2} dr = \left( \tilde{v}' + \frac{1}{2} \right) 2\pi\hbar, \quad (3)$$

where  $r_-$  and  $r_+$  are the left and right turning points, respectively, relative to the classical internal energy of the relevant H<sub>2</sub> fragment, noted  $\epsilon'_{\text{int}}$  (Truhlar & Muckerman 1979).

Once the above continuous pseudo-quantum numbers  $(\tilde{v}', \tilde{j}')$  have been determined, they are rounded to the nearest integers through a ‘binning’ procedure (histogram method; Truhlar & Muckerman 1979), and the corresponding trajectory is attributed to the bin labelled by the couple of *discrete* quantum numbers  $(v', j')$ . No-

tice that this method has to be adapted to account for the fact that ortho–para conversion of  $\text{H}_2$  is forbidden in purely inelastic collisions. Then, a  $\Delta j = 2$  parity rule is enforced through the binning procedure, i.e. the continuous  $\tilde{j}'$  is rounded to the nearest integer  $j'$  of same parity as  $j$ . In  $\text{H} + \text{H}_2$  reactive collisions, ortho–para conversion is allowed, and the regular binning process described above is applied.

Finally, after being analysed as described above, all trajectories are accumulated in the histogram. The trajectory count in the histogram bin labelled  $(v', j')$ , denoted  $N_r(v', j'; E_c)$ , allows us to determine the state-to-state cross-section for the reaction:

$$\sigma_{v', j' \leftarrow v, j}(E_c) = \pi b_{\text{max}}^2(E_c) \frac{N_r(v', j'; E_c)}{N_{\text{tot}}(v, j; E_c)}, \quad (4)$$

where  $N_{\text{tot}}(v, j; E_c)$  is the total number of trajectories started in the ro-vibrational state  $(v, j)$  and propagated with the collision energy  $E_c$ . The estimated statistical error on this cross-section is given by (Truhlar & Muckerman 1979):

$$\Delta \sigma_{v', j' \leftarrow v, j}(E_c) = \sigma_{v', j' \leftarrow v, j}(E_c) \sqrt{\frac{N_{\text{tot}} - N_r}{N_{\text{tot}} \times N_r}}. \quad (5)$$

In this study, the average error on the cross-section is about 10 per cent for the less populated states and it is below 3 per cent for the most populated states.

The state-to-state rate constant is given by

$$k_{v', j' \leftarrow v, j}(T) = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{1}{(k_B T)^2} \times \int_0^\infty \sigma_{v', j' \leftarrow v, j}(E_c) E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c, \quad (6)$$

where  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $\mu$  is the reduced mass for the  $\text{H}-\text{H}_2$  motion, and where the integration was carried out numerically.

### 3 RESULTS

#### 3.1 Comparison with previous quantum results

It is first important to estimate the accuracy and validity domain of the QCT results. To this aim, we compare the new QCT rate coefficients with the TIQM one of Lique (2015).

We compare QCT and TIQM results for collisional (de-)excitation of  $\text{H}_2$  by  $\text{H}$ . The upper panels of Fig. 1 shows the QCT and TIQM results of the pure rotational de-excitation of  $\text{H}_2(v, j)$  induced by collisions with  $\text{H}$ . The ro-vibrational (de-)excitation is studied on the lower panels of Fig. 1. As anticipated, significant deviations occur at low temperatures because of the inability of QCT treatments to conserve the vibrational zero-point energy that renders this method unreliable near reaction thresholds. However, at higher temperatures, above a few hundreds of Kelvins, the QCT approach is relatively accurate for both rotational and ro-vibrational transitions, the mean deviations being of the order of a factor 3 and tend to decrease with increasing temperatures, as expected.

Fig. 2 presents a comparison between the QCT and TIQM results of Lique (2015) at 5000 K for all (de-)excitation transitions between levels with internal energy lower than 22 000 K. One can observe a global agreement within a factor of 3 between the two sets of data. It is interesting to note that the agreement improves with increasing magnitude of the data. It means that the accuracy of the rate coefficients for the dominant transitions will be relatively high. The QCT rate coefficients are then close to the values computed by Lique (2015), and with a better agreement for the inelastic channel

than for the reactive one where quantum effects are not negligible, especially at low and intermediate collisional energy.

The good agreement between the previous quantum and the new QCT rate coefficients allows us to be confident in the accuracy of the new data that will be provided for high temperatures and highly excited ro-vibrational levels.

#### 3.2 Collisional dissociation process versus inelastic and reactive processes

As mentioned above, the three-body collisional dissociation process has been included in the calculations. Such process is usually neglected in TIQM calculations and in some of the previous QCT calculations whereas it is expected to be the dominant channel at high temperature and for ro-vibrational levels highly excited. The respective importance of inelastic and reactive collisions and of the dissociation process is investigated in Fig. 3.

As can be seen, pure rotational excitations<sup>2</sup> are principally induced by the purely inelastic process, the effect being even enhanced with increasing temperature. For ro-vibrational excitation, the behaviour is relatively similar. However, the inelastic process is less dominant than for pure rotational transition. As expected while temperature increases above a thousand of Kelvins, the excitation process due to reactive collisions decreases because of the dissociative process that becomes dominant. For a temperature above  $\sim 3000$  K, there is a clear competition between collisional excitation through the reactive process and dissociation and for a temperature above  $\sim 5000$  K, the collision induced dissociation becomes the dominant process. Hence, collisional data obtained neglecting such process may be doubtful for high temperature application. It is worth mentioning that the importance of dissociation process increases with increasing energy of the  $\text{H}_2$  ro-vibrational level, with differences up to four orders of magnitude for the rate coefficients between the lowest and the highest ro-vibrational state.

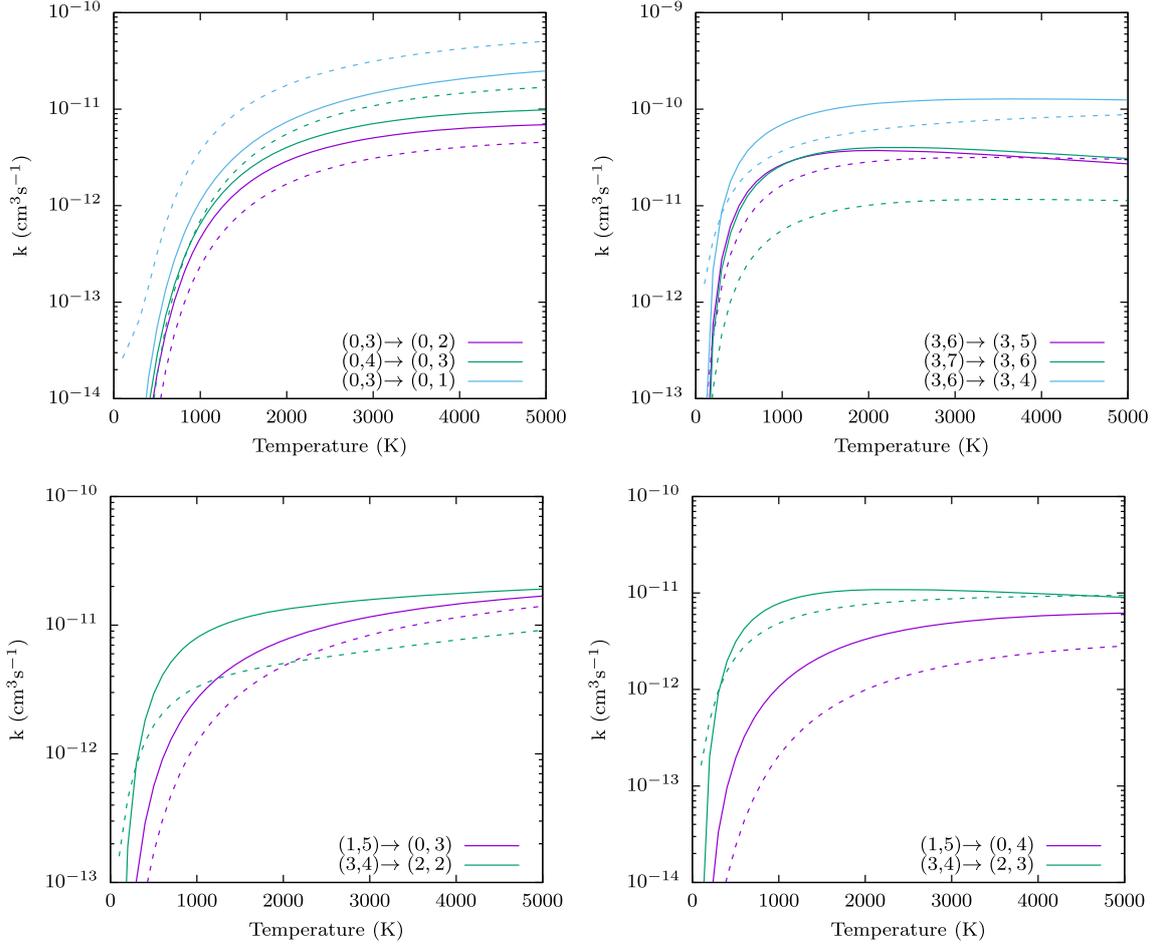
#### 3.3 Pure rotational (de-)excitation

Fig. 4 shows the temperature variation of pure rotational de-excitation rate coefficients within the ground and excited vibrational states.

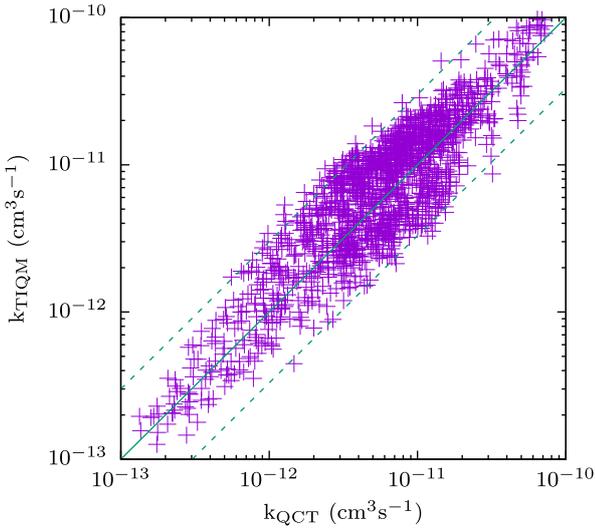
For the lowest vibrational level  $v = 0$ , the rate coefficients for both nuclear spin conservation and conversion transitions increase rapidly with increasing temperatures up to 5000 K and then reach a plateau of up to 15 000 K. As noticed by Lique (2015), nuclear spin conversion transitions are slower than those corresponding to nuclear spin conservation because of a significant activation barrier in the PES that inhibit the hydrogen exchange process that leads to nuclear spin conversion process.

While increasing the vibrational level, there is an increase of the pure rotational rate coefficients (for both nuclear spin conservation and conversion transitions) as already found in previous TIQM calculations (Wrathmall & Flower 2007; Lique 2015) which can be explained by the anisotropy of the PES that is strongly dependent on the vibration of the diatomic molecule (Lique et al. 2014). However, for a given rotational transition, we note that the rotational rate coefficients for the different vibrational levels tend to converge at high temperatures. The rate coefficients for nuclear spin conserva-

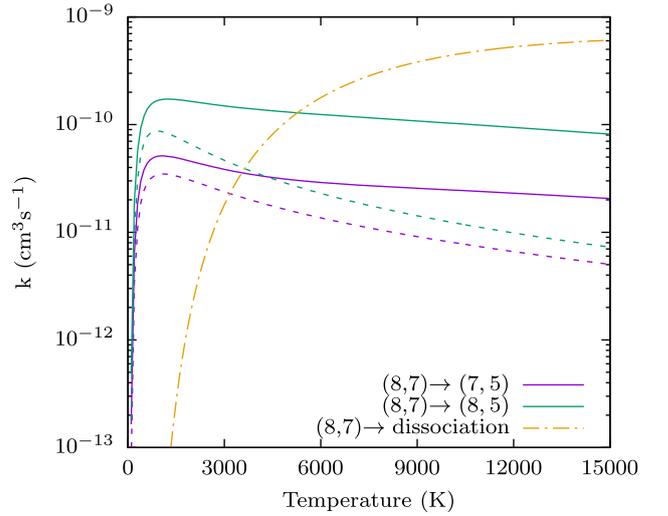
<sup>2</sup>Pure rotational ortho-to-para- $\text{H}_2$  transitions occurs only through the reactive process



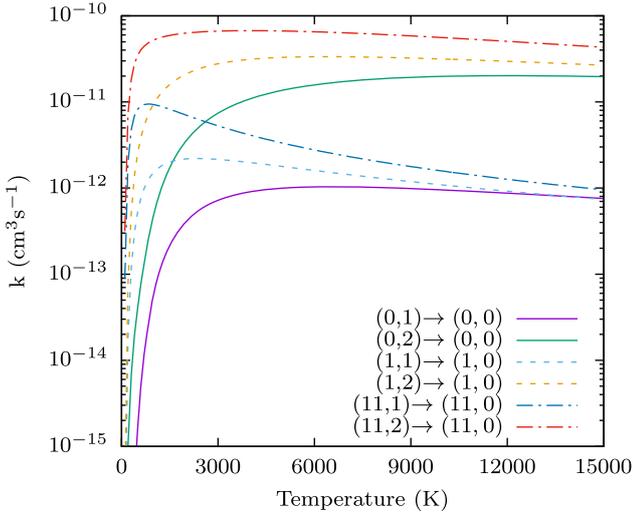
**Figure 1.** Temperature dependence of the QCT (solid lines) and TIQM (dashed lines) rate coefficients for pure rotational (upper row) and ro-vibrational (lower row) de-excitation of  $H_2$  by H. From initial  $(v, j)$  to final  $(v', j')$  level.



**Figure 2.** Comparison between QCT and TIQM rate coefficients at 5000 K for all (de-)excitation transitions for internal energies lower than 22 000 K. Dashed lines represent a deviation of a factor 3.



**Figure 3.** Temperature dependence of the QCT rate coefficients for ro-vibrational (de-)excitation of  $H_2$  by H (solid lines), for the reactive channel (dashed lines) and for the dissociation (dotted-dashed line). From initial  $(v, j)$  to final  $(v', j')$  state.



**Figure 4.** Temperature dependence of the QCT rate coefficients for vibrational (de-)excitation of  $\text{H}_2$  by H, p-o- $\text{H}_2$ , and o-p- $\text{H}_2$  transitions for low and high initial vibrational level. From initial  $(v, j)$  to final  $(v', j')$  state.

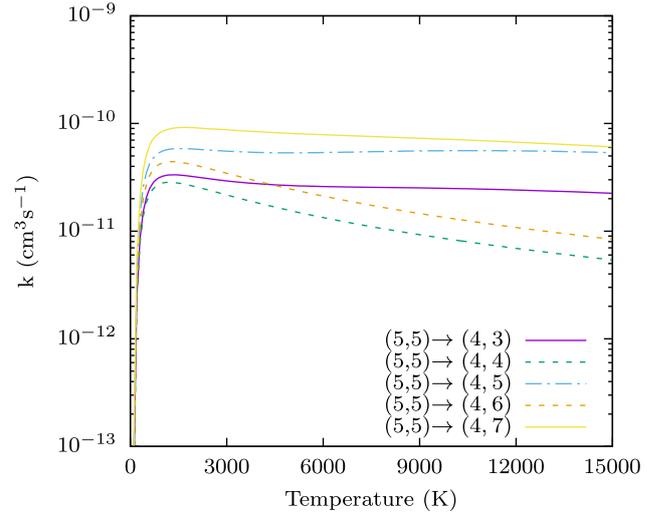
tion transitions reach a plateau at lower temperatures than for the vibrational level  $v = 0$  as can be easily seen in Fig. 4.

The noticeable point is the decrease of the rate coefficients for p-o- $\text{H}_2$  and o-p- $\text{H}_2$  conversion process for high temperatures. Such effect can be explained by the fact that the only reactive collisions contribute to such process and that at high temperature, and the kinetic energy of the reaction starts to be exchanged for internal rotational energy leading to the formation of  $\text{H}_2$  in various highly excited states. Such effect is not or weakly seen in the temperature variation of the rate coefficients for spin conservation process as the dominant contribution comes from non-reactive process that favours a weak change in internal energy. As noticed by Lique et al. (2012), the o-p- $\text{H}_2$  conversion process is slower than the inverse conversion process.

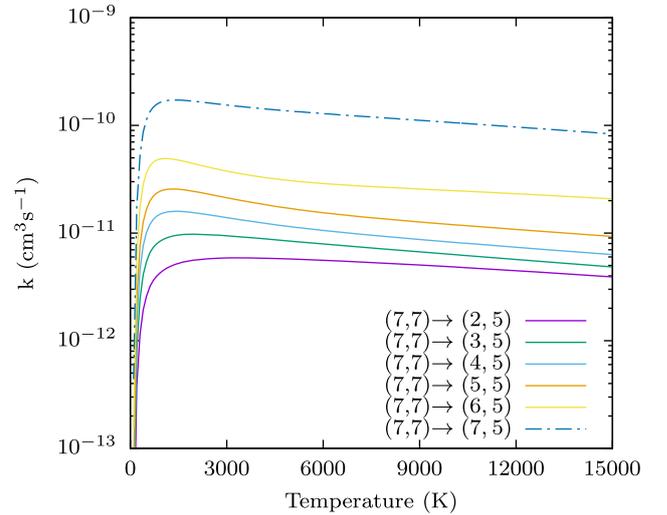
### 3.4 Ro-vibrational (de-)excitation

Fig. 5 presents the temperature dependence of the rate coefficients for a given  $\Delta v$  transition and rotational (de-)excitations. For both the spin conservation and conversion processes, the rate coefficients increase with increasing final rotational state, and rotational excitation is faster than rotational de-excitation. This can be explained by a propensity rules in conserving, as much as possible, the internal energy. For the spin conversion process corresponding to reactive collisions, there is a steep increase at low temperature and a slow regular decrease over temperature as seen and explained in Fig. 4. For the spin conservation process, where both inelastic and reactive collisions are involved, the rate coefficients tend to be quite constant above few hundreds of Kelvins.

Fig. 6 shows, for a fixed  $\Delta j$ , the temperature dependence of the rate coefficients for ro-vibrational (de-)excitations conserving the rotational momentum of  $\text{H}_2$ . The temperature variation of these rate coefficient is similar to that seen in Fig. 5, with an increase of the rate coefficient with decreasing  $\Delta v$  transitions. It is interesting to note that the ro-vibrational rate coefficients are smaller in magnitude than that of the pure rotational excitation ones. However, the differences are less than or about an order of magnitude even for large  $\Delta v > 1$  transitions and decrease with increasing  $v$ . As discussed by Lique



**Figure 5.** Temperature dependence of the QCT rate coefficients for vibrational (de-)excitation of  $\text{H}_2$  by H with  $\Delta v = 1$ . From initial  $(v, j)$  to final  $(v', j')$  state.

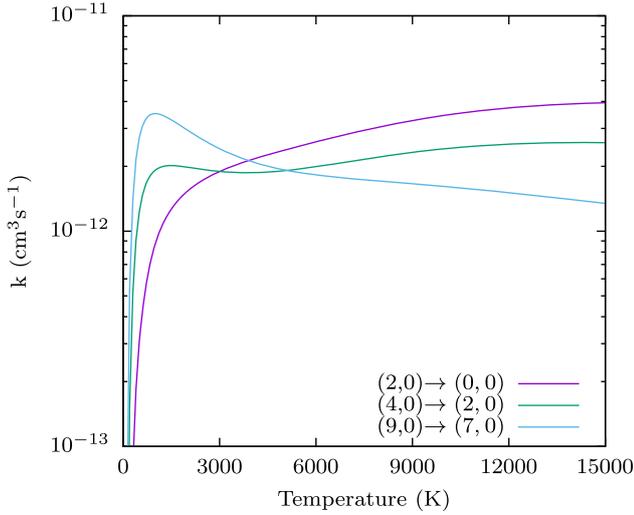


**Figure 6.** Temperature dependence of the QCT rate coefficients for ro-vibrational (de-)excitation of  $\text{H}_2$  by H with  $\Delta j = 2$ . From initial  $(v, j)$  to final  $(v', j')$  state.

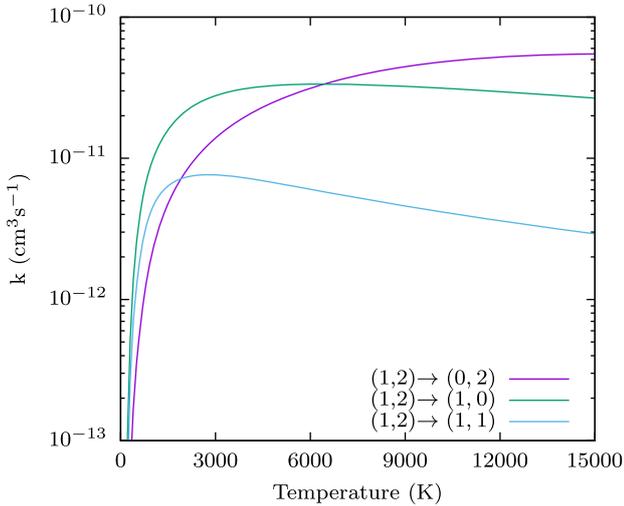
(2015), the strong coupling between  $\text{H}_2$  vibrational states induced by hydrogen collisions explains this behaviour.

Fig. 7 shows the rate coefficients for nuclear spin conservation transitions with different  $\Delta v = 2$ . At temperatures below 1000–1500 K, the rate coefficients increase with the initial vibrational level. At the opposite, at higher temperatures, the effect is totally reversed, and the lowest initial vibrational level is having the faster rate coefficients. At high temperatures, the kinetic energy starts to be exchanged for internal energy leading to formation of  $\text{H}_2$  in various excited states. As the number of open final ro-vibrational levels increases with increasing vibrational levels, there is a decrease of the magnitude of the rate coefficients with increasing initial vibrational levels.

The unusual behaviour of the rate coefficients (i.e. a decrease and then an increase of the magnitude of the rate coefficients) for the  $(4, 0) \rightarrow (2, 0)$  (also seen for other transitions) can be understood on the basis of the respective contribution of the inelastic and reac-



**Figure 7.** Temperature dependence of the QCT rate coefficients for vibrational de-excitation of H<sub>2</sub> by H. From initial (*v*, *j*) to final (*v'*, *j'*) state.



**Figure 8.** Temperature dependence of the QCT rate coefficients for rovibrational and pure rotational de-excitation of H<sub>2</sub> by H. From initial (*v*, *j*) to final (*v'*, *j'*) state.

tive processes. At low temperature, as discussed in Lique (2015), the ro-vibrational transitions mainly proceed through the reactive exchange process leading to a decrease of the rate coefficients with increasing temperature. At higher temperature above ~5000 K, the ro-vibrational relaxation process (for nuclear spin conservation transitions) is again dominated by the non-reactive collisions and increases again with increasing temperatures.

We also found that, at high temperatures, the rate coefficients for ro-vibrational de-excitation cross the pure rotational de-excitation rate coefficients which is visible in Fig. 8. It happens above 6000 K for an initial vibrational level *v* = 1, and the crossing moves towards higher temperatures while increasing the initial vibrational level. Contrary to the o-p-H<sub>2</sub> and p-o-H<sub>2</sub> conversion processes which decrease while temperature increases because of suffering of the increase of channels opening, the rate coefficients of the vibrational de-excitation do not show any evolution going in that sense and there is still a smooth slope while temperature increases.

**Table 1.** Room temperature thermal rate coefficients for H<sub>2</sub>(*v* = 1)+H → H<sub>2</sub>(*v'* = 0)+H process from experimental and theoretical calculations. Thermal rate coefficients are in units of 10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.

Reference	$\bar{k}_{1 \rightarrow 0}(T)$
Experimental data: Heidner & Kasper (1972)	3.0 ± 1.5
TIQM calculation: Lique (2015)	1.8
QCT calculation: Martin & Mandy (1995)	0.8
QCT calculation: Garcia & Laganà (1986)	1.1
QCT calculation: this work	1.28

### 3.5 Comparison with experiments

Experimental rate coefficients at room temperature for the relaxation of H<sub>2</sub>(*v* = 1) → H<sub>2</sub>(*v'* = 0) due to H collisions were provided by Heidner & Kasper (1972). Hence, we compared the thermal rate coefficients at room temperature of our QCT calculations with these data. The thermal rate coefficient for the *v* = 1 → *v'* = 0 is computed as follows:

$$\bar{k}_{1 \rightarrow 0}(T) = \frac{\sum_{j=0}^{29} \sum_{j'=0}^{31} w_j (2j+1) e^{-\epsilon_{1,j}/kT} k_{1,j \rightarrow 0,j'}(T)}{Q(T)} \quad (7)$$

$$Q(T) = \sum_j w_j (2j+1) e^{-\epsilon_{1,j}/kT},$$

where  $\epsilon_{1,j}$  is the energy of the *v* = 1, *j* rotational levels, and *w<sub>j</sub>* is a degeneracy weight which is equal to 1 and 3 for para- and ortho-H<sub>2</sub> rotational states, respectively.

Results are shown in Table 1 together with the rate coefficient computed previously by Lique (2015) using TIQM approach and by Martin & Mandy (1995) and Garcia & Laganà (1986) that both used QCT method.

As could have been anticipated, the present rate coefficient for the relaxation of H<sub>2</sub>(*v* = 1) to H<sub>2</sub>(*v'* = 0) fail at reproducing the experimental data. The temperature of the experiments (300 K) is out of the accuracy domain of the QCT calculations. However, the agreement between the new QCT results using the state-of-the-art H<sub>3</sub> PES of Mielke et al. (2002) and both the experimental and TIQM data is much better than what was found with previous QCT calculations of Martin & Mandy (1995) and Garcia & Laganà (1986).

## 4 DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

We have presented the calculations of a new high-temperature state-specific rate coefficients for the collisional excitation of H<sub>2</sub> by H using QCT method. The accuracy of the present results have been validated through a detailed comparison with TIQM calculations and experiments. In particular, the new collisional data are closer to experimental data than the previous QCT calculations due to the high accuracy of the PES used in this work.

We have found that, because of the competition between inelastic, reactive and dissociative processes, the temperature variation of the rate coefficients is not smooth and strongly dependent on the ro-vibrational level of H<sub>2</sub>. Such findings show the evidence that actual calculations at high temperatures are preferable than extrapolations of low-to-moderate temperatures data for astrophysical applications where the temperature domain is around 5000–15 000 K as in the early Universe.

As discussed in the introduction, in the early universe, the H<sub>2</sub> cooling function is computed from H<sub>2</sub> radiative and collisional data, the main colliding partner being generally H atoms (Galli & Palla 1998). Hence, H<sub>2</sub>-H collisions dominate the cooling so

that the cooling function is almost proportional to the  $\text{H}_2\text{-H}$  rate coefficients. The new rate coefficients, the first one computed for such high temperatures, will allow accurate modelling of the cooling of the warm primordial gas and allow a significant revision of the cooling of the gas at temperature between 5000 and 15 000 K. As the very first stars are believed to have formed thanks to  $\text{H}_2$  cooling, our knowledge of star formation should be enhanced by the use of these new data.

Apart from in the early Universe,  $\text{H}_2$  is also an important coolant in shocks and photon-dominated regions of the interstellar medium because of its high abundance. In photon-dominated regions, evidence of highly excited  $\text{H}_2$  have been found and the new data will be crucial for modelling the kinetic and thermal evolution of these regions.

Finally, this high-temperature study showed some interesting results, making obvious that a collisional excitation study induced by hydrogen atoms in this temperature range for the other dominant molecules in the early Universe such as HD or  $\text{H}_2^+$  is required in order to update the present data used.

### ACKNOWLEDGEMENTS

Support by the Programme National 'Physique et Chimie du Milieu Interstellaire' (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES is acknowledged. FL acknowledges financial support from the Institut Universitaire de France.

### REFERENCES

- Aoiz F. J., Banares L., Herrero V. J., 2005, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 24, 119  
 Berry M. V., Mount K. E., 1972, *Rep. Prog. Phys.*, 35, 315  
 Flower D. R., Pineau des Forêts G., 2001, *MNRAS*, 323, 672  
 Galli D., Palla F., 1998, *A&A*, 335, 403  
 Galli D., Palla F., 2013, *ARA&A*, 51, 163  
 Garcia E., Laganà A., 1986, *Chem. Phys. Lett.*, 123, 365  
 Glover S. C. O., Abel T., 2008, *MNRAS*, 388, 1627  
 Heidner R. F., Kasper J. V. U., 1972, *Chem. Phys. Lett.*, 15, 179  
 Karplus M., Porter R. N., Sharma R. D., 1965, *J. Chem. Phys.*, 43, 3259  
 Lique F., 2015, *MNRAS*, 453, 810  
 Lique F., Honvault P., Faure A., 2012, *J. Chem. Phys.*, 137, 154303  
 Lique F., Honvault P., Faure A., 2014, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 33, 125  
 Mandy M. E., Martin P. G., 1993, *ApJS*, 86, 199  
 Marston C., Balint-Kurti G., 1989, *J. Chem. Phys.*, 91, 3571  
 Martin P. G., Mandy M., 1995, *ApJ*, 455, L89  
 Messiah A., 1995, *Quantum Mechanics*, Dunod, Paris  
 Mielke S. L., Garrett B. C., Peterson K. A., 2002, *J. Chem. Phys.*, 116, 4142  
 Mielke S. L., Peterson K. A., Schwenke D. W., Garrett B. C., Truhlar D. G., Michael J. V., Su M.-C., Sutherland J. W., 2003, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 063201  
 Press W., Flannery B., Teukolsky S., Vetterling W., 1992, *Numerical Recipes*, 2nd edn. Cambridge Univ. Press, Cambridge, England  
 Truhlar D. G., Horowitz C. J., 1978, *J. Chem. Phys.*, 68, 2466  
 Truhlar D. G., Muckerman J. T., 1979, in Bernstein R. B., ed., *Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist*. Plenum, New York, Chapt. 16  
 Wolfire M. G., Hollenbach D., McKee C. F., Tielens A. G. G. M., Bakes E. L. O., 1995, *ApJ*, 443, 152  
 Wrathmall S. A., Flower D. R., 2007, *J. Phys. B*, 40, 3221  
 Wrathmall S. A., Gusdorf A., Flower D. R., 2007, *MNRAS*, 382, 133

This paper has been typeset from a  $\text{T}_\text{E}\text{X}/\text{L}^{\text{A}}\text{T}_\text{E}\text{X}$  file prepared by the author.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2018, 20, 26752

# The low temperature $D^+ + H_2 \rightarrow HD + H^+$ reaction rate coefficient: a ring polymer molecular dynamics and quasi-classical trajectory study

Somnath Bhowmick,<sup>a</sup> Duncan Bossion,<sup>b</sup> Yohann Scribano<sup>b</sup> and Yury V. Suleimanov<sup>a</sup>

The reaction between  $D^+$  and  $H_2$  plays an important role in astrochemistry at low temperatures and also serves as a prototype for a simple ion–molecule reaction. Its ground  $\tilde{X}^1A'$  state has a very small thermodynamic barrier (up to  $1.8 \times 10^{-2}$  eV) and the reaction proceeds through the formation of an intermediate complex lying within the potential well with a depth of at least 0.2 eV, thus representing a challenge for dynamical studies. In the present work, we analyze the title reaction within the temperature range of 20–100 K by means of ring polymer molecular dynamics (RPMD) and quasi-classical trajectory (QCT) methods over the full-dimensional global potential energy surface developed by Aguado *et al.* [A. Aguado, O. Roncero, C. Tablero, C. Sanz and M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 1240]. The computed thermal RPMD and QCT rate coefficients are found to be almost independent of temperature and fall within the range of  $1.34\text{--}2.01 \times 10^{-9}$   $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ . They are also in very good agreement with previous time-independent quantum mechanical and statistical quantum method calculations. Furthermore, we observe that the choice of asymptotic separation distance between the reactants can markedly alter the rate coefficient in the low temperature regime (20–50 K). Therefore it is of utmost importance to correctly assign the value of this parameter for dynamical studies, particularly at very low temperatures of astrochemical importance. We finally conclude that the experimental rate measurements for the title reaction are highly desirable in future.

Received 24th August 2018,  
Accepted 26th September 2018

DOI: 10.1039/c8cp05398g

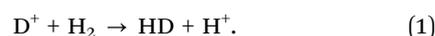
rsc.li/pccp

## 1 Introduction

Primordial gases such as the deuterated hydrogen molecule, HD, play an important role in the field of astrochemistry particularly during the early universe epoch. For example, the cooling of a HD molecule is linked to the gravitational collapse and the fragmentation of clouds.<sup>1–4</sup> The role of HD in radiative cooling of the post-shock gas has been mentioned in the work by Flower and his co-worker.<sup>2</sup> Shocks must occur during the collapse of gas in the early universe and are responsible for the collapse of galaxy and star formation.<sup>3</sup> The cooling of HD can be more pronounced than that of the abundant  $H_2$  molecule specifically at low temperatures, since it possesses a small dipole moment ( $\approx 8.3 \times 10^{-4}$  D<sup>5</sup>) and therefore a low energy transition  $\Delta J = \pm 1$  is allowed, leading to a greater transition rate.<sup>2,3</sup> Quantum calculations by Flower *et al.*<sup>6</sup> showed that the cooling function (rate of cooling) of HD is much larger than

that for  $H_2$ . HD can allow gases to cool from  $\sim 300$  K to  $\lesssim 100$  K which is important for star formation in low mass halos with masses in the order of  $10^5 M_\odot$ .<sup>4</sup> Despite the fact that the cosmic abundance of D is very low ( $D/H \approx 10^{-5}$ ), the fractional abundance of HD can be enhanced to about 2 orders of magnitude compared to  $H_2$  by chemical fractionation.<sup>7–10</sup> Uehara and his co-worker<sup>11</sup> found that almost all deuterium can be converted to HD molecules and subsequent cooling may lead to the formation of primordial low mass stars and brown dwarfs.

In the diffuse interstellar medium, HD can be obtained by deuteron exchange with  $H_2$ :<sup>9,12–15</sup>



At energies below 1.8 eV, the proton–deuteron exchange is the only open reactive channel.<sup>16</sup> In addition, there are several other ways to generate HD in the atmosphere, such as the radiative association reaction ( $H + D \rightarrow HD + \nu$ ),<sup>3,17</sup> dissociative recombination of  $H_2D^+$  ( $H_2D^+ + e^- \rightarrow HD + H$ )<sup>18</sup> and at redshift  $z \lesssim 10$  via charge exchange ( $HD^+ + H \rightarrow HD + H^+$ ).<sup>19</sup> Cosmological models by Dalgarno *et al.*<sup>12</sup> have shown that the reaction between  $H_2$  and  $D^+$  is the primary source of HD and others may only give rise to a minor contribution. The reaction (1) is exothermic by

<sup>a</sup> Computation-based Science and Technology Research Center, The Cyprus Institute, 20 Konstantinou Kavafi Street, Nicosia 2121, Cyprus.

E-mail: s.bhowmick@cyi.ac.cy; Fax: +357 22208625; Tel: +357 22397526

<sup>b</sup> Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, UMR-CNRS 5299, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

39.8 meV and has no potential barrier,<sup>9,20,21</sup> while HD destruction by the reverse reaction ( $\text{HD} + \text{H}^+ \rightarrow \text{D}^+ + \text{H}_2$ ) is endothermic<sup>9</sup> and therefore the HD/H<sub>2</sub> ratio can build up to two-fold at a low temperature regime (<200 K). The most efficient condition for the formation of HD is in the gas phase at temperatures below 150 K. Above this temperature, the production of HD can be enhanced on grain surfaces, particularly in metal-poor environments (with metallicities as low as  $10^{-5} Z_{\odot}$ ).<sup>22</sup>

The title reaction also serves as a prototype for the simplest ion–molecule reaction<sup>23</sup> and has therefore attracted considerable interest for studying its dynamical properties, both experimentally<sup>16,20,21,24–26</sup> and theoretically.<sup>23,27–40</sup> As a consequence, the dynamics of the low energy H–D exchange process is well understood. In the following, we summarise previous reports on the dynamical studies of the  $\text{D}^+ + \text{H}_2$  reaction.

One of the earliest experimental investigations on the rate coefficient of the title reaction was due to Henschman and his co-workers by temperature variable selected ion flow tube (SIFT)<sup>21</sup> and drift tube<sup>24</sup> methods. For the SIFT study, the measured rate coefficients at selected temperatures 205 K ( $2.2 \pm 0.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) and 295 K ( $1.7 \pm 0.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) are close to the Langevin value ( $2.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) and is corroborated by the SIFT investigation by Smith *et al.*<sup>25</sup> The authors also pointed out the role of statistical factors in kinetics in the sense that all collisions in reaction (1) can lead to an observable product. The drift tube analysis at 295 K yields the rate coefficient,  $1.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , that differs considerably from the one obtained by SIFT. Prior to the work of Henschman and his co-workers, Fehsenfeld *et al.* also determined the rate coefficient within 80–278 K using a flowing afterglow (FA) apparatus.<sup>20</sup> In 1982<sup>26</sup> (resp. 2002<sup>30</sup>), Garlich used the most dynamically biased (MDB) statistical theory (ST) based on some analytical functions to calculate the rate coefficients within the temperature range of 30–600 K (resp. 30–130 K). At 295 K, the calculated rate coefficient,  $1.69 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , is in good agreement with the experimental SIFT results of Henschman *et al.*<sup>21</sup> However, the authors suggested that this agreement possibly arises from an experimental error. Later on, Garlich used a merged-beams technique and found that the rate coefficient ( $\sim 1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) was independent of temperature (180–350 K) with a typical Langevin cross-section.<sup>16</sup>

Theoretically, in 2005, González-Lezana *et al.*<sup>31</sup> studied the reactive non-charge transfer ion–molecule collision  $\text{D}^+ + \text{H}_2$  reaction using a statistical quantum method (SQM) and different wave-packet approaches. They found that the SQM can reproduce the exact reaction probabilities for zero total angular momentum ( $J$ ), but tend to differ for  $J > 0$ . They also proposed different centrifugal sudden approximations for  $J > 0$  to overcome the shortcomings of the usual centrifugal sudden approach and calculated the integral and differential cross-sections. Later on, Jambriña *et al.*<sup>33,35,38,39</sup> reported on the theoretical dynamics of the title reaction. First,<sup>33</sup> they determined the reaction probabilities for collisional energy ranging from 4 meV to 0.2 eV by time-independent quantum mechanical (TIQM) calculations using the close-coupled hyperspherical method of Skouteris *et al.*<sup>41</sup> on the ground  $\tilde{X}^1A'$  potential energy surface (PES) reported by

Aguado *et al.*<sup>42</sup> (developed using a full configuration interaction method with an extended basis set) for  $J = 0$ –40. They show that the TIQM results agree relatively well with the approximate statistical quasi-classical trajectory (SQCT) model. In their follow-up paper,<sup>35</sup> they compared the thermal rate coefficients (within 100–500 K) calculated by TIQM, SQCT and QCT methods with the experimental measurements using either FA<sup>20</sup> or SIFT<sup>21</sup> technique. Their calculation indicates that the rate coefficients do not depend significantly on the temperature. The SQCT rate coefficients agree very well with the experimental measurements at 295 K, while the TIQM result is about  $\sim 15\%$  lower than the measured value. In addition, they have also calculated the state specific rate coefficients as a function of translational energy ( $E_T$ ) up to 1.2 eV and found that for  $j = 0$ –3, the rate coefficients of the three theoretical methods grow weakly with the increasing  $E_T$ . More recently, the rate coefficients were calculated within a very extensive temperature range, from a deep ultracold ( $10^{-8}$  K) regime to the Langevin (150 K) one, by either hyperspherical reactive scattering method<sup>43</sup> or its modified version.<sup>38,39</sup> These calculations were based on the PES reported by Velilla *et al.* (VLBP PES)<sup>44</sup> which can accurately reproduce the long-range interactions and is a modification of the PES reported by Aguado *et al.* (ARTSP PES).<sup>42</sup> In these calculations, the reaction rate coefficients changed only within one order of magnitude while the collision energy changed within ten orders of magnitude. The rate coefficients are in very good agreement with the experiment.<sup>16</sup>

Recently, one of us (Y. Scribano) carried out a time-independent state-to-state quantum mechanical study to calculate the rate coefficients at a low temperature regime (up to 100 K) using TIQM and SQM methods.<sup>23,36,37</sup> These calculations are based on VLBP PES. The thermal rate coefficients are found to be almost independent of temperature and they are in very good agreement with the experimental measurements.<sup>36</sup> The state-to-state TIQM rate coefficient is very sensitive to translational energy  $E_T$  due to large number of resonances. The correspondence between the TIQM and SQM state specific rate coefficients for the  $\text{D}^+ + \text{H}_2$  ( $\nu = 0, j = 0, 1$ ) reaction was found to be acceptable<sup>36</sup> but the subsequent study reveals that the SQM rate coefficients slightly overestimate the TIQM method.<sup>37</sup> The TIQM rate coefficients<sup>36</sup> for the reaction initiated at  $j = 0$  and  $j = 1$  are smaller and larger, respectively, than those obtained by the statistical model of McCarroll.<sup>34</sup> McCarroll calculated the rate coefficient for the formation of HD within the temperature range of 10–400 K by the statistical mixing model including nuclear symmetry constraint and assuming that the reaction proceeds *via* the formation of a long-lived complex that can decay into an energetically accessible reactive product with a high probability. McCarroll's calculations are in excellent agreement with the experimental measurements<sup>21</sup> and can reproduce both the magnitude and the temperature dependence of the reaction rate at temperatures 205 K and 295 K.

To the best of our knowledge, the experimental rate coefficient of the cosmologically important title reaction is still unknown at low temperature (<100 K). The uncertainty about the rate coefficients at low temperature may affect the predictions for HD abundance in the interstellar medium and consequently its cooling rate. One of the methods that is able to calculate the rate coefficient

of such bimolecular reactions and moreover exhibit excellent agreement with the experimental measurements in previous studies of similar insertion reactions<sup>45–48</sup> is the ring polymer molecular dynamics (RPMD) approximation.<sup>49,50</sup> The RPMD method has become very popular in recent years due to its accuracy and robustness.<sup>45–48,51–72</sup> In this present study, we determine the thermal rate coefficients of the  $D^+ + H_2$  reaction by employing the RPMD rate theory and QCT method at very low temperatures (20–100 K) and compare with the previous experimental and theoretical results.

The paper is organized as follows: in Section 2 we provide the details of the QCT method and the RPMD approach and its application to chemical reactions in the gas phase along with the PES used in the present study. In Section 3 we discuss the results of RPMD and QCT rate coefficients and compare these with earlier studies.<sup>30,37</sup> Concluding remarks are provided in Section 4.

## 2 Theoretical methods

### 2.1 Quasi-classical trajectory method

Quasi-classical trajectory (QCT) calculations that have been performed for the  $D^+ + H_2(v = 0, j = 0)$  are based on the adiabatic full-dimensional global PES for the ground  $\tilde{X}^1A'$  state of the  $H_3^+$  system, developed by Aguado and co-workers (ARTSP PES).<sup>42</sup> The analytical PES is constructed from 8469 *ab initio* points calculated at the full configuration interaction (FCI) level of theory using 11s6p2d (uncontracted)/8s6p2d (contracted) basis functions. The DIM approach, corrected by many symmetrized three-body terms with 96 linear parameters and 3 non-linear parameters, has been used to fit the global PES. The root-mean-square (RMS) error of the ARTSP PES was found to be lower than  $20 \text{ cm}^{-1}$ . When some points of the ARTSP PES were compared with those of the exact Born–Oppenheimer,<sup>73</sup> they tend to mutually agree with each other. For example, the ARTSP PES energy for  $H_2 + H^+$  dissociation is just  $15 \text{ cm}^{-1}$  smaller than the exact energy. The ARTSP PES has an equilateral triangle geometry at its minimum point, surrounded by a ( $\approx 4 \text{ eV}$ ) deep well. The infrared spectra for the transition restricted to this bound state have an accuracy that falls within a few wave numbers.<sup>31</sup> The entrance channel is devoid of a potential barrier, so the real-time dynamics is expected to be dominated by long-lived resonances. The reader can refer to ref. 42 for further details on the ARTSP PES.

The QCT calculations are done following the same procedure described in ref. 74. Since this process is exothermic, low collisional energies are required to converge the reaction cross-section and chemical rate coefficient. The threshold collisional energy is at  $9.95 \times 10^{-6}$  Hartree, corresponding to  $2.45 \times 10^{-4}$  eV (or 3.14 K). We select a grid of 37 energy points distributed in a judicious way to correctly cover the low collisional energy range. We select energy points every  $2.38 \times 10^{-4}$  Hartree ( $6.48 \times 10^{-3}$  eV) until  $5.01 \times 10^{-3}$  Hartree ( $1.36 \times 10^{-2}$  eV). As the cross section is more monotonic above, we take 15 energy points every  $5.18 \times 10^{-3}$  Hartree ( $1.41 \times 10^{-1}$  eV) up to  $2.96 \times 10^{-2}$  Hartree ( $8.05 \times 10^{-1}$  eV).

All rovibrational energies of the diatomic  $H_2$  are computed using the Fourier-Grid-Hamiltonian (FGH) method of Balint-Kurti and co-workers.<sup>75</sup> The coupled Hamilton's equations of motion in Jacobi coordinates are propagated using a Runge–Kutta 5 with an adaptive time-step size propagator and a finite difference formula of order three to compute numerically space derivatives. The initial and final atom-distance is set to  $25 a_0$  and we constrain the relative error on the conservation of the total energy and total angular momentum below  $10^{-6}$ . We run batches of 40 000 trajectories for each energy point in order to reach an accuracy on the cross section of less than 1 % for the lower energy points and 1% for the upper energy limit. Once trajectories reach the atom-distance criterion, the assignment of product quantum numbers ( $v'$ ,  $j'$ ) is done following the procedure described in ref. 74 which uses a histogram binning method.<sup>76</sup> It is well known that the other binning techniques, such as the Gaussian binning (GB) method,<sup>77–79</sup> can correct the zero point energy (ZPE) leakage which is observed for the histogram binning (HB) method. However this improvement does not always take place because it strongly depends on the collisional energy regime as well as on the difference between the ZPEs of reactant(s) and product(s). In some cases, imposing some energy criteria on individual trajectories can lead to unphysical dynamics results.<sup>80</sup> It has been already observed by Jambrina *et al.*<sup>33</sup> that at low collisional energy, for the reaction with no threshold, the QCT-GB procedure can give the cross-section in less agreement with the TIQM results than using a QCT-HB procedure. This is explained by the fact that the QCT-HB procedure gives the same weight to all reactive trajectories whereas the QCT-GB procedure only strongly weights the trajectories close to the quantum product state leading to a reduction in reactivity.<sup>33</sup> Moreover, for the reaction  $D^+ + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow HD + H^+$ , we are in a favorable case since the ZPE of the product (HD) is lower than the ZPE of the reactant ( $H_2$ ), so the ZPE leakage effect is not expected to be critical in this study at low energies. We thus have retained the HB method for the present calculation of the thermal rate coefficients at low temperatures.

The trajectory count in the histogram bin labeled ( $v'$ ,  $j'$ ), denoted  $N_r(v', j'; E_c)$ , allows us to determine the state-to-state cross-section for the reaction:

$$\sigma_{v', j' \leftarrow v, j}(E_c) = \pi b_{\max}^2(E_c) \frac{N_r(v', j'; E_c)}{N_{\text{tot}}(v, j; E_c)}, \quad (2)$$

where  $N_{\text{tot}}(v, j; E_c)$  is the total number of trajectories started in the ro-vibrational state ( $v, j$ ) and propagated with the collision energy  $E_c$ . The state-specific rate coefficient is then obtained by summing the state-to-state cross-sections and the overall final product ( $v', j'$ ) states:

$$\sigma_{v, j}(E_c) = \sum_{v', j'} \sigma_{v', j' \leftarrow v, j}(E_c), \quad (3)$$

and the associated rate coefficient is computed as:

$$k_{v,j}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{1}{(k_B T)^2} \times \int_0^\infty \sigma_{v,j}(E_c) E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c \quad (4)$$

where  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $\mu$  is the reduced mass for the  $D^+-H_2$  motion, and the integration was carried out numerically. We recall that in our case since we are looking for low temperature the calculation is only done for the state ( $v = 0, j = 0$ ). The highest internal energy levels ( $v', j'$ ) of the HD product considered in our collisional energy range are: (0, 20), (1, 18), (2, 15), (3, 12), and (4, 8) since all other channels are closed.

## 2.2 Ring polymer molecular dynamics method

The RPMD method is based on the imaginary-time path integral formalism and takes the advantage of the isomorphism between the quantum statistical mechanics of the system and the classical statistical mechanics of a fictitious ring polymer.<sup>49</sup> The ring polymer is composed of several copies of the original system (beads) connected by harmonic springs.<sup>81</sup> The method is essentially a classical molecular dynamical method in an extended ring polymer phase space. Although the RPMD theory was derived in an *ad hoc* manner,<sup>49</sup> recently its connection with the exact quantum Kubo-transformed<sup>82</sup> time-correlation function has been established *via* a Boltzmann-conserving "Matsubara dynamics" (with explicit terms that are discarded).<sup>83,84</sup> Matsubara dynamics considers the evolution of the low frequency, smooth "Matsubara" modes of the path integral,<sup>85</sup> but is computationally too expensive to be applied on complex systems. One can also easily recognize the connection between the RMPD and the classical and quantum transition state theories (TSTs) and the instanton theory under certain circumstances.<sup>50,86</sup>

The RPMD theory provides reliable estimates for the correlation functions responsible for thermal rate coefficients as demonstrated when compared with the experimental and quantum mechanical (QM) calculations,<sup>48</sup> illustrated by its high level of accuracy. One of the most important features of the RPMD reaction rate is in fact that it is independent of the choice of the transition state diving surface,<sup>87</sup> which is beneficial for complex multidimensional reactions, where it is often difficult to locate the exact transition state. This aspect makes the RPMD method considerably different from various TST methods wherein it leads to unwanted parameter tuning due to its semiclassical nature.<sup>50</sup> The RPMD theory, in practice, can calculate the thermal rate coefficients of reactions involving hundreds of atoms.<sup>88</sup>

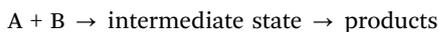
The RPMD reaction rate theory<sup>87,89</sup> can yield exact QM results under certain conditions such as when the bath temperature is high (the ring polymer turns into a single bead), for short-time evaluation (upper bound to the RPMD rate), for potential energy imitating a harmonic potential.<sup>50</sup> Owing to its simplicity and efficiency, the RPMD theory has been applied to many bimolecular reactions such as:  $H_2 + H$  and its

isotopologues<sup>51,53,57,58,63/C<sup>45,47</sup>/N<sup>46</sup>/O<sup>46,67</sup>/F<sup>51,63</sup>/Cl<sup>62</sup>/S<sup>45</sup>/OH,<sup>69</sup> C + CH<sup>+66</sup>/D<sub>2</sub>,<sup>70</sup> F + NH<sub>3</sub>,<sup>60</sup> Cl + HCl<sup>51</sup>/O<sub>3</sub>,<sup>59</sup> CH<sub>4</sub> + H and its isotopologues<sup>52,54,63/<sup>4</sup>Heμ<sup>64</sup>/O<sup>56,61</sup>/OH<sup>55,65</sup>/CN<sup>68</sup></sup> among others. Excellent agreement with the experiment has been also observed for the C(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub> reaction at low temperatures,<sup>47</sup> though the method does not take into account the nuclear spin statistics<sup>50</sup> of the H<sub>2</sub> molecule, which may be important in this regime. As proved through extensive comparison with QM calculations, the RPMD rate coefficients are also reliable at intermediate temperatures.<sup>48</sup> Since the quantum Boltzmann operator is treated accurately in the RPMD theory, it is able to map the ZPE effects<sup>53</sup> precisely along the entire reaction pathway.<sup>45,46,71</sup> It is also more accurate than other TST approximate methods in the deep quantum tunneling regime.<sup>58</sup> A very recent paper shows its applicability in determining the rate coefficients of key reactions in the interstellar medium.<sup>72</sup></sup>

Determination of the rate coefficients for the barrierless complex-forming reactions must require recognizing two stumbling blocks. First, the presence of a small free energy barrier that is generally difficult to locate. These energy barriers often lie in the asymptotic region. Second, if the intermediate is sufficiently long-lived, then an active recrossing effect is anticipated. The RPMD can circumvent this issue because in essence, the recrossing factor is formally included in the method and the reaction rate is independent of the choice of the diving surface. As a result, the RPMD method shows impressive accuracy for triatomic insertion reactions such as the reaction between H<sub>2</sub> and N,<sup>46</sup> O,<sup>46,67</sup> S,<sup>45</sup> and C.<sup>45,47</sup> For the latter, excellent agreement with the experiment has been achieved at very low temperatures.<sup>47</sup> The RPMD rate coefficients are in very good agreement with those obtained with the accurate quantum dynamical (QD) calculations<sup>48</sup> as well as with the experiment. The RPMD method also proved to be very successful for a proper description of the ion-molecule reactions, as evident when the theory was applied to the C + CH<sup>+</sup> reaction for the first time.<sup>66</sup> The authors, however, did find a large discrepancy between the RPMD and QCT results, particularly at low temperatures (20–100 K). This difference has been attributed to the fact the QCT method does not take account of the changes in ZPE along the reaction coordinate and the error amplifies for barrierless channels at low temperature having a deep potential well, as true in the case of the C + CH<sup>+</sup> reaction. The title reaction being a prototype for the simplest ion-molecule proton transfer reaction with barrierless ground state ( $\tilde{X}^1A'$ ) entrance channels<sup>42</sup> presents another opportunity to test the accuracy of the RPMD method at such a low temperature regime of interest and make a comparison with QCT simulations on the same PES. We particularly focus on the evolution of the rate coefficient with the temperature by comparison of our actual simulations with the results obtained recently using a more sophisticated quantum method such as TIQM and SQM (on a more recent but most time-consuming PES).

Below we summarize the computational procedure implemented in the RPMDrate code. For a more detailed description of the RPMD rate theory and the explanation on the input parameters, the authors encourage the readers to refer to ref. 52

and 90 and a recent review article by one of us.<sup>48</sup> For a typical gas phase bimolecular reaction,



between reactants A and B with masses  $m_A$  and  $m_B$  respectively, the ring polymer Hamiltonian can be written in atomic Cartesian coordinates (in atomic unit) as:

$$H_n(p, q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \left( \frac{|p_i^{(j)}|^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_n^2 |q_i^{(j)} - q_i^{(j-1)}|^2 \right) + \sum_{j=1}^n V(q_1^{(j)}, q_2^{(j)}, \dots, q_N^{(j)}). \quad (5)$$

In this ring polymer system of  $N$  atoms, which are treated as distinguishable, the  $i$ th quantum particle of mass  $m_i$  is represented by a necklace with  $n$  classical beads connected by a harmonic potential with force constant  $\omega_n (= \beta_n \hbar)$ .  $\beta_n \equiv \beta/n$  is the reciprocal temperature of the system  $\beta = 1/k_B T$ .  $p_i^{(j)}$  and  $q_i^{(j)}$  are the momentum and position vectors of the  $j$ th bead in the ring polymer necklace of atom  $i$ , respectively.

The RPMD rate coefficient at temperature  $T$ ,  $k_{\text{RPMD}}(T)$ , can be written in terms of the Bennett–Chandler factorization<sup>91,92</sup> scheme as:<sup>90</sup>

$$k_{\text{RPMD}}(T) = k_{\text{QTST}}(T; \xi^\ddagger) \kappa(t \rightarrow \infty; \xi^\ddagger). \quad (6)$$

In the present study, the thermal rate coefficients for the title reaction have been calculated at four different temperatures: 20, 50, 75 and 100 K. We have used a larger number of beads for temperatures below 50 K (160 compared to 128 for  $T > 50$  K) for convergence and scaled it inversely to the temperature when increasing it. The first term of eqn (6) contributes towards the static part of  $k_{\text{RPMD}}$  and is referred to as the centroid-density quantum transition-state theory<sup>93–95</sup> (QTST) rate coefficient.<sup>87</sup>  $k_{\text{QTST}}(T; \xi^\ddagger)$  is evaluated at the transition state  $\xi^\ddagger$  along the reaction coordinate  $\xi(\bar{q})$  (or for barrierless reactions it is advantageous to evaluate at the free energy maximum).  $\xi(\bar{q})$  can be considered as an interpolating function that relates two dividing surfaces,  $s_0$  (in the asymptotic reactant valley) and  $s_1$  (in the intermediate state region) by:

$$\xi(\bar{q}) = \frac{s_0(\bar{q})}{s_0(\bar{q}) - s_1(\bar{q})}, \quad (7)$$

such that  $\xi \rightarrow 0$  as  $s_0 \rightarrow 0$  (reactant) and  $\xi \rightarrow 1$  as  $s_1 \rightarrow 0$  (intermediate). It is clear from eqn (7) that  $k_{\text{QTST}}(T; \xi^\ddagger)$  depends on the position of the dividing surface and is determined by the static equilibrium properties. It can also be calculated from the centroid potential of mean force (PMF)<sup>51,52,90</sup> along the reaction coordinate,  $W(\xi)$ , by the following equation:

$$k_{\text{QTST}}(T; \xi^\ddagger) = 4\pi R_\infty^2 \left( \frac{1}{2\pi\beta\mu_R} \right)^{1/2} e^{-\beta[W(\xi^\ddagger) - W(0)]}. \quad (8)$$

Here,  $R_\infty$  is the asymptotic distance between the reactants A and B and is chosen large enough to neglect the interaction between the reactants. At low temperatures, the results can be very sensitive to

this parameter and therefore we have analyzed several values of  $R_\infty$ .  $\mu_R$  is the reduced mass of the reactants,

$$\mu_R = \frac{m_A + m_B}{m_A \times m_B}. \quad (9)$$

The free energy difference  $[W(\xi^\ddagger) - W(0)]$  in eqn (8) is calculated by the umbrella integration procedure<sup>96,97</sup> along the reaction coordinate  $\xi$ . To calculate the PMF profiles,  $\xi$  has been divided into 111 equally spaced windows within the range  $[-0.05, 1.05]$ , with each window being separated by a width of 0.01. As an intermediate state, we have selected the position of the complex well. However, since it is preferable to initiate the recrossing dynamics calculations at the top of the PMF profile, we have limited the range to  $[-0.05, 0.80$  (75, 100 K)/0.70 (50 K)/0.30 (20 K)] when an approximate position of the maxima was located. For each window centered at  $\xi_i$ , 100 RPMD trajectory calculations have been performed for 40 ps with a time-step of 0.1 fs under constraint by adding a harmonic potential of form  $K(\xi - \xi_i)^2$  to the Hamiltonian of the system in the presence of an Andersen thermostat.<sup>98</sup> Here,  $K$  is the force constant, chosen (2.72 (T/K) eV) such that it is large enough to merely explore the surroundings of  $\xi_i$  and simultaneously small enough to allow overlapping between neighboring  $\xi$  distributions. The first 12 ps are used for thermalization for trajectory calculations.

The second term of eqn (6),  $\kappa(t \rightarrow \infty; \xi^\ddagger)$ , is the long-time limit of a time-dependent ring polymer transmission coefficient (the ring polymer recrossing factor). It is essentially a dynamical correction to the centroid density QTST rate coefficient  $k_{\text{QTST}}(T; \xi^\ddagger)$  and accounts for the recrossings at the top of the free-energy barrier ( $\xi^\ddagger$ ) until a “plateau” time<sup>92</sup> is reached. This factor ensures that the RPMD rate coefficient is independent of the choice of dividing surfaces,  $s_0(\bar{q})$  and  $s_1(\bar{q})$  and consequently  $\xi(\bar{q})$ , by counterbalancing  $k_{\text{QTST}}(T; \xi^\ddagger)$ . It is expressed as the ratio between two flux-side correlation functions:

$$\kappa(t \rightarrow \infty; \xi^\ddagger) = \frac{c_{\text{fs}}^{(n)}(t \rightarrow \infty; \xi^\ddagger)}{c_{\text{fs}}^{(n)}(t \rightarrow 0_+; \xi^\ddagger)}. \quad (10)$$

$\kappa(t \rightarrow \infty; \xi^\ddagger)$  is calculated by running trajectories initiated at the maximum of the PMF that corresponds to the reaction coordinate  $\xi^\ddagger$ . For the title reaction, the PMF maximum shifts gradually toward smaller  $\xi$  as the temperature of the system is lowered. As mentioned previously, we optimize  $\xi^\ddagger$  for each temperature and terminate umbrella integration before entering the deep well in the PMF profile so as to minimize the recrossings (faster convergence) and the time required to reach the plateau value of  $\kappa$ . For a considerable sampling of initial conditions, a long “parent” trajectory of length 4 ns (20, 50 and 75 K) or 2 ns (100 K) has been carried out after a thermalization period of 20 ps in the presence of an Andersen thermostat,<sup>98</sup> with its centroid pinned at  $\xi^\ddagger$ . Configurations of the parent trajectory are sampled successively for each 2 ps period that would serve as initial positions for the “child” trajectories that are used to compute the recrossing factor. For each initial position, there are either 50 (20, 50 and 75 K) or 100 (100 K) separate child trajectories that are spawned with different initial momenta sampled from a Boltzmann distribution.

**Table 1** Input parameters for the RPMD calculations on the  $D^+ + H_2$  reaction<sup>a</sup>

Parameter	PES $\tilde{X}^1A'$	Explanation Ref. 42
Command line parameters		
Temp.	100 75 50 20	Temperature (K)
$N_{\text{beads}}$	128 (75, 100 K) 160 (20, 50 K)	Number of beads
Dividing surface parameters		
$R_\infty$	12 Å (100, 75, 50 and 20 K) 20 Å (50 and 20 K) 30 Å (50 and 20 K)	Dividing surface parameter (distance)
$N_{\text{bonds}}$	2	Number of forming and breaking bonds
$N_{\text{channel}}$	2	Number of equivalent product channels
H	(0.78, -1.22, 0.50)	Cartesian coordinates (x, y, z) of the intermediate geometry (Å)
H	(1.60, -1.16, 0.51)	
D	(1.12, -0.66, -0.03)	
Thermostat	'Andersen'	Thermostat option
Biased sampling parameters		
$N_{\text{windows}}$	111	Number of windows
$\xi_1$	-0.05	Center of the first window
$d\xi$	0.01	Window spacing step
$\xi_N$	1.05	Center of the last window
$dt$	0.0001	Time step (ps)
$k_i$	2.72	Umbrella force constant ((T/K) eV)
$N_{\text{trajectory}}$	100	Number of trajectories
$t_{\text{equilibration}}$	12	Equilibration period (ps)
$t_{\text{sampling}}$	40	Sampling period in each trajectory (ps)
$N_i$	$4 \times 10^7$	Total number of sampling points
Potential of mean force calculation		
$\xi_0$	-0.020	Start of umbrella integration
$\xi$	0.80 (75, 100 K) <sup>b</sup> 0.70 (50 K) <sup>b</sup> 0.30 (20 K) <sup>b</sup>	End of umbrella integration
$N_{\text{bins}}$	4999	Number of bins
Recrossing factor calculation		
$dt$	0.0001	Time step (ps)
$t_{\text{equilibration}}$	20	Equilibration period (ps) in the constrained (parent) trajectory
$N_{\text{total child}}$	100 000	Total number of unconstrained (child) trajectories
$t_{\text{child sampling}}$	2	Sampling increment along the parent trajectory (ps)
$N_{\text{child}}$	100 (100 K) 50 (20, 50, 75 K)	Number of child trajectories per one initially constrained configuration
$t_{\text{child}}$	3	Length of child trajectories (ps)

<sup>a</sup> The explanation of the format of the input file can be found in the RPMDrate code manual (<http://rpmbrate.cyi.ac.cy>). <sup>b</sup> Detected automatically by the RPMDrate.

These trajectories are then propagated without the thermostat or the dividing surface constraint for a long time (3 ps) which was verified to guarantee that the transmission coefficients always reach plateau values at all temperatures of the present study.

The RPMD calculations have been performed using the RPMDrate code.<sup>90</sup> The input parameters for the code are summarized in Table 1. They are similar to those used in a previous RPMDrate study of a similar ion–molecule reaction ( $C + CH^+$ )<sup>66</sup> as well as several previous studies of insertion chemical reactions.<sup>45–47</sup>

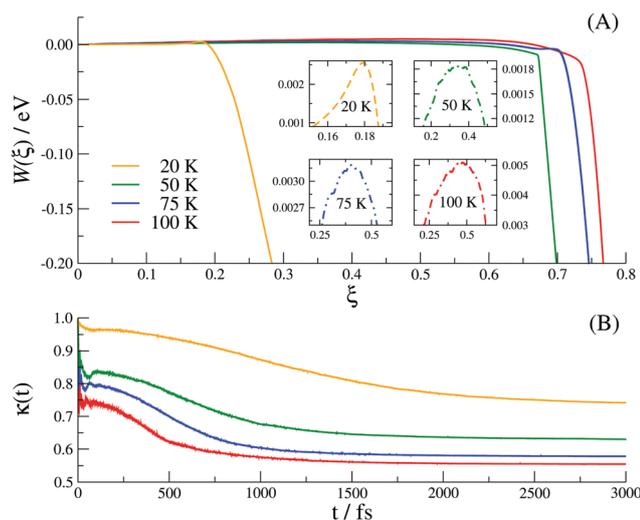
The present RPMD calculations are based on the adiabatic full-dimensional global PES for the ground  $\tilde{X}^1A'$  state of the  $H_3^+$  system, developed by Aguado and co-workers (ARTSP PES),

which was readily available to us when we have initiated this work. We also found that the alternative PES described above (VLABP) is significantly slower making the RPMD calculations at very low temperatures with many ring polymer beads being computationally very demanding.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Centroid potentials of mean force

Firstly, we summarize the results obtained with  $R_\infty = 12$  Å, which is a common parameter in the RPMD simulations at all temperatures. The variation of the RPMD potential mean force



**Fig. 1** (A) Variation of the RPMD potential of mean force,  $W(\xi)$ , (in eV) along the reaction coordinate  $\xi$  for the temperature range 20–100 K. Inset plots are magnification of the barrier region in the PMF profile. (B) RPMD time dependent transmission coefficient,  $\kappa(t)$ , in the temperature range 20–100 K. The legends correspond to both (A) and (B). The asymptotic distance between the reactants,  $R_{\infty}$ , in all calculations, is set at 12 Å.

$W(\xi)$  along the reaction coordinate  $\xi$  at  $T = 20, 50, 75$  and 100 K is plotted in Fig. 1(A). The PMF profiles for all temperature ranges have similar characteristics and are essentially barrierless. However, a closer inspection on each of these PMF profiles shows the existence of a very low thermodynamic barrier (see inset plots of Fig. 1(A)) that gradually shifts towards smaller  $\xi$  as the temperature of the system is lowered. At  $T = 20$  K, the maximum in the PMF profile is situated around  $\xi = 0.18$ , thus emphasizing the importance of the long-range interaction as the temperature decreases. The maximum barrier height ( $5.09 \times 10^{-3}$  eV) is obtained for  $T = 100$  K at  $\xi = 0.47$ . It is interesting to note that the barrier height becomes smaller with low  $T$ , with one exception being at  $T = 20$  K. At 20 K, the barrier height ( $2.55 \times 10^{-3}$  eV) is marginally greater than at 50 K ( $1.84 \times 10^{-3}$  eV). The difference can be due to the convergence of the umbrella integration procedure. In these PMF profiles, a deep well (fast decrease in the PMF), with a well-depth of at least 0.2 eV, is also present, an indication that the title reaction proceeds through a complex formation.<sup>45</sup> The reaction coordinate where the formation of the deep well takes place moves towards a higher value of  $\xi$  with the rising temperature, thus approaching the classical limit of the underlying PES. At 20 K, the well is initiated around  $\xi \approx 0.19$ , which is very close to the potential barrier ( $\xi \approx 0.18$ ). However, for the remaining temperatures, the well starts to form around  $\xi \approx 0.67$ –0.74, which is further away from the barrier by at least 0.27 further away from the barrier. The steepness of these wells also increases with temperature. For instance, the free energy gradient around the well at 20 K is found to be  $\approx -2.41$  eV, while that for 100 K is  $\approx -9.94$  eV. These PMFs do however follow a similar barrierless characteristic for other insertion type bimolecular reactions of the  $\text{H}_2$  molecule, such as with  $\text{C}(^1\text{D})$  and  $\text{S}(^1\text{D})$ .<sup>45</sup> As pointed out previously, the RPMD

**Table 2** Summary of the rate calculations for the  $\text{D}^+ + \text{H}_2$  reaction at temperatures ( $T$ ) 20, 50, 75, and 100 K:  $k_{\text{QTST}}$  – centroid-density quantum transition state theory rate coefficient;  $\kappa_{\text{plateau}}$  – ring polymer transmission coefficient;  $k_{\text{RPMD}}$  – ring polymer molecular dynamics rate coefficient;  $k_{\text{QCT}}$  – quasi-classical trajectory method rate coefficient;  $k_{\text{TIQM}}$  – time-independent quantum method rate coefficient;  $k_{\text{SQM}}$  – statistical quantum mechanical rate coefficient; and  $k_{\text{ST}}$  – statistical theory rate coefficient. The values of the rate coefficients are reported in  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . The asymptotic distance between the reactants,  $R_{\infty}$ , in all RPMD calculations, is set at 12 Å

$T$ (K)	$k_{\text{QTST}}$	$\kappa_{\text{plateau}}$	$k_{\text{RPMD}}^a$	$k_{\text{QCT}}^a$	$k_{\text{TIQM}}^b$	$k_{\text{SQM}}^b$	$k_{\text{ST}}^c$
20	1.81	0.74	1.34	1.38	1.48	1.79	—
50	3.02	0.63	1.91	1.53	1.59	1.83	1.48
75	3.47	0.58	2.00	1.57	1.63	1.85	1.54
100	3.63	0.55	2.01	1.60	1.66	1.86	1.57

<sup>a</sup> Present study. <sup>b</sup> Ref. 37. <sup>c</sup> Ref. 30.

trajectories were not propagated further from the deep potential well.

### 3.2 Ring polymer transmission coefficient

The time-dependent transmission coefficients,  $\kappa(t)$ , for all the temperatures considered in our study are depicted in Fig. 1(B). The corresponding plateau value of the transmission coefficient,  $\kappa(t \rightarrow \infty)$ , is provided in Table 2. It is clear that recrossings do take place at all temperatures and therefore they play an important role by significantly altering the final value of the RPMD rate coefficient, as compared to the QTST rate. After a long propagation (2–3 ps) and initial oscillations (up to 40 fs),  $\kappa(t)$  reaches a constant value. The oscillations are due to the choice of the dividing surface and may correspond to the  $\text{H}_2$  stretching vibration<sup>51</sup> on the ARTSP PES. A very long propagation time is required to converge the transmission coefficients as expected, since the title reaction proceeds through a complex-forming reaction mechanism.<sup>46</sup>  $\kappa(t)$  at 100 K reaches the plateau in the least amount of time than for any other temperatures. This is apparently due to its greater activity in entering and re-entering the complex forming zone, aided by a higher temperature.<sup>45</sup> For all cases,  $\kappa(t \rightarrow \infty)$  lies within the range of 0.74–0.55, which is substantially below 1, and consequently justifies the need of including this real-time recrossing correction factor in the final rate coefficient. From the values of  $\kappa(t \rightarrow \infty)$ , it is very evident that the recrossing tends to increase with increasing temperature. For example,  $\kappa$  is 0.55 at 100 K, while at 20 K, it increases to 0.74. The behavior of the recrossing factor with temperature  $T$  is similar to those observed previously for the reactions involving a  $\text{H}_2$  molecule with  $\text{C}^{47}$  and  $\text{O}^{67}$ . We know that the temperature dependence of  $\kappa(t)$  is related to the observed PMF profile. For instance, in the  $\text{O} + \text{H}_2$  reaction, we observe a tiny barrier in the PMF profile calculated over the  $1^1\text{A}'$  surface.<sup>67</sup> As a result, the temperature dependence of the recrossing factor was the same, it increases from 0.30 at 300 K to 0.54 at 50 K. In contrast, the PMF profile of the first excited state ( $1^1\text{A}''$  state) has a more sizable free energy barrier (up to  $\sim 0.16$  eV) along the reaction coordinate. The recrossing factor of this state now has opposite temperature dependence, it decreases from 0.33 at 300 K to 0.01 at 50 K.

Similar explanations can be given to the seemingly opposite behavior of  $\kappa$  with  $T$  for the  $^1A'$  and  $^1A''$  states of the C + H<sub>2</sub> insertion reaction.<sup>47</sup>

### 3.3 Thermal rate coefficient

Table 2 compares the QTST, RPMD and QCT rate coefficients for  $T = 20$ – $100$  K with previous theoretical calculations.<sup>30,37</sup> It is quite evident that both  $k_{\text{RPMD}}$  and  $k_{\text{QCT}}$  marginally increase as  $T$  increases. However, the change in the value of  $k_{\text{QTST}}$  is much more rapid, particularly when the temperature increases from 20 K to 50 K. The calculated difference in the value of the RPMD rate coefficients within the entire temperature regime is up to  $0.67 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , while that for the QTST rate coefficient is  $1.82 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . On the other hand, this difference is much smaller in  $k_{\text{QCT}}$  values ( $0.22 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Therefore,  $k_{\text{RPMD}}$  has weak but correct temperature dependence, as noted in previous studies with TIQM and SQM methods.<sup>23,36,37</sup> This is also consistent with other barrierless reactions, such as the reaction between H<sub>2</sub> and C/O/S.<sup>45,67</sup> Though the rate coefficients for these reactions are less sensitive to temperature (within  $\approx 10^{-11}$ – $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) than those of the present reaction, at 50 K and above, the rate coefficient does not change significantly. At 20 K, the  $k_{\text{RPMD}}$  is comparatively much smaller than that in other temperatures. This is a direct consequence of the smaller value of the QTST rate coefficient rather than due to large recrossings, as discussed previously.

From Table 2, it is evident that the  $k_{\text{RPMD}}$  is always greater than those obtained by QCT ( $k_{\text{QCT}}$ ), ST ( $k_{\text{ST}}$ ), TIQM ( $k_{\text{TIQM}}$ ) and SQM ( $k_{\text{SQM}}$ ) methods at all temperatures except at 20 K. They all do however follow the same temperature trend, *i.e.*, they marginally increase with temperature. However, both  $k_{\text{SQM}}$  and  $k_{\text{ST}}$  have the least dependence on  $T$ , as it changes only an amount of  $\sim 0.07$ – $0.09 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  within the entire temperature regime. Although the maximum change in the  $k_{\text{TIQM}}$  value ( $0.18 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) within the temperature range of this present study is marginally greater than for both  $k_{\text{SQM}}$  and  $k_{\text{ST}}$ , it is much smaller than for  $k_{\text{RPMD}}$ . It is interesting to note that the rate coefficients in each dynamical method start to form a plateau around 50 K. The RPMD results fall within 4–25% deviation with those obtained with QD for a particular temperature. The RPMD deviation from the SQM calculations (4–25%) is a little greater than that from the TIQM calculations (9–23%). The maximum difference ( $0.45 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) between the RPMD and the QD rate coefficient is obtained at  $T = 20$  K. A part of this discrepancy between RPMD and TIQM/SQM results may arise from the difference between the PES used in the present study (ARTSP<sup>42</sup>) and the PES used in the previous one (VLABP<sup>44</sup>).<sup>37</sup> The long-range interaction potential has been more accurately defined in the VLABP PES. Moreover, it has been reported that the RPMD may slightly overestimate the rates of barrierless reactions.<sup>45,46</sup> An additional source of discrepancy may arise from the nuclear spin statistics of the H<sub>2</sub> molecule which, as indicated above, is not considered by RPMD. Also, note that RPMD is capable of capturing only short-time quantum dynamics effects (below the thermal time  $\sim \beta\hbar$ )<sup>48</sup> but it does not include long-time effects such as interference (resonances).

Though the previous studies have shown that such resonances are expected not to affect thermally averaged rate coefficients,<sup>48</sup> it will be desirable to perform a more detailed analysis of this effect at low temperatures for the title reaction due to many narrow resonances observed in previous quantum dynamics studies.<sup>37</sup>

#### 3.3.1 Effects of asymptotic distance between the reactants.

It has been previously reported that the rate of the D<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> reaction depends to a larger extent on the asymptotic distance on the entrance channel of the reactants.<sup>23,37</sup> As noted earlier, the modified version of the ARTSP PES (VLABP PES) can correctly describe the long-range electrostatic potential by including an analytical representation of this interaction. It has been found that if the reactants are not largely separated at the asymptote, the corresponding dynamical calculation may incur errors in the final value of the rate coefficients despite using a more accurate VLABP PES.<sup>23</sup> This is particularly true at low temperatures since the long-range interaction potential becomes more important for the QD calculations at low collision energies. For example, when the asymptotic Jacobi distance in SQM and TIQM calculations is increased from  $15a_0$  to  $70a_0$  and  $30a_0$  to  $40a_0$  respectively, the thermal rate coefficient increases substantially within the temperature range of 10–100 K.<sup>23,36</sup> This increase is more pronounced at a lower temperature range, for *e.g.*, 27–145% increase for  $T \leq 50$  K compared to 15–21% increase for  $T > 75$  K. As a consequence, the rate coefficient emerges to be less dependent on temperature than that previously calculated and remains almost constant throughout the studied temperature range.<sup>37</sup> In future, it will be desirable to verify the present RPMD calculations using the VLABP PES.

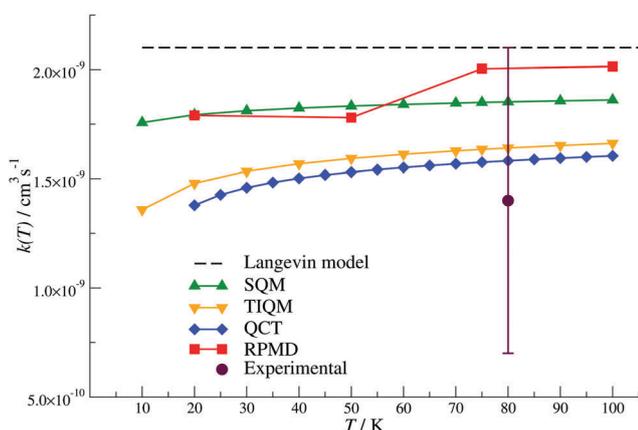
To examine the presence of a similar dependence of  $k_{\text{RPMD}}$  on the asymptotic distance between the reactants, we have performed two additional RPMD simulations with a longer  $R_\infty$  (20 Å and 30 Å) at both 20 K and 50 K. We have kept the same parameters as described in Table 1, except that the force constant  $K$  has been increased from 2.7 (T/K) eV to 6.8–20.4 (T/K) eV to sample a considerable number of distributions at long separations. Moreover, in each of these calculations, the child trajectories have been propagated for a longer period ( $t_{\text{child}} = 8$  ps). The new PMF profiles have similar characteristics to those obtained earlier as in Fig. 1(A). However, for  $R_\infty = 30$  Å, the thermodynamic barrier height can slightly increase up to a maximum of  $1.8 \times 10^{-2}$  eV. The comparison between the plateau value of the transmission coefficients,  $\kappa_{\text{plateau}}$ , and varying  $R_\infty$  at  $T = 20$  and 50 K is tabulated in Table 3. It is clear that the recrossings tend to increase with the increasing  $R_\infty$ , indicating that the complex decays back to the reactant channel more comfortably. The corresponding rate coefficients are compared in Table 3 along with the  $k_{\text{QTST}}$  values. It is evident that  $k_{\text{QTST}}$  increases with increasing  $R_\infty$ . The increase in  $k_{\text{QTST}}$  is more obvious in all cases except at  $R_\infty = 30$  Å and  $T = 20$  K. The most striking feature in the new values of  $k_{\text{RPMD}}$  is that it increases substantially at  $T = 20$  K. The percent increase in the  $k_{\text{RPMD}}$  value compared to that obtained at  $R_\infty = 12$  Å is around 34–40%. At  $T = 50$  K, the changes in the rate coefficient are comparatively smaller. However, they do show opposite behavior

**Table 3** Summary of the rate calculations for the  $D^+ + H_2$  reaction calculated by using the ARTSP PES reported by Aguado *et al.*<sup>42</sup> at temperatures ( $T$ ) 20 and 50 K:  $R_\infty$  – asymptotic distance between the reactants in Å;  $k_{QST}$  – centroid-density quantum transition state theory rate coefficient;  $\kappa_{plateau}$  – ring polymer transmission coefficient;  $k_{RPMD}$  – ring polymer molecular dynamics rate coefficient. The values of the rate coefficients are reported in  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

$T$ (K)	$R_\infty$ (Å)	$k_{QST}$	$\kappa_{plateau}$	$k_{RPMD}$
20	12	1.81	0.74	1.34
	20	3.67	0.49	1.79
	30	3.72	0.50	1.88
50	12	3.02	0.63	1.91
	20	3.86	0.46	1.78
	30	5.55	0.32	1.76

to those obtained at  $T = 20$  K, *i.e.*, it decreases with increasing  $R_\infty$ . This may be related to the fact that  $\kappa_{plateau}$  decreases more rapidly than  $k_{QST}$  increases at 50 K compared to those at 20 K. The maximum difference between RPMD and SQM methods that was obtained at 20 K has been now virtually nullified. The primary observation of this inspection is that the rate coefficient is now less dependent on temperature (see Fig. 2), a remark corroborating earlier study by González-Lezana *et al.*<sup>37</sup> Therefore, it is very important to choose the proper asymptotic distance between the reactants for the dynamical studies at low temperatures particularly when the collisional energy is small, as minor changes in this parameter can alter the rate coefficient quite significantly.

Both  $k_{RPMD}$  and  $k_{QCT}$  always have a smaller value than the rate coefficient calculated by the Langevin model ( $2.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) (see Fig. 2). On the other hand,  $k_{QST}$  is always greater than the Langevin model, except at 20 K. The Langevin model imposes



**Fig. 2** Rate coefficients  $k(T)$  (in  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) for the  $D^+ + H_2$  reaction as a function of temperature,  $T$  (in K). Dashed black line: Langevin rate coefficient; solid green line with triangles up: statistical quantum mechanical (SQM) rate coefficient;<sup>37</sup> solid orange line with triangles down: time-independent quantum method (TIQM) rate coefficient;<sup>37</sup> solid blue line with diamonds: quasi-classical trajectory (QCT) rate coefficient (this work); solid red line with squares: ring polymer molecular dynamics (RPMD) rate coefficient with  $R_\infty = 12$  Å (75 K and 100 K)/20 Å (20 K and 50 K) (this work); solid maroon circle: experimental rate coefficient determined by using a flowing afterglow apparatus.<sup>20</sup>  $R_\infty$  is the asymptotic distance between the reactants.

several restrictions, such as: it implicitly assumes that the reactants are all in their ground rotational states.<sup>34</sup> In practice, the Langevin value is never reached since the collision complex also decays back to the reactant channel.<sup>30</sup> McCarroll modified the Langevin approach by introducing a statistical mixing model using an isotropic long-range potential.<sup>34</sup> Imposing the nuclear symmetry constraints, McCarroll found that the rate coefficients of both normal and para- $H_2$  converge to  $\sim 2.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  at 10 K, which marginally increases with the temperature until 100 K. The rate coefficient of ortho- $H_2$  is rather small ( $\sim 0.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) at 10 K and can be considered to be independent of temperature.

Since there are a limited number of experimental measurements of the rate coefficients within the low temperature regime, we make a simple comparison with the FA measurements of Fehsenfeld *et al.*<sup>20</sup> At 80 K, the FA measurement reports the value of rate coefficient larger than  $0.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  and should be less than the Langevin value. Although the precise FA value is rather uncertain, one may assume that it is much smaller than both  $k_{RPMD}$  and  $k_{QCT}$  values at 75 K (see Fig. 2). The FA rate coefficients within the temperature range of 200–278 K remain constant at  $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  with error bars of  $+0.5/-0.25 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . The FA measurements are apparently also in contradiction to those obtained with an SIFT<sup>21</sup> apparatus. For example, the rate coefficients obtained by SIFT analysis tended to fall within  $(1.7-2.2) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  for the temperature range of 205 K to 295 K. Therefore, we argue that new experimental measurements are required to track the range in which rate coefficients are to be expected. This will then elucidate whether the present or previous theoretical estimates of the rate coefficients as well as the PES employed in these studies are valid and correct.

## 4 Conclusions

In this work, we have calculated the thermal rate coefficients of the  $D^+ + H_2$  reaction within the temperature range of 20–100 K by the ring polymer molecular dynamics (RPMD) and quasi-classical trajectory (QCT) methods. The calculations have been performed on the ground state ( $\tilde{X}^1A'$ ) of the system, using the analytical potential energy surface developed by Aguado *et al.*<sup>42</sup> Since the entrance channel of this reaction is virtually barrierless and the reaction evolves through the formation of a long-lived intermediate complex,<sup>34</sup> it poses an interesting dynamical problem, as such an active recrossing in dynamical simulations is expected. The RPMD method, which automatically includes the recrossing effects, shows the importance of recognizing this factor in the rate coefficient evaluation as it notably changes its final value. Both RPMD and QCT rate coefficients are in good agreement with earlier TIQM and SQM studies.<sup>37</sup> They fall within the range of  $1.34-2.01 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  and exhibit very low temperature dependence which slightly decreases when the temperature decreases.

In addition, we find that the parameter which is responsible for the asymptotic distance between the reactants ( $R_\infty$ ) in the RPMD computational procedure has a huge influence on the

resulting value of the rate coefficient, particularly at very low temperatures (20–50 K). For instance, at 20 K, there is a 40% increase in the rate coefficient value when the asymptotic distance has been increased from 12 Å to 30 Å. As a result, the reaction rate becomes almost invariant under the change in temperature within the studied regime. Therefore, this parameter must be correctly defined for the dynamical studies of the ion–molecule reactions at low temperatures, as they tend to have a deep potential well. This is due to the significant contribution of the long-range interaction part of the underlying PES at low temperatures, which is not frequently encountered in the ambient-temperature regime of chemical reactivity.

In conclusion, in the present study, we have corroborated the efficient and rigorous nature of the RPMD method for determining low temperature thermal rate coefficients for chemical reactions of astrochemical importance. We also hope that this work will stimulate future experimental measurements of the rate coefficients for the title reaction at low temperatures due to the fact that there is a lack of experimental data below 100 K.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

Y. V. S. and S. B. thank the European Regional Development Fund and the Republic of Cyprus for support through the Research Promotion Foundation (Project Cy-Tera NEA ΥΠΟ-ΔΟΜΗ/ΣΤΡΑΤΗΓ/0308/31) (Cy-Tera Project number: pro17b106s2). They also acknowledge the support of the COST Action CM1401/STSM:40478 (Our Astro-Chemical History). The calculations have been performed at the CyI (Cy-Tera) Supercomputer Center and also with the support of the High Performance Computing Platform MESO@LR, financed by the Occitanie/Pyrénées-Méditerranée Region, Montpellier Mediterranean Metropole and the University of Montpellier. This work was supported by the Programme National “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES.

## References

- 1 A. Dalgarno and E. L. Wright, *Astrophys. J., Lett.*, 1972, **174**, 49.
- 2 D. R. Flower and G. Pineau des Forêts, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2001, **323**, 672–676.
- 3 S. Lepp, P. C. Stancil and A. Dalgarno, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 2002, **35**, R57.
- 4 I. D. McGreer and G. L. Bryan, *Astrophys. J.*, 2008, **685**, 8.
- 5 H. Abgrall, E. Roueff and Y. Viala, *Astron. Astrophys., Suppl. Ser.*, 1982, **50**, 505–522.
- 6 D. R. Flower, J. Le Bourlot, G. Pineau des Forêts and E. Roueff, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2000, **314**, 753–758.
- 7 D. Puy, G. Alecian, J. Le Bourlot, J. Léorat and G. Pineau des Forêts, *Astron. Astrophys.*, 1993, **267**, 337–346.
- 8 D. Galli and F. Palla, *Astron. Astrophys.*, 1998, **335**, 403–420.
- 9 S. C. O. Glover and T. Abel, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2008, **388**, 1627–1651.
- 10 D. R. Flower, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2000, **318**, 875–878.
- 11 H. Uehara and S.-I. Inutsuka, *Astrophys. J.*, 2000, **531**, L91.
- 12 A. Dalgarno, J. Black and J. Weisheit, *Astrophys. Lett.*, 1973, **14**, 77.
- 13 W. Watson, *Astrophys. J.*, 1973, **182**, L73–L76.
- 14 A. Lipshtat, O. Biham and E. Herbst, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2004, **348**, 1055–1064.
- 15 T. P. Snow, T. L. Ross, J. D. Destree, M. M. Drosback, A. G. Jensen, B. L. Rachford, P. Sonnentrucker and R. Ferlet, *Astrophys. J.*, 2008, **688**, 1124.
- 16 D. Gerlich, *Inhomogeneous RF Fields: A Versatile Tool for the Study of Processes with Slow Ions*, John Wiley & Sons, Inc., 1992, pp. 1–176.
- 17 P. C. Stancil and A. Dalgarno, *Astrophys. J.*, 1997, **490**, 76.
- 18 M. Larsson, S. Lepp, A. Dalgarno, C. Strömholm, G. Sundstrom, V. Zengin, H. Danared, A. Källberg, M. af Ugglas and S. Datz, *Astron. Astrophys.*, 1996, **309**, L1–L3.
- 19 Z. Karpas, V. Anicich and W. T. Huntress Jr., *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 2877–2881.
- 20 F. C. Fehsenfeld, D. L. Albritton, Y. A. Bush, P. G. Fournier, T. R. Govers and J. Fournier, *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, 2150–2155.
- 21 M. J. Henchman, N. G. Adams and D. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 1201–1206.
- 22 S. Cazaux and M. Spaans, *Astron. Astrophys.*, 2009, **496**, 365–374.
- 23 P. Honvault and Y. Scribano, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 9778–9784.
- 24 H. Villinger, M. J. Henchman and W. Lindinger, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1590–1591.
- 25 D. Smith, N. G. Adams and E. Alge, *Astrophys. J.*, 1982, **263**, 123–129.
- 26 D. Gerlich, *SASP '82. Symposium on Atomic and Surface Physics*, Innsbruck, Austria, 1982, pp. 304–309.
- 27 N. Marković and G. D. Billing, *Chem. Phys.*, 1995, **191**, 247–260.
- 28 T. Takayanagi, Y. Kurosaki and A. Ichihara, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 2615–2622.
- 29 H. Kamisaka, W. Bian, K. Nobusada and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 654–665.
- 30 D. Gerlich and S. Schlemmer, *Planet. Space Sci.*, 2002, **50**, 1287–1297.
- 31 T. González-Lezana, A. Aguado, M. Paniagua and O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 194309.
- 32 T.-S. Chu, A. J. Varandas and K.-L. Han, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **471**, 222–228.
- 33 P. G. Jambrina, J. M. Alvaríño, F. J. Aoiz, V. J. Herrero and V. Sáez-Rábanos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12591–12603.
- 34 R. McCarroll, *Phys. Scr.*, 2011, **84**, 028106.
- 35 P. G. Jambrina, J. M. Alvaríño, D. Gerlich, M. Hankel, V. J. Herrero, V. Sáez-Rábanos and F. J. Aoiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 3346–3359.

- 36 T. González-Lezana, P. Honvault and Y. Scribano, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 054301.
- 37 T. González-Lezana, Y. Scribano and P. Honvault, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 6416–6424.
- 38 M. Lara, P. G. Jambrina, J.-M. Launay and F. J. Aoiz, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2015, **91**, 030701.
- 39 M. Lara, P. G. Jambrina, F. J. Aoiz and J.-M. Launay, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 204305.
- 40 T. Sahoo, S. Ghosh, S. Adhikari, R. Sharma and A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 024304.
- 41 D. Skouteris, J. Castillo and D. Manolopoulos, *Comput. Phys. Commun.*, 2000, **133**, 128–135.
- 42 A. Aguado, O. Roncero, C. Tablero, C. Sanz and M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 1240–1254.
- 43 J. Launay and M. L. Dourneuf, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **169**, 473–481.
- 44 L. Velilla, B. Lepetit, A. Aguado, J. A. Beswick and M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 084307.
- 45 Y. V. Suleimanov, W. J. Kong, H. Guo and W. H. Green, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 244103.
- 46 Y. Li, Y. V. Suleimanov and H. Guo, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 700–705.
- 47 K. M. Hickson, J.-C. Loison, H. Guo and Y. V. Suleimanov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 4194–4199.
- 48 Y. V. Suleimanov, F. J. Aoiz and H. Guo, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 8488–8502.
- 49 I. R. Craig and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 3368–3373.
- 50 S. Habershon, D. E. Manolopoulos, T. E. Markland and T. F. Miller III, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2013, **64**, 387–413.
- 51 R. Collepardo-Guevara, Y. V. Suleimanov and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 174713.
- 52 Y. V. Suleimanov, R. Collepardo-Guevara and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 044131.
- 53 R. Pérez de Tudela, F. J. Aoiz, Y. V. Suleimanov and D. E. Manolopoulos, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 493–497.
- 54 Y. Li, Y. V. Suleimanov, J. Li, W. H. Green and H. Guo, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 094307.
- 55 J. W. Allen, W. H. Green, Y. Li, H. Guo and Y. V. Suleimanov, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 221103.
- 56 Y. Li, Y. V. Suleimanov, M. Yang, W. H. Green and H. Guo, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 48–52.
- 57 Y. V. Suleimanov, R. P. de Tudela, P. G. Jambrina, J. F. Castillo, V. Sáez-Rábanos, D. E. Manolopoulos and F. J. Aoiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 3655–3665.
- 58 R. Pérez de Tudela, Y. V. Suleimanov, J. O. Richardson, V. Sáez Rábanos, W. H. Green and F. J. Aoiz, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 4219–4224.
- 59 R. P. de Tudela, Y. V. Suleimanov, M. Menéndez, J. F. Castillo and F. J. Aoiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 2920–2927.
- 60 J. Espinosa-Garcia, A. Fernandez-Ramos, Y. V. Suleimanov and J. C. Corchado, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 554–560.
- 61 E. Gonzalez-Lavado, J. C. Corchado, Y. V. Suleimanov, W. H. Green and J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 3243–3252.
- 62 Y. Li, Y. V. Suleimanov, W. H. Green and H. Guo, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 1989–1996.
- 63 T. J. H. Hele and Y. V. Suleimanov, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 074107.
- 64 D. J. Arseneau, D. G. Fleming, Y. Li, J. Li, Y. V. Suleimanov and H. Guo, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 1641–1648.
- 65 Y. V. Suleimanov and J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 1418–1428.
- 66 S. Rampino and Y. V. Suleimanov, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 9887–9893.
- 67 K. M. Hickson and Y. V. Suleimanov, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 1916–1923.
- 68 J. Espinosa-Garcia, C. Rangel and Y. V. Suleimanov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 19341–19351.
- 69 J. F. Castillo and Y. V. Suleimanov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 29170–29176.
- 70 K. M. Hickson and Y. V. Suleimanov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 480–486.
- 71 Y. V. Suleimanov, A. Aguado, S. Gómez-Carrasco and O. Roncero, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 2133–2137.
- 72 S. S. Kumar, F. Grussie, Y. V. Suleimanov, H. Guo and H. Kreckel, *Sci. Adv.*, 2018, **4**, EAAR3417.
- 73 R. Röhse, W. Kutzelnigg, R. Jaquet and W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 2231–2243.
- 74 D. Bossion, Y. Scribano, F. Lique and G. Parlant, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2018, **480**, 3718–3724.
- 75 C. Marston and G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 3571–3576.
- 76 D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, in *Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist*, ed. R. B. Bernstein, Plenum, New York, 1979, ch. 16.
- 77 L. Bonnet and J.-C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **397**, 106–109.
- 78 A. Varandas, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **439**, 386–392.
- 79 L. Bonnet and J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 164108.
- 80 Y. Guo, D. L. Thompson and T. D. Sewell, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 576–582.
- 81 D. Chandler and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 4078–4095.
- 82 R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1957, **12**, 570–586.
- 83 T. J. H. Hele, M. J. Willatt, A. Muolo and S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 134103.
- 84 T. J. H. Hele, M. J. Willatt, A. Muolo and S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 191101.
- 85 T. Matsubara, *Prog. Theor. Phys.*, 1955, **14**, 351–378.
- 86 T. J. H. Hele and S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 084108.
- 87 I. R. Craig and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 034102.
- 88 N. Boekelheide, R. Salomón-Ferrer and T. F. Miller III, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2011, **108**, 16159–16163.
- 89 I. R. Craig and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 084106.
- 90 Y. Suleimanov, J. Allen and W. Green, *Comput. Phys. Commun.*, 2013, **184**, 833–840.

- 91 C. H. Bennett, in *Molecular Dynamics and Transition State Theory: The Simulation of Infrequent Events*, ed. R. Christofferson, ACS Symposium Series, Washington, DC, 1978, ch. 4, vol. 46, pp. 63–97.
- 92 D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 2959–2970.
- 93 M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 563–566.
- 94 M. J. Gillan, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1987, **20**, 3621.
- 95 G. A. Voth, D. Chandler and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 7749–7760.
- 96 J. Kästner and W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 144104.
- 97 J. Kästner and W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 234106.
- 98 H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 2384–2393.

# State-to-state quasi-classical trajectory study of the D + H<sub>2</sub> collision for high temperature astrophysical applications

Cite as: J. Chem. Phys. **150**, 084301 (2019); doi: 10.1063/1.5082158

Submitted: 19 November 2018 • Accepted: 14 January 2019 •

Published Online: 22 February 2019



View Online



Export Citation



CrossMark

Duncan Bossion,<sup>1</sup>  Yann Scribano,<sup>1,a)</sup>  and Gérard Parlant<sup>2</sup>

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup>Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, Université de Montpellier, UMR-CNRS 5299, 34095 Montpellier Cedex, France

<sup>2</sup>Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier, UMR-CNRS 5253, 34095 Montpellier, France

<sup>a)</sup>Electronic mail: [yohann.scribano@umontpellier.fr](mailto:yohann.scribano@umontpellier.fr)

## ABSTRACT

We report state-to-state quasi-classical trajectory rate constants for the D + H<sub>2</sub> reactive collision, using the accurate H<sub>3</sub> global potential energy surface of Mielke *et al.* [J. Chem. Phys. **116**, 4142 (2002)]. High relative collision energies (up to ≈56 000 K) and high rovibrational levels of H<sub>2</sub> (up to ≈50 000 K), relevant to various astrophysical media, are considered. The HD product molecule is formed in highly excited rovibrational states, over a wide collision energy range. The collision-induced dissociation channel (often overlooked in fully quantum reaction dynamics calculations) is found to be significantly populated, even at collision energies as low as 1500 K.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5082158>

## I. INTRODUCTION

Due to its relative abundance, H<sub>2</sub> is considered a critical species in the early stage of the Universe. The hydrogen molecule plays an important role in the cooling of the primordial gas<sup>1</sup> (down to a few hundred kelvins) and can influence the fragmentation of proto-clouds, leading to the first stellar structure, right after the recombination era.<sup>2–4</sup> Yet, H<sub>2</sub> may be a less efficient cooling species than its deuterated analog HD (which can cool down the primordial gas<sup>5</sup> below 100 K) since the rotational energy interval is larger for H<sub>2</sub> than for HD. Moreover, regarding the respective cooling capacity of H<sub>2</sub> and HD, the non-zero permanent electric dipole moment of HD ( $\mu \approx 8.3 \times 10^{-4}$  D) favors the latter, as verified in the quantum calculations of Flower *et al.*<sup>6</sup> Thus, HD may well play an important role in the cooling process of the early Universe, although in this regard the low cosmological fractional abundance<sup>7</sup> of HD relative to H<sub>2</sub> (D/H ≈ 10<sup>-5</sup>) should also be taken into account. Furthermore, the reactivity of rovibrationally excited H<sub>2</sub> with the deuterium atom is also of interest for photons dominated regions (PDRs) illuminated by a

strong radiation field,<sup>8</sup> which can promote molecules to high rovibrational energy levels. The determination of the kinetic rate constants for the formation/destruction of the HD molecule (in a wide range of rovibrational states) thus appears as an important step in building any astrochemical kinetic model.

At high temperatures, the neutral reaction



characterized by an activation barrier energy of about 5000 K, becomes the dominant process that forms the HD molecule. Reaction (1) has been the object of several theoretical and experimental studies.<sup>9–13</sup> Thermal rate constants were measured experimentally by Mielke *et al.*<sup>13</sup> for temperatures lower than 2000 K. In the same paper, the authors also reported an accurate quantum dynamical study, which validates the accuracy of the potential energy surface (PES) of Mielke *et al.*,<sup>14</sup> computed at the full configuration interaction level. Other dynamical simulations<sup>9–12</sup> have been performed on previously computed PESs, using multi-configuration time-dependent

Hartree (MCTDH) as well as quasi-classical trajectory (QCT) methods. These calculations were however limited to relatively low rovibrational states of the H<sub>2</sub> reactant molecule and were not resolved into HD rovibrational levels.

Clearly, more data on state-to-state<sup>15</sup> kinetic rate constants for the formation of HD, over a wide temperature range, would be of use to current astrochemical models.<sup>16,17</sup> In a recent time-independent quantum method (TIQM) study of the D + H<sub>2</sub> collision, Cheikh Sid Ely *et al.*<sup>18</sup> showed that the formation of HD [reaction (1)] is less efficient than the inelastic scattering of H<sub>2</sub> by D,<sup>19</sup> which is the dominant process for temperatures lower than 1500 K. The proper evaluation of the importance of HD in the cooling of the primordial gas requires the knowledge of state-to-state rate constants for much higher temperatures (at least up to 6000 K), where TIQM simulations are not tractable, due to the very large number of channels that would have to be included in such a calculation.

At sufficiently high temperature, the D + H<sub>2</sub> encounter may result in dissociation of H<sub>2</sub> into atomic species



This collision-induced dissociation (CID) process can indirectly affect the formation of the HD molecule, as well as the inelastic scattering of H<sub>2</sub> by the D atom. CID results in three independent particles, leading to difficulties in the formulation of CID in traditional quantum scattering theory.<sup>20</sup> For that reason, CID is often ignored in quantum calculations, whereas it is *de facto* included in the QCT approach.

In this communication, we investigate

1. the effect of the initial rovibrational excitation of H<sub>2</sub> on the formation of HD [reaction (1)] over a wide relative collision energy domain (up to  $\approx 15\,000$  K), which has not been explored in previous quantum or classical reaction dynamics studies, and
2. the importance of the CID process [reaction (2)] relative to the inelastic and reactive products of the D + H<sub>2</sub> collision.

Additionally, we use the MCTDH quantum method<sup>21</sup> to compute a set of rate constant reference values for comparison with our QCT results at low collision energy.

## II. THEORY

Standard methods for performing quasi-classical trajectory calculations have been reviewed by Truhlar and Muckerman.<sup>22</sup> Here we simply give a short overview of our implementation of the QCT method (see Ref. 23 for more details).

Regarding the trajectory propagation, the twelve coupled Hamilton equations of motion in Jacobi coordinates are integrated by means of a standard Runge–Kutta solver with adaptive time-step size.<sup>24</sup> Space derivatives needed to determine the internuclear forces are computed numerically by means of a finite difference formula of order three. The local truncation error on the coordinates and momenta is monitored to achieve a relative precision better than  $10^{-6}$  in the conservation of the total energy and the total angular momentum.

Preliminary to the trajectory propagation, we need to compute the quantum bound vibrational states of the H<sub>2</sub> target molecule (whose vibrational and rotational quantum numbers will hereafter be denoted by  $v$  and  $j$ , respectively). To this aim, we use the Fourier grid Hamiltonian (FGH) method of Marston and Balint-Kurti.<sup>25</sup> Note that this procedure has to be repeated for each rotational state  $j$  of H<sub>2</sub> since the *effective* potential interaction of H<sub>2</sub>,  $V_{\text{eff}}(r)$ , includes a centrifugal term due to the rotational motion of the molecule

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + j(j+1)\hbar^2/2mr^2, \quad (3)$$

where  $r$  is the H–H internuclear distance,  $V(r)$  is the potential energy curve of H<sub>2</sub>, and  $m$  is its reduced mass. The vibrational states of the HD molecule are computed in a similar way.

In the trajectory calculation, the initial rovibrational energy  $\epsilon_{vj}$  obtained from the FGH calculation, as well as the initial collision energy, is fixed. All other collision parameters are selected at random according to their probability distributions<sup>22</sup> (Monte Carlo sampling). In particular, the impact parameter  $b$  is ascribed by the usual  $b^2$  distribution between zero and  $b_{\text{max}}$ , a maximum value sufficiently large so that no reaction takes place beyond it. Incidentally,  $b_{\text{max}}$  was found to be strongly dependent on the collision energy  $E_c$  so that its variation had to be determined prior to conducting the full QCT calculation. In order to do this, a function  $b_{\text{max}}^{vj}(E_c)$  [for each initial couple  $(v, j)$ ] was derived by interpolating through an ensemble of points previously obtained from a restricted number of trajectories.

Each individual trajectory is propagated in time until any two of the three internuclear distances become larger than a “collision shell” distance of  $25 a_0$ . The remaining diatomic fragment with the smallest internuclear separation may be a stable molecule (resulting from an inelastic or reactive collision), a quasibound molecule (trapped behind its centrifugal barrier), or an unbound molecule still evolving toward dissociation; analysis of this fragment’s internal energy and angular momentum allows a definitive assignment. In the present calculations, quasibound molecules are counted as pertaining to the three-body dissociation channel, a reasonable assumption in low-to-moderate density media, where a stabilizing collision with a third body is very unlikely.

Once a trajectory meets the end-of-trajectory criterion that corresponds to a bound diatomic fragment, its *continuous* “pseudo” quantum numbers (which will be marked with a tilde sign) can be derived from the trajectory’s final positions and momenta. The rotational quantum number  $\tilde{j}$  is taken as the root of the equation

$$J_{\text{diat}}^2 = \hbar^2 \tilde{j}(\tilde{j} + 1), \quad (4)$$

where  $J_{\text{diat}}$  is the classical rotational angular momentum of the diatomic product. The vibrational quantum number  $\tilde{v}$  is obtained through the semiclassical Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) quantization condition.<sup>22</sup> The above continuous pseudo-quantum numbers  $(\tilde{v}, \tilde{j})$  are then rounded to the nearest integers through a “binning” procedure<sup>22</sup> (histogram method), and the corresponding trajectory is attributed

to the bin labeled by the couple of *discrete* quantum numbers  $(v', j')$ . Similarly, trajectories that meet the three-body dissociation criterion are collected in a dedicated bin.

Eventually, after being analyzed as described above, all trajectories are accumulated in histograms. The state-to-state cross section for the formation of the final diatomic product in state  $(v', j')$  is simply given by

$$\sigma_{v'j' \leftarrow vj}(E_c) = \pi \left[ b_{\max}^{vj}(E_c) \right]^2 \frac{N_r^{v'j'}(E_c)}{N_{\text{tot}}^{vj}(E_c)}, \quad (5)$$

where  $E_c$  is the initial relative collision energy,  $N_{\text{tot}}^{vj}(E_c)$  is the total number of trajectories started in the rovibrational state  $H_2(v, j)$ , and  $N_r^{v'j'}(E_c)$  is the trajectory count in the histogram bin labeled  $(v', j')$  for the product of interest,  $H_2$  or HD; for the latter, both (classically) distinguishable HD fragments must be taken into account. Likewise, for trajectories that lead to three-body dissociation, one can define a CID cross section  $\sigma_{\text{diss} \leftarrow vj}(E_c)$ , where the trajectory count in the “dissociation” bin includes all accessible energies of the three separated atoms.

Assuming a Maxwellian distribution of relative collision energies at temperature  $T$ , the state-to-state rate constant (for the formation of the final diatomic product) is given by<sup>26</sup>

$$k_{v'j' \leftarrow vj}(T) = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^\infty \sigma_{v'j' \leftarrow vj}(E_c) E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c, \quad (6)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $\mu$  is the reduced mass relative to the D- $H_2$  system.

The state-selected rate constant for the initial state  $(v, j)$  of  $H_2$  is obtained through a summation over all energetically accessible product states (for reactive or inelastic channels), namely,

$$k_{vj}^{(b)}(T) = \sum_{v'j'} k_{v'j' \leftarrow vj}(T), \quad (7)$$

where the superscript  $b$  specifies the *bound diatomic product*, and we also get a similar state-selected rate constant  $k_{vj}^{(d)}(T)$  for the CID, related to the cross section  $\sigma_{\text{diss} \leftarrow vj}(E_c)$  through an equation similar to Eq. (6).

Finally, the overall thermal rate constant is derived by averaging over an assumed Boltzmann distribution of initial rovibrational levels of  $H_2$ . We have

$$k(T) = \frac{\sum_{vj} w_j (2j+1) e^{-\epsilon_{vj}/k_B T} k_{vj}^{(\gamma)}(T)}{\sum_{vj} w_j (2j+1) e^{-\epsilon_{vj}/k_B T}}, \quad (8)$$

where  $\gamma \equiv b$  or  $d$  and  $w_j$  is a degeneracy weight, equal to 1 or 3 for *para*- or *ortho*- $H_2$ , respectively, and where the denominator is the partition function of  $H_2$ .

In Sec. III, state-specific rate constants will be plotted as a function of the “translational” temperature, so denominated to emphasize the fact that, in Eqs. (6) and (7), only the D- $H_2$  relative motion is thermalized.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Numerical details

All calculations presented in this paper use the accurate  $H_3$  global PES of Mielke *et al.*<sup>14</sup> The evaluation of the QCT state-to-state rate constant [Eq. (6)] (or its quantum counterpart expression in MCTDH) involves an integration over the relative collision energy interval  $E_c = [0, \infty]$ . In practice, the quadrature is carried out numerically over the interval  $E_c(K) = [10, 56\,000]$  so that the integrand in Eq. (6) is efficiently quenched by the  $\exp(-E_c/k_B T)$  term at the upper bound of the interval. The state-selected rate constants are simply obtained by summing the previously computed state-to-state rate constants [Eq. (7)].

Batches of 70 000–110 000 trajectories were propagated for 59 distinct relative collision energies  $E_c$  between 10 K and 56 000 K, for each initial rovibrational state  $(v, j)$  of  $H_2$ . A total of 260 initial rovibrational states have been examined, spanning  $H_2$  internal energies up to  $\approx 50\,000$  K, with the highest rovibrational levels  $(v, j)$  being (0,30), (1,29), (2,26), (3,25), (4,24), (5,22), (6,20), (7,18), (8,16), (9,14), (10,11), (11,8), (12,4). This represents, with the 398 final rovibrational states of HD, a total of 103 468 computed state-to-state rate constant values for each translational temperature. A comprehensive list of the computed results is provided as the [supplementary material](#).

The uncertainty on QCT state-to-state cross sections due to Monte Carlo sampling of initial conditions with a finite number of trajectories is, typically, less than 3% for the most populated states and about 10% for the least populated states.

#### B. Quantum reference calculations

Prior to computing the QCT rate constants presented in this paper, in order to assess the accuracy of our QCT calculations, we used the Heidelberg MCTDH package<sup>21</sup> to establish a set of reference values for the reaction  $D + H_2(0, 0) \rightarrow HD + H$  over a limited collision energy range, i.e., below 23 200 K. The MCTDH convergence is obtained with 6080–8960 configurations. The relative collision distance  $R$  and the target internuclear distance  $r$  are allocated 20 and 16 single-particle functions (spf's), respectively, while the angle  $\theta = (\vec{R}, \vec{r})$  and  $K$ , the projection of the total angular momentum  $J$  on the body-fixed frame, are contracted together, using 19–28 spf's, depending on the value of the total angular momentum. To ensure convergence of the cross section [Eq. (9)], the maximum value of the total angular momentum is  $J_{\max} = 30$  for collisional energies less than 11 600 K and  $J_{\max} = 40$  for collisional energies up to 23 200 K. The angular momentum projection satisfies the equation  $-K_{\max} \leq K \leq +K_{\max}$  with  $K_{\max} = J$  for  $J \leq 10$ , and  $K_{\max} < J$  for higher values of  $J$ , reaching a maximum value of 25 for  $J = 40$ .

The state-specific quantum cross section is given by

$$\sigma_{vj}(E_c) = \sum_{m=-j}^j \sum_{J=|m|}^{J_{\max}} \frac{\pi}{2} \frac{2J+1}{2j+1} P_{J|m|}^j(E_c), \quad (9)$$

where  $m$  is the quantum number relative to the projection of the rotational angular momentum of the target diatom on its axis and  $\kappa_{vj}$  is the wavevector relative to the initial diatom eigenstate  $(v, j)$ . The reaction probability  $P_{j|mv}^l(E_c)$  is extracted from the final MCTDH wavepacket, following the procedure of Sukiasyan and Meyer.<sup>11</sup> The state-specific quantum rate constant is obtained as the integral of Eq. (9) over the collision energy  $E_c$ ; the resulting expression, similar to Eq. (6), is integrated numerically, as explained in Sec. III A.

In Fig. 1, both the quantum and classical rate constants increase rapidly with the translational temperature, as expected for an abstraction reaction with a significant energy barrier. The classical rate constant, obtained with 70 000 trajectories per collision energy, appears to be systematically smaller than, but quite close to, the exact quantum rate constant, over the whole temperature range. At low temperatures, the deviation of the QCT rate constant relative to MCTDH is fairly small, e.g., about a factor of two at 600 K. The discrepancy may be attributed, at least in part, to the absence of the tunneling effect in the classical calculations.<sup>27</sup> (The lack of zero-point energy constraint in QCT, which normally leads to overestimate the classical rate constant,<sup>27</sup> does not seem to quite counterbalance the lack of tunneling.) Looking at higher temperatures, the two curves get progressively closer to each other, to reach a relative difference of less than 10%. It may be noted that the rate of the CID process, not included in the MCTDH code, is too small (see Sec. III D) over the temperature range considered in Fig. 1 to affect the present quantum/classical comparison.

The agreement between the QCT and MCTDH rate constants for the reaction of D with  $H_2(0, 0)$  at low temperatures is already quite satisfactory and can only improve at higher temperatures and for higher initial rovibrational states of the  $H_2$  target.

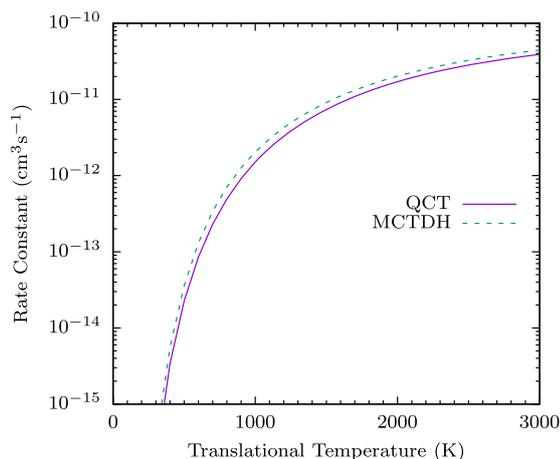


FIG. 1. Rate constant for the reaction  $D + H_2(0, 0) \rightarrow HD + H$  as a function of the translational temperature: comparison of the QCT result (solid line) with the MCTDH quantum reference calculation (dashed line).

### C. Rovibrational state-to-state reaction rate constants

Typical results are depicted in Fig. 2 where quasi-classical trajectory state-to-state rate constants for the reaction  $D + H_2(0, 0) \rightarrow HD(v', j') + H$  are shown. The product state  $HD(0, 3)$  is the most populated over the low-to-moderate temperature domain, with a relatively high rate constant, reaching a plateau at  $\approx 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  around 5000 K. We have verified that all curves shown in Fig. 2 on a 0–5000 K temperature scale continue to flatten out as far as 15 000 K. The large rate constant of the  $HD(0, 3)$  product state may be correlated (using an energy resonance argument) with the small endoergicity ( $\epsilon_{v'j'} - \epsilon_{vj} = 350 \text{ K}$ ) for its formation from  $H_2(0, 0)$ . However, in Fig. 2, increasing reaction endoergities [ $+350, +4811, +6240, +10\,073$  (in kelvins), for the formation of  $HD(v', j')$  with, respectively,  $(v', j') = (0, 3), (1, 0), (0, 10), (1, 9)$ ] do not precisely correspond to decreasing rate constants. In particular, at 5000 K, the rate constant of  $HD(1, 9)$  is about four times that of  $HD(1, 0)$ , although the endoergicity of the former is roughly 1.6 times larger than that of the latter. A similar effect is observed for the  $HD(0, 10)$  rate constant which crosses the  $HD(0, 3)$  rate constant near 5000 K, while the corresponding endoergicity ratio is close to 18. To conclude this paragraph, as already observed by Cheikh Sid Ely *et al.*,<sup>18</sup> the HD product is preferably formed with high rotational excitation, while vibrational excitation is much less likely.

In Fig. 3, the reaction  $D + H_2(v, j)$  starts with substantial rovibrational excitation in the  $H_2$  reactant, i.e.,  $v = 6, j = 7$ . Globally, the resulting HD rovibrational states exhibit rate constants almost an order of magnitude larger than for the HD states produced from the  $H_2(0, 0)$  reactant (Fig. 2). Except at very low temperatures, increasing ergicities [ $-13\,012, -2683, +4249$  (in kelvins), for the formation of  $HD(v', j')$  with, respectively,  $(v', j') = (4, 6), (4, 16), (4, 21)$ ] do not correspond to decreasing rate constants. In fact, the situation is quite the opposite, with the endoergic product state  $[(v', j') = (4, 21)]$

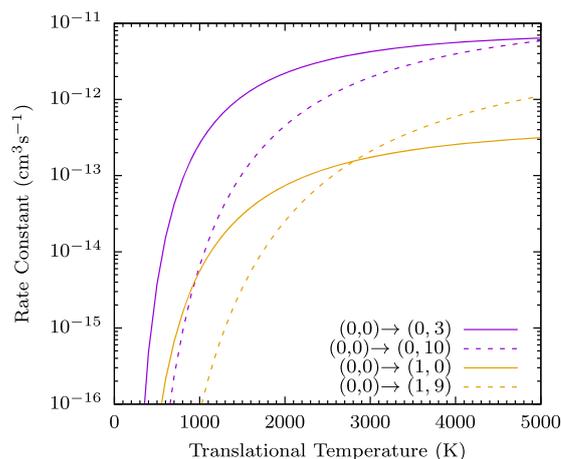


FIG. 2. QCT state-to-state rate constant for the reaction  $D + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow HD(v', j') + H$  as a function of the translational temperature. The initial and final quantum numbers are indicated in the legend.

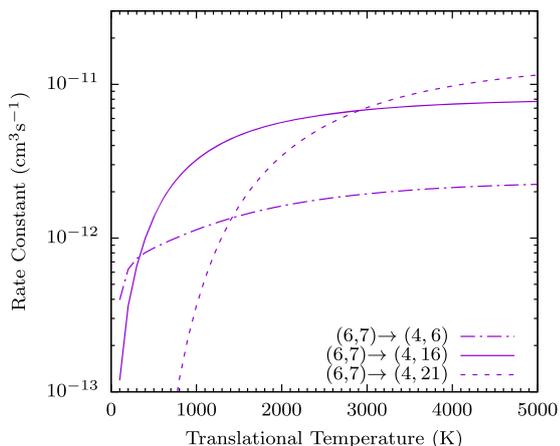


FIG. 3. As in Fig. 2, with the initial quantum numbers ( $v = 6, j = 7$ ).

showing the largest rate constant, slightly above  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  at 5000 K. Thus, the HD product appears to be formed preferentially with high rotational excitation, despite unfavorable ergicity conditions.

To go beyond the above discussion of individual state-to-state rate constants, in Fig. 4, we show a scatter plot of a large number of state-to-state rate constant values (3380 randomly selected values of the 103 468 actually computed), for three translational temperatures, i.e.,  $T = 500, 5000$ , and  $10\,000 \text{ K}$ . The three ensembles of points, distributed over the energy difference between the product and reactant rovibrational

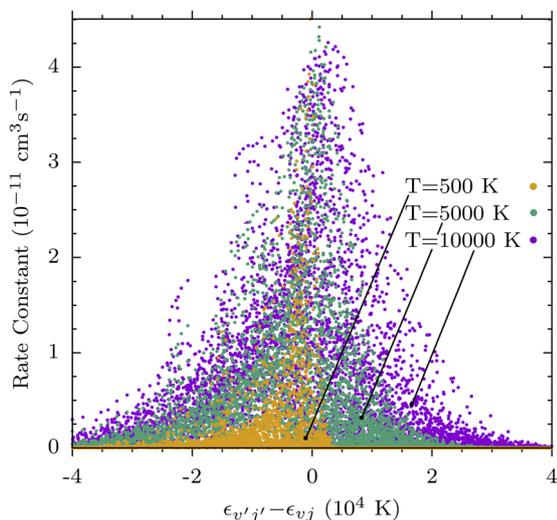


FIG. 4. QCT rate constant scatter plot for the reaction  $\text{D} + \text{H}_2(v, j) \rightarrow \text{HD}(v', j') + \text{H}$ , for three translational temperatures. The horizontal axis represents the energy difference between the product and reactant rovibrational levels. The rate constants for 5000 K and 10 000 K have been multiplied by 2.0 and 2.6, respectively. For clarity, only 3380 (randomly selected) points of the 103 468 actually computed are shown.

states, are centered at energy resonance and expand over large (negative and positive) energy differences—the larger the temperature, the wider the expansion—except for the distribution at 500 K which shows a sharp falloff around +4000 K. The shape of the distributions can be rationalized by looking at the reaction function<sup>26</sup>  $\sigma_{v'j' \leftarrow vj}(E_c) E_c \exp(-E_c/k_B T)$  in the expression of the state-to-state rate constant [Eq. (6)], where a lower (higher) temperature gives rise to a steeper (softer) exponential factor, which in turn favors lower (higher) values of the collision energy  $E_c$  in the integral of Eq. (6). As a consequence, by making larger collision energies available to the system, higher temperatures allow for more off-resonance reactions, while the reverse is true for lower temperatures, as seen in Fig. 4. Moreover, at sufficiently low temperatures, a cross section energy threshold may come into play, translating into an abrupt slope in the reaction rate, as exemplified in Fig. 4 for  $T = 500 \text{ K}$ . To summarize this paragraph, in the reaction  $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ , quasi-resonant rovibrational state-to-state rates are favored at low translational temperatures, while off-resonance reactions become more important as temperature is raised.

#### D. Collision-induced dissociation

In Fig. 5, we use QCTs to investigate the relative importance of inelastic, reactive, and CID processes in the collision of a deuterium atom with a thermalized  $\text{H}_2$  molecule. At low temperatures, the inelastic process is much faster than the reactive one, while at higher temperatures both rates tend to level off and reach practically the same value at 15 000 K. CID is orders of magnitude slower than the inelastic and reactive processes at low to moderate temperatures. However, at 15 000 K, the CID rate constant reaches  $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ —which is about 20% of the inelastic and reactive rate constants at that temperature—and keeps increasing with temperature.

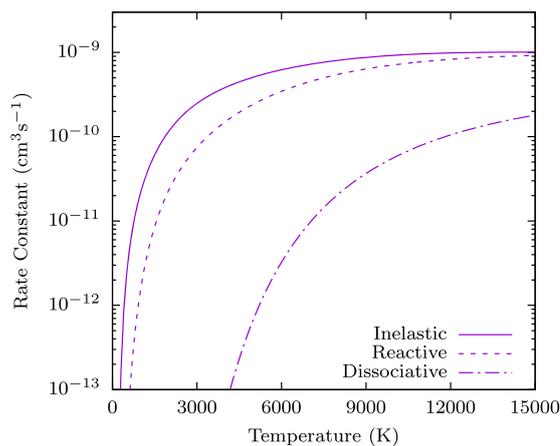
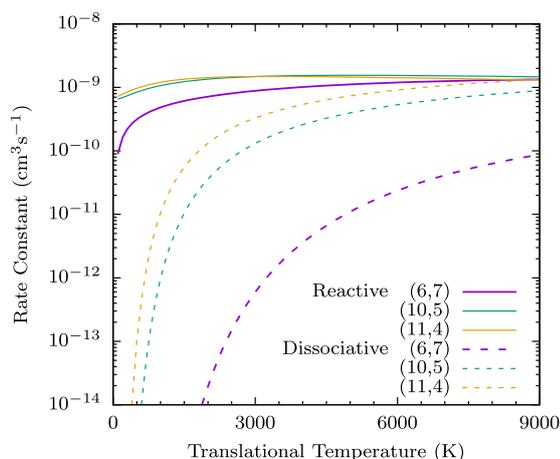


FIG. 5. QCT rate constants for the collision of a D atom with a thermalized  $\text{H}_2$  molecule as a function of the temperature. The three possible outcomes of the collision, i.e., inelastic scattering (continuous line), reactive scattering (dashed line), and CID (dotted-dashed line) are represented.



**FIG. 6.** QCT state-selected rate constants for the reactive collision  $D + H_2(v, j)$  as a function of the translational temperature. The initial quantum numbers  $(v, j)$ , together with the reaction products,  $HD + H$  (solid line) or  $D + H + H$  (dashed line), are indicated in the legend.

In Fig. 6, the initial rovibrational excitation of  $H_2(v, j)$  is seen to have a huge effect on the magnitude of the CID rate constant. In comparison, the state-selected reaction rate to give a bound HD product depends only moderately on the initial quantum numbers  $v, j$ . CID rate constants display a threshold, and then rapidly increase with temperature. In particular, the rate constant for CID from  $H_2(v = 11, j = 4)$  increases to reach a value of  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  at 9000 K, practically the same value as for the reaction rate constant at that temperature. It may be noted that the very small thermal rate of CID as compared to inelastic and reactive rates (Fig. 5) is a direct consequence [through the summation in Eq. (8)] of the strong decrease of the CID rate with decreasing rovibrational excitation of  $H_2$  (Fig. 6).

It is concluded that in astrophysical applications, depending on the temperature, reactive and CID processes in the  $D + H_2$  collision cannot be neglected and must generally be taken into account.

#### IV. CONCLUSION

In this paper, we present state-to-state QCT rate constants for the  $D + H_2$  reactive collision. Our calculations explore high  $D-H_2$  relative temperatures, currently inaccessible to fully quantum reaction dynamics calculations. A total of 260 rovibrational states of the  $H_2$  target have been examined, resulting in 103 468 computed state-to-state rate constants for each translational temperature. This very large number of computed rate constants allows us to derive general conclusions about the reaction mechanism. Quasi-resonant rovibrational state-to-state HD products are favored at low translational temperatures, while off-resonance reactions become more important at higher temperatures. The HD product is preferably formed with high rotational excitation, while vibrational excitation is much less likely.

Our study shows that the CID channel, often overlooked in fully quantum calculations, is significantly populated. Furthermore, it is observed that state-selected CID rate constants may be quite large as compared to state-selected inelastic and reactive rates, whereas this is not true of their thermalized counterparts. A similar study for the reverse reaction would be very useful for astrochemical applications and is in progress in our laboratory.

#### SUPPLEMENTARY MATERIAL

See [supplementary material](#) for a comprehensive list of the computed rovibrational state-to-state rate constants for the reaction  $D + H_2(v, j) \rightarrow HD(v', j') + H$ .

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the “Programme National Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES. Support from the High Performance Computing Platform MESO@LR at the University of Montpellier, and from the Computing Center of the “Institut National de Physique Nucléaire” (IN2P3) is acknowledged. Y.S. thanks F. Lique and F. Gatti for fruitful discussions.

#### REFERENCES

- 1 D. Galli and F. Palla, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **51**, 163 (2013).
- 2 D. Puy, G. Alecian, J. Le Bourlot, J. Leorat, and G. Pineau des Forêts, *Astron. Astrophys.* **267**, 337 (1993).
- 3 S. Glover and T. Abel, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **388**, 1627 (2008).
- 4 D. D. Schleicher, D. Galli, F. Palla, M. Camenzid, R. Klessen, M. Bartelmann, and S. Glover, *Astron. Astrophys.* **490**, 521 (2008).
- 5 D. R. Flower and G. Pineau des Forêts, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **323**, 672 (2001).
- 6 D. R. Flower, J. Le Bourlot, G. Pineau des Forêts, and E. Roueff, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **314**, 753 (2000).
- 7 D. Puy and M. Signore, *New. Astron.* **3**, 247 (1998).
- 8 F. Lepetit, E. Roueff, and J. L. Bourlot, *Astron. Astrophys.* **390**, 369 (2002).
- 9 F. J. Aoiz, V. J. Herrero, and V. S. Rabanos, *J. Chem. Phys.* **94**, 7991 (1991).
- 10 F. J. Aoiz, L. Nanraes, T. Diez-Rojo, V. J. Herrero, and V. S. Rabanos, *J. Phys. Chem.* **100**, 4071 (1996).
- 11 S. Sukiasyan and H.-D. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2604 (2001).
- 12 S. Sukiasyan and H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **116**, 10641 (2002).
- 13 S. L. Mielke, K. A. Peterson, D. W. Schwenke, B. C. Garrett, D. G. Truhlar, J. V. Michael, M.-C. Su, and J. W. Sutherland, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 063201 (2003).
- 14 S. L. Mielke, B. C. Garrett, and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **116**, 4142 (2002).
- 15 Astrochemical models do require state-resolved kinetic data because of the non-equilibrium distribution of the internal molecular degrees of freedom of astrochemical species.
- 16 P. C. Stencil, S. Lepp, and A. Dalgarno, *Astrophys. J.* **509**, 1 (1998).
- 17 D. Galli and F. Palla, *Planet. Space Sci.* **50**, 1197 (2002).
- 18 S. Cheikh Sid Ely, C. Coppola, and F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **466**, 2175 (2016).
- 19 Although the inelastic scattering of  $H_2$  by D is not per se a process of astrophysical interest (owing to the low astrophysical abundance of D relative to H), it does compete with the formation of HD in the  $D + H_2$  collision and, as such, is included in the present study.

<sup>20</sup>G. A. Parker, R. B. Walker, B. K. Kendrick, and R. T. Pack, *J. Chem. Phys.* **117**, 6083 (2002).

<sup>21</sup>H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).

<sup>22</sup>D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, in *Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist*, edited by R. B. Bernstein (Plenum, New York, 1979), Chap. 16.

<sup>23</sup>D. Bossion, Y. Scribano, F. Lique, and G. Parlant, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **480**, 3718 (2018).

<sup>24</sup>W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling, *Numerical Recipes*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1992).

<sup>25</sup>C. Marston and G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **91**, 3571 (1989).

<sup>26</sup>I. W. M. Smith, *Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions* (Butterworths, London, 1980).

<sup>27</sup>H. R. Mayne, in *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, edited by R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang (Marcel Dekker, Inc., New York, 1996), Chap. 15, p. 589.

# C-type shock modelling – the effect of new H<sub>2</sub>–H collisional rate coefficients

A. V. Nesterenok,<sup>1</sup>★ D. Bossion,<sup>2</sup> Y. Scribano<sup>2</sup> and F. Lique<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, 26 Polytechnicheskaya St, 194021 Saint Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*LUPM-UMR 5299, CNRS-Université de Montpellier, Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier, France*

<sup>3</sup>*LOMC-UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 1123, F-76063 Le Havre, France*

Accepted 2019 August 28. Received 2019 August 26; in original form 2019 July 3

## ABSTRACT

We consider collisional excitation of H<sub>2</sub> molecules in C-type shocks propagating in dense molecular clouds. New data on collisional rate coefficients for (de-)excitation of H<sub>2</sub> molecule in collisions with H atoms and new H<sub>2</sub> dissociation rates are used. The new H<sub>2</sub>–H collisional data are state of the art and are based on the most accurate H<sub>3</sub> potential energy surface. We re-examine the excitation of rotational levels of H<sub>2</sub> molecule, the *para*-to-*ortho*-H<sub>2</sub> conversion, and H<sub>2</sub> dissociation by H<sub>2</sub>–H collisions. At cosmic ray ionization rates  $\zeta \geq 10^{-16} \text{ s}^{-1}$  and at moderate shock speeds, the H/H<sub>2</sub> ratio at the shock front is mainly determined by the cosmic ray ionization rate. The H<sub>2</sub>–H collisions play the main role in the *para*-to-*ortho*-H<sub>2</sub> conversion and, at  $\zeta \geq 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ , in the excitation of vibrationally excited states of H<sub>2</sub> molecule in the shock. The H<sub>2</sub> *ortho*-to-*para* ratio of the shocked gas and column densities of rotational levels of vibrationally excited states of H<sub>2</sub> are found to depend strongly on the cosmic ray ionization rate. We discuss the applicability of the presented results to interpretation of observations of H<sub>2</sub> emission in supernova remnants.

**Key words:** molecular data – molecular processes – shock waves – ISM: supernova remnants.

## 1 INTRODUCTION

The hydrogen molecule has two possible nuclear spin states due to the proton spin of 1/2 – *ortho*-H<sub>2</sub> and *para*-H<sub>2</sub>. In the electronic ground state, the rotational levels of *ortho*-H<sub>2</sub> have odd values of the angular momentum  $j$ , while the levels of *para*-H<sub>2</sub> have even  $j$  values. During radiative processes and non-reactive collisions of H<sub>2</sub> with other atoms and molecules, only transitions with even values of angular momentum change  $\Delta j$  are permitted, thus preserving the *ortho*-to-*para* ratio (OPR). The *ortho*-to-*para*-H<sub>2</sub> interconversion in the interstellar gas is possible via reactive collisions (which include exchange of protons) of H<sub>2</sub> with H, H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>, and other species, as well as via chemical reactions (H<sub>2</sub> formation on dust grains). The conversion between *ortho*-H<sub>2</sub> and *para*-H<sub>2</sub> also takes place on the surface of interstellar dust grains (Bron, Le Petit & Le Bourlot 2016; Bovino et al. 2017; Furuya et al. 2019).

The H<sub>2</sub> OPR is an important parameter of the cold interstellar medium – the H<sub>2</sub> OPR is a controller of the cold cloud deuteration chemistry (e.g. Pineau des Forêts, Flower & McCarroll 1991; Flower, Pineau des Forêts & Walmsley 2006; Pagani et al. 2009), affects the molecular excitation (Troscompt et al. 2009), and determines the heat capacity of the gas (Vaytet, Tomida & Chabrier 2014). In the cold molecular gas, the H<sub>2</sub> OPR slowly decays to a

small value – 0.001 or even less (Pagani, Roueff & Lesaffre 2011). The *ortho*-H<sub>2</sub> destruction is compensated by the H<sub>2</sub> forming on dust grains and by destruction of ions (Le Bourlot 1991; Flower et al. 2006). The OPR of H<sub>2</sub> may not be at thermal equilibrium because the time-scale of the *ortho*-to-*para* conversion can be significantly longer than the time-scale of dynamic evolution of the molecular gas (Flower et al. 2006). Reactive collisions of H<sub>2</sub> molecule with hydrogen atoms have a substantial activation energy,  $\simeq 5000 \text{ K}$  (Lique, Honvault & Faure 2014). This channel becomes dominant in a hot molecular gas, for example, behind interstellar shocks.

Shock waves are born due to large pressure disturbances in the interstellar medium caused by star-driven jets and winds, supernova explosions, and collisions between molecular clouds. Interstellar shock waves can be distinguished depending on the intensity of magnetic field, the ionization fraction of the gas, and the shock speed (Flower 2007; Draine 2011). Here, we focus on magneto-hydrodynamic non-dissociative shock waves – C-type shocks. Molecular hydrogen is an important tracer of non-dissociative shocks as it dominates cooling of the shocked gas (e.g. Kaufman & Neufeld 1996; Flower & Pineau des Forêts 2015; Tram et al. 2018). Excitation of molecular hydrogen and evolution of the H<sub>2</sub> OPR in interstellar shocks were studied theoretically by Timmermann (1998) and Wilgenbus et al. (2000), and observed in many Galactic sources (e.g. Neufeld et al. 2006, 2007; Shinn et al. 2011; Shinn, Lee & Moon 2012; Neufeld et al. 2019). The main parameters that

\* E-mail: alex-n10@yandex.ru

determine the speed of *para-to-ortho*-H<sub>2</sub> conversion in a C-type shock are the fraction of atomic hydrogen and the gas temperature. The rate coefficients for collisions involving H<sub>2</sub> molecules and H atoms are crucial for modelling of H<sub>2</sub> OPR in such shocks.

The interstellar ultraviolet (UV) radiation field cannot penetrate into the interiors of dark clouds; thus, cosmic ray particles and X-ray radiation (if present) appear to be the main drivers of the gas-phase chemistry (Larsson, Geppert & Nyman 2012). The abundance of atomic H in dark clouds is determined by the interplay between H<sub>2</sub> destruction by cosmic rays and its formation on dust grains (Goldsmith & Li 2005; Padovani et al. 2018). At high ionization rates ( $\zeta \gtrsim 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ ), the atomic hydrogen can have considerable abundance of the order of  $10^{-3}$  to  $10^{-2}$  or even higher. Once a shock passes through molecular gas at such physical conditions, H<sub>2</sub>-H collisions become important not only for the *ortho-para*-state exchange of H<sub>2</sub> but also for the ro-vibrational excitation of H<sub>2</sub> molecules (e.g. Neufeld & Yuan 2008). In relatively fast C-type shocks, the abundance of H atoms can be higher due to partial dissociation of H<sub>2</sub> molecules.

Lique (2015) has performed nearly exact quantum time-independent calculations of the rate coefficients for the collisional (de-)excitation of H<sub>2</sub> by H atoms. These new data are based on a highly accurate H<sub>3</sub> global potential energy surface (PES), and the reactive hydrogen exchange channels are taken into account rigorously. Bossion et al. (2018) have performed quasi-classical trajectory (QCT) calculations of rate coefficients for the collisional (de-)excitation of H<sub>2</sub> by H atoms (including the three-body collisional dissociation) for almost all rotational energy levels of the ground electronic state of H<sub>2</sub> molecule. In this paper, the new rate coefficients of H<sub>2</sub>-H collisions are incorporated into the model of C-type shock propagating in a dense molecular cloud (Nesterenok 2018). We re-examine (i) the excitation of rotational levels of H<sub>2</sub> molecule in C-type shocks, (ii) the *para-to-ortho*-H<sub>2</sub> conversion, and (iii) the H<sub>2</sub> dissociation by H<sub>2</sub>-H collisions. The effect of the elevated levels of cosmic ray ionization rate on these processes is also studied.

## 2 DESCRIPTION OF THE CALCULATIONS

### 2.1 H<sub>2</sub> collisional rate coefficients

We take into account 298 rotational levels of the ground electronic state of H<sub>2</sub> molecule for which the Einstein coefficients are given by Wolniewicz, Simbotin & Dalgarno (1998). The level energies of H<sub>2</sub> are taken from Dabrowski (1984).

The data on collisional (de-)excitation of H<sub>2</sub> by H atoms by Wrathmall, Gusdorf & Flower (2007), which are usually used in astrophysical modelling, are restricted to non-reactive scattering. The treatment of *ortho-para*-H<sub>2</sub> interconversion was usually adopted according to Le Bourlot, Pineau des Forêts & Flower (1999), which in turn is based on the results of QCT calculations by Mandy & Martin (1993) and Martin & Mandy (1995) and laboratory experiments (Schulz & Le Roy 1965; Schofield 1967). Until recently, the contribution of the reactive scattering channels to the H<sub>2</sub> excitation by H atoms remained a significant source of uncertainty; see discussion by Wrathmall et al. (2007) and Lique et al. (2014).

Lique (2015) reported time-independent quantum mechanical calculations of rate coefficients for the collisional (de-)excitation of H<sub>2</sub> by H atoms. The calculations were based on a high-accuracy global PES by Mielke, Garrett & Peterson (2002). These new data are the first computed for the *ortho-para*-H<sub>2</sub> interconversion at

**Table 1.** Data on collisional rate coefficients for H<sub>2</sub> molecule.

Collisional partner	References
H <sub>2</sub>	Wan et al. (2018), Flower & Roueff (1998), Flower & Roueff (1999)
He	Flower, Roueff & Zeppen (1998)
H	Lique (2015), Bossion et al. (2018)
Thermal e <sup>-</sup>	Gerjuoy & Stein (1955), Ehrhardt et al. (1968), England, Elford & Crompton (1988), Yoon et al. (2008)
Non-thermal e <sup>-</sup>	Tiné et al. (1997)
H <sup>+</sup>	González-Lezana & Honvault (2017)

high temperature and using a purely quantum approach. The data were obtained for the lowest 54 rotational levels of H<sub>2</sub> with internal energies up to 22 000 K (highest energy level is  $v = 3, j = 8$ ) and for kinetic temperatures ranging from 100 to 5000 K.

Bossion et al. (2018) presented QCT calculations of rate coefficients for the ro-vibrational (de-)excitation of H<sub>2</sub> by H atoms for temperatures up to 15 000 K, and for almost all rotational energy levels of the ground electronic state of H<sub>2</sub> molecule. Their calculations are based on the same PES by Mielke et al. (2002). The *ortho-para*-H<sub>2</sub> interconversion and the three-body collisional dissociation are included in their calculations. For this study, Bossion et al. (2018) calculations have been extended to all the bound states of H<sub>2</sub> molecule (internal energy up to dissociation limit  $\approx 55$  100 K) and up to 20 000 K of collisional energy for the rate constant (the maximal temperature attained by the neutral gas in the high-speed shocks in our simulations). For this high-temperature regime, we extended the QCT cross-sections up to 100 000 K of collisional energy in order to ensure convergence on the rate constants. We used an energy step of 2000 K up to that limit. Those QCT calculations were performed considering only the ground electronic state of H<sub>3</sub>. Still the non-adiabatic effects are not expected to strongly impact the results (the first excited electronic state lies for internal energies over 58 000 K), and integrating the cross-sections over the whole energy domain induces an averaging effect. Moreover, Bouakline et al. (2010) studied the geometric-phase effect on the state-to-state cross-section of the H<sub>3</sub> system and found little contribution of the non-adiabatic effects on the dynamics. It is to be noted that we considered the quasi-bound states as pertaining to the three-body dissociation channel. This assertion remains valid as long as the average lifetime of the quasi-bound molecules is lower than the typical collision time; this is true for low- to moderate-density media.

For H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> collisions, the data by Wan et al. (2018) were used in our calculations. Wan et al. (2018) carried out quantum mechanical close-coupling calculations of collisional (de-)excitation rates based on the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> PES developed by Patkowski et al. (2008). Initial rotational levels  $j = 2-31$  of the ground vibrational state and kinetic temperatures up to 10 000 K were considered in their calculations. For the transitions involving other energy levels, the data by Flower & Roueff (1998, 1999) are used in our simulations. We take into account the ro-vibrational excitation of H<sub>2</sub> molecule by fast electrons produced by cosmic ray ionization of the molecular gas (Tiné et al. 1997). González-Lezana & Honvault (2017) studied *ortho-para*-H<sub>2</sub> conversion in collisions with H<sup>+</sup> and provided collisional rate coefficients for H<sub>2</sub> transitions between lowest rotational levels belonging to  $v = 0-3$  vibrational states. We use their data in our simulations. Table 1 presents data on collisional rate coefficients for H<sub>2</sub> molecule used in our calculations.

**Table 2.** Parameters of the shock model.

Parameter	Value
Pre-shock gas density, $n_{\text{H,tot}}$	$2 \times 10^3$ to $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$
Shock speed, $u_s$	5–100 $\text{km s}^{-1}$
Cosmic ray ionization rate, $\zeta$	$10^{-17}$ to $10^{-14} \text{ s}^{-1}$
Initial <i>ortho</i> -to- <i>para</i> -H <sub>2</sub> ratio	0.1
Magnetic field strength, $\beta$	1
Visual extinction, $A_V$	10
Micro-turbulence speed, $v_{\text{turb}}$	0.3 $\text{km s}^{-1}$
Grain surface area density	$9.7 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ per H}$

Note:  $\beta$  is the dimensionless value of the transverse (to the shock velocity) magnetic field,  $\beta = B [\mu\text{G}]/(n_{\text{H,tot}} [\text{cm}^{-3}])^{1/2}$ .

The dissociation of H<sub>2</sub> molecule by H<sub>2</sub> impact is taken into account (Martin, Keogh & Mandy 1998). Martin et al. (1998) considered H<sub>2</sub> dissociation from the ground vibration–rotation state. The rate of dissociation of vibrationally excited H<sub>2</sub> molecule by H<sub>2</sub> impact is estimated using dissociation coefficients given by Ceballos, Garcia & Laganà (2002).

## 2.2 C-type shock model

The simulations of C-type shock consist of two steps: (i) modelling of the chemical and thermal evolution of a static molecular cloud and (ii) the shock simulations. A complete gas–grain chemical network is taken into account – the gas-phase chemistry, the adsorption of gas species on dust grains and several desorption mechanisms, the chemical reactions on the surface of dust grains, and the ion neutralization on dust grains. The population densities of energy levels of ions C I, C II, and O I and molecules H<sub>2</sub>, CO, and H<sub>2</sub>O are computed in parallel with the dynamical and chemical rate equations. The detailed information on the calculations can be found in the paper by Nesterenok (2018). In Appendix A, we give brief overview of the model updates.

Table 2 summarizes the range of parameters of the shock wave explored in simulations. We assume that molecular cloud is shielded from the interstellar radiation field. The ionization rate  $\zeta$  of the molecular gas is assumed to be due to cosmic rays, but we notice that X-rays affect molecular gas similarly (Mackey et al. 2019). The cosmic ray ionization rate<sup>1</sup> is allowed to take values in the range  $10^{-17}$  to  $10^{-14} \text{ s}^{-1}$ . The highest value of  $\zeta$  considered is comparable to the upper estimate of this parameter in molecular clouds in the vicinity of supernova remnants (Vaupré et al. 2014; Shingledecker et al. 2016). Increasing cosmic ray ionization rate even more leads to the decline of the molecular hydrogen abundance and the gas becomes almost entirely atomic at  $10^{-12} \text{ s}^{-1}$  (Bayet et al. 2011).

In molecular clouds not far away from sources of ionizing radiation, the *ortho*-to-*para*-H<sub>2</sub> conversion in collisions of H<sub>2</sub> with H<sub>3</sub><sup>+</sup> and H<sup>+</sup> is expected to be effective – the time-scale of this process is of the order of 0.1 Myr at the cosmic ray ionization rate of  $10^{-16} \text{ s}^{-1}$  and the gas density of  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  (Pagani et al. 2013). As a result, the H<sub>2</sub> OPR in molecular clouds at such physical conditions is expected to be close to its steady-state value. At gas temperature  $T_g = 30 \text{ K}$ , the steady-state H<sub>2</sub> OPR is equal to 0.03

<sup>1</sup>The rate of electron production in the unit volume by ionization of molecular gas is given by  $\zeta n_{\text{H}_2}$ , where the He ionization is taken into account, and He/H ratio is equal to 0.09. Our definition of the cosmic ray ionization rate is related to the definition of the parameter used in the UMIST Database for Astrochemistry (UDfA; McElroy et al. 2013).

(Flower et al. 2006). In our simulations, the H<sub>2</sub> OPR in the pre-shock gas has been taken equal to 0.1. The chemistries of *ortho*- and *para*-H<sub>2</sub> are not distinguished in the model. The *ortho*-/*para*-H<sub>2</sub> interconversion is considered in reactive collisions H<sub>2</sub>–H and H<sub>2</sub>–H<sup>+</sup>, and via the H<sub>2</sub> formation on dust grains.

Following Godard et al. (2019), we define the transition between the shock and the post-shock medium as the point at which most of the molecular radiation (95 per cent) induced by the shock has been emitted. For the sake of simplicity, we assume that the line of sight is perpendicular to the shock front, and the population densities of H<sub>2</sub> rotational levels are integrated along the gas flow. Once the column densities  $N_j$  of rotational levels are obtained, the H<sub>2</sub> OPR for a given *ortho*-H<sub>2</sub> level  $j$  is calculated as described by Wilgenbus et al. (2000):

$$\text{OPR}_j = \text{OPR}_{\text{LTE},j}(T_{\text{exc},j}) \frac{N_j}{N_{\text{LTE},j}(T_{\text{exc},j})}, \quad (1)$$

where the excitation temperature between levels  $j + 1$  and  $j - 1$ ,  $T_{\text{exc},j}$ , is given by

$$T_{\text{exc},j} = \frac{E_{j+1} - E_{j-1}}{k_B \ln(N_{j-1}g_{j+1}/N_{j+1}g_{j-1})}, \quad (2)$$

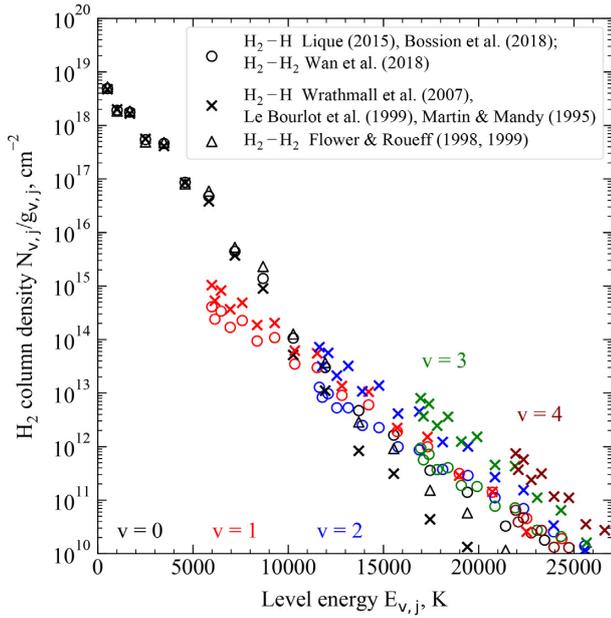
and  $N_{\text{LTE},j}$  is the column density obtained by the interpolation between the points  $j - 1$  and  $j + 1$  assuming local thermodynamic equilibrium at temperature  $T_{\text{exc},j}$ . For a range of rotational levels, for example, for levels  $2 \leq j \leq 6$ , the H<sub>2</sub> OPR is calculated using equation (1) for *ortho*-H<sub>2</sub> levels  $j = 3$  and 5, and then averaged. The H<sub>2</sub> excitation diagram – the column densities in rotational levels (divided by the statistical weight  $g_{v,j}$  of the level) as a function of the level energy – may exhibit curvature, indicating that the emitting gas has a range of kinetic temperatures. The error introduced by this curvature is discussed by Wilgenbus et al. (2000).

## 3 RESULTS

### 3.1 H<sub>2</sub> excitation diagram

Fig. 1 shows the H<sub>2</sub> excitation diagram for the C-type shock models using the different data on collisional rate coefficients for H<sub>2</sub> molecule, other things being equal. The C-type shock models were calculated with the shock speed  $u_s = 25 \text{ km s}^{-1}$ , the pre-shock gas density  $n_{\text{H,tot}} = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ , and the cosmic ray ionization rate  $\zeta = 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ . The abundance of atomic hydrogen in the pre-shock gas is  $1.7 \times 10^{-3}$ , and it is approximately unchanged through the shock region – the H atom production in chemical reactions is not significant. At H/H<sub>2</sub> ratio in question, H<sub>2</sub>–H collisions are dominant in the excitation of high-lying rotational levels of the ground vibrational state of H<sub>2</sub> molecule. Both H<sub>2</sub>–H and H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions are important in the ro-vibrational excitation of H<sub>2</sub>.

The populations of low-lying rotational levels of the ground vibrational state of H<sub>2</sub> are close to the local thermodynamic equilibrium, and column densities do not depend on the collisional data. However, it is no longer valid for the high-lying levels – it is seen from Fig. 1 that populations of the high-lying rotational levels  $j \geq 10$  of the ground vibrational state strongly depend on the collisional data for both H<sub>2</sub>–H and H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions. At high gas temperature  $T_g \simeq 1000 \text{ K}$ , the data by Lique (2015) predict higher rates, by a factor of few, of collisional (de-)excitation of energy levels of the ground vibrational state with high  $j$  compared with the data by Wrathmall et al. (2007) (with the inclusion of reactive channels as in Le Bourlot et al. (1999)). For energy levels belonging to the vibrationally excited states, the situation is reversed



**Figure 1.** The H<sub>2</sub> excitation diagram for the C-type shock model using the different data on H<sub>2</sub>–H and H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions. Parameters of the model are  $n_{\text{H,tot}} = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ,  $u_s = 25 \text{ km s}^{-1}$ , and  $\zeta = 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ . *Circles*: the simulations employ the data for H<sub>2</sub>–H collisions by Lique (2015) and Bossion et al. (2018), data for H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions by Wan et al. (2018) for transitions involving H<sub>2</sub> energy levels within the ground vibrational state ( $j \leq 31$ ), and by Flower & Roueff (1998, 1999) for other transitions. *Crosses*: the H<sub>2</sub>–H collisional rate coefficients by Martin & Mandy (1995), Le Bourlot et al. (1999), and Wrathmall et al. (2007) are used. *Triangles*: the rate coefficients by Flower & Roueff (1998, 1999) are used for all H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisional transitions. In the latter case, only column densities for energy levels of the ground vibrational state of H<sub>2</sub> are shown. The vibrational state of the energy level is marked by the colour of the data point. For the ground vibrational state, the column densities for energy levels with angular momentum  $j \geq 2$  are shown.

– collisional (de-)excitation rates by Wrathmall et al. (2007) are higher. These differences can be explained by the effect of the reactive hydrogen exchange channels that are not included in the calculations by Wrathmall et al. (2007); see discussion by Lique (2015). As a result, the rate coefficients by Lique (2015) and Bossion et al. (2018) yield higher column densities for rotational levels belonging to the ground vibrational state and lower column densities for the ro-vibrationally excited levels than the data by Wrathmall et al. (2007). The higher the vibration quantum number of the energy level, the larger the difference between simulations. Column densities of ro-vibrationally excited levels have smaller scatter from a line on the excitation diagram for new rate coefficients.

The data by Wan et al. (2018) on H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions lead to lower (de-)excitation rates of H<sub>2</sub> molecule than the data by Flower & Roueff (1998, 1999) by a factor of about 1.5–2 for low rotational levels and by a factor of about 10 for levels with  $j \geq 10$  at  $T_g \simeq 1000 \text{ K}$ . As a result, the rate of H<sub>2</sub> cooling is less effective in the model using the data by Wan et al. (2018), and the neutral gas temperature at the shock peak is higher by about 10 per cent in this case (the emission in H<sub>2</sub> rotational transitions of the ground vibrational state is the dominant cooling mechanism). The H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions do not contribute to the excitation of high-lying rotational levels. The difference between the results of simulations that are based on the data by Wan et al. (2018) and by Flower & Roueff

(1998, 1999) is explained by the difference in the temperature attained by the shocked gas (see Fig. 1).

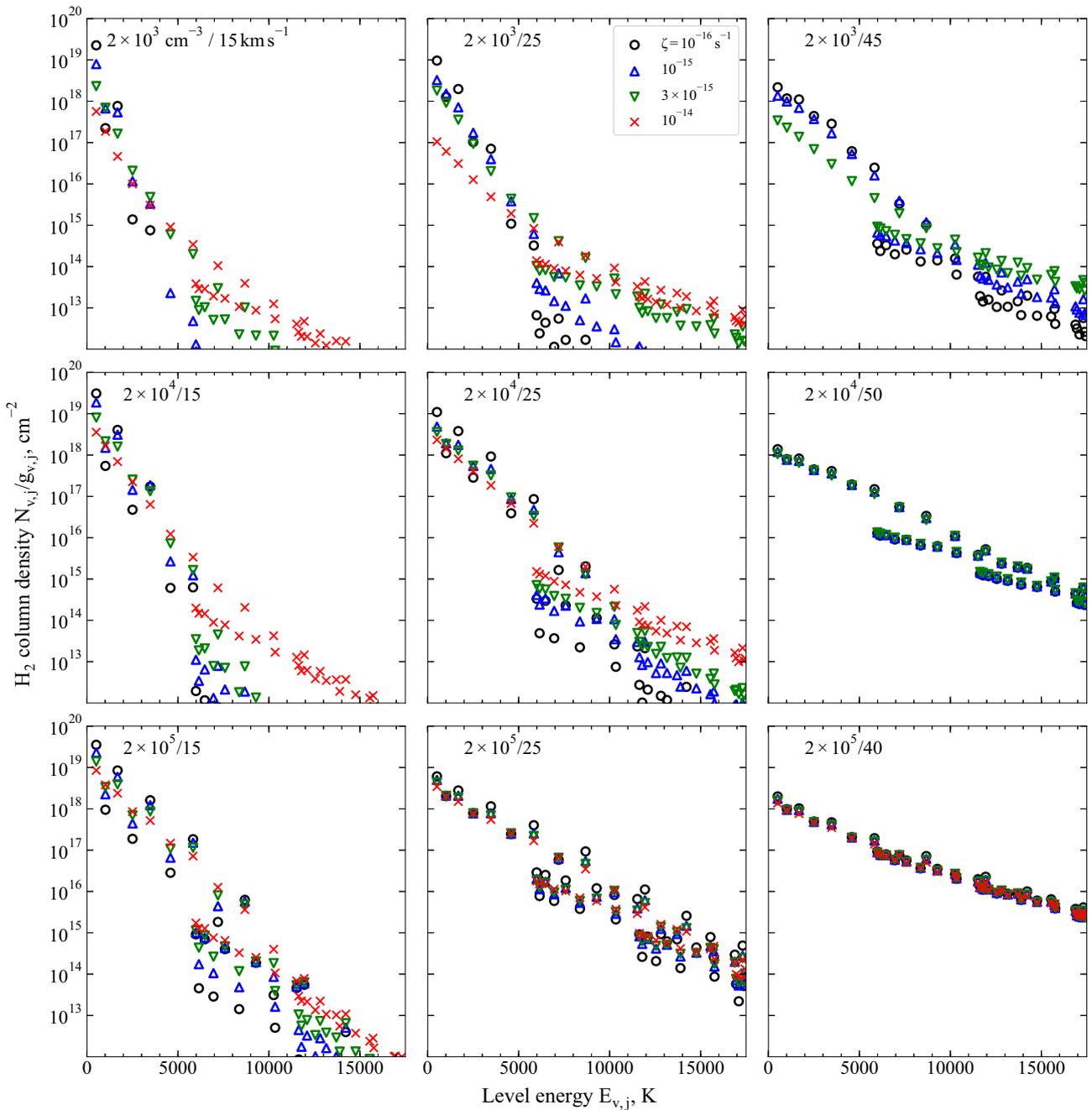
Fig. 2 shows excitation diagrams of H<sub>2</sub> for shock models computed for a range of pre-shock gas densities, shock speeds, and cosmic ray ionization rates. There is a strong sensitivity of H<sub>2</sub> excitation diagram (especially for ro-vibrationally excited levels) to the cosmic ray ionization rate. The width of C-type shock (and, hence, the temperature attained by the gas) depends on the momentum transfer rate between neutral and ionized fluids. At low gas densities ( $n_{\text{H,tot}} \lesssim 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ), there is a strong dependence of the shock width on the ionization fraction of the gas, which is determined by cosmic ray ionization. This effect was discussed by Wardle (1999) and Gusdorf et al. (2012). Hence, the cosmic ray ionization affects the excitation of H<sub>2</sub> rotational levels in two ways – it increases the abundance of atomic hydrogen and enhances the temperature of the shocked gas (see Fig. 2). At  $n_{\text{H,tot}} \gtrsim 10^5 \text{ cm}^{-3}$ , the charged dust grains dominate the momentum transfer and heating of the neutrals (Wardle 1998; Chapman & Wardle 2006). Ionization fraction of the gas has small effect on the structure of C-type shock at such densities. However, high cosmic ray fluxes affect hydrogen atom abundance that has significant effect on the H<sub>2</sub> excitation diagram at low shock speeds (see Fig. 2). At high shock speeds, the abundance of atomic hydrogen is increased by H<sub>2</sub> dissociation, and H<sub>2</sub> level populations approach local thermodynamic equilibrium. The effect of cosmic rays diminishes in this case. The total energy emitted by H<sub>2</sub> molecule at the given shock speed is almost independent of the cosmic ray ionization rate (see also Godard et al. 2019). Note that Godard et al. (2019) conducted a similar study of the H<sub>2</sub> excitation in C-type shocks depending on different physical conditions, but in the presence of a strong external UV radiation field.

The non-thermal electrons produced by cosmic rays are an important excitation mechanism of H<sub>2</sub> vibrational states (along with the H<sub>2</sub> excitation in formation process) at low shock velocities,  $u_s \leq 15 \text{ km s}^{-1}$ , and at moderate cosmic ray ionization rates,  $\zeta \leq 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ . However, column densities of vibrationally excited levels of H<sub>2</sub> are low in this case (see Fig. 2). At higher shock speeds, the gas temperature in the shock is high enough that collisional excitation by gas species dominates the level populations of low vibrational states. The same holds for higher cosmic ray ionization rates. This agrees with the conclusions by Tiné et al. (1997), who pointed out that H<sub>2</sub> excitation by non-thermal electrons is important at gas temperatures  $T_g \lesssim 1000 \text{ K}$ .

The effect of H<sub>2</sub>–H<sup>+</sup> collisions on the column densities of some vibrationally excited levels of H<sub>2</sub> is of the order of 10 per cent at low shock speeds and at moderate cosmic ray ionization rates. We note that effect of H<sub>2</sub> collisions with ions may be substantial if all abundant ions (which might undergo proton-exchange reactions with H<sub>2</sub>) will be taken into account. For example, the abundance of H<sub>3</sub><sup>+</sup> can be one to two orders of magnitude higher than that of H<sup>+</sup>.

### 3.2 Para-to-ortho-H<sub>2</sub> conversion

For the shock model presented in Fig. 1, the H<sub>2</sub> OPR – deduced from column densities integrated over the shock width and averaged over the energy levels  $2 \leq j \leq 6$  of the ground vibrational state – is equal to 1.8. The same H<sub>2</sub> OPR is for energy levels of the first vibrational state ( $0 \leq j \leq 6$ ). The data by Wrathmall et al. (2007) yield about 10 per cent higher OPR for energy levels of the ground vibrational state and about 5 per cent lower for the first vibrationally excited state. The abundance of atomic hydrogen in the pre-shock gas is relatively high at the cosmic ray ionization rate in question, and the

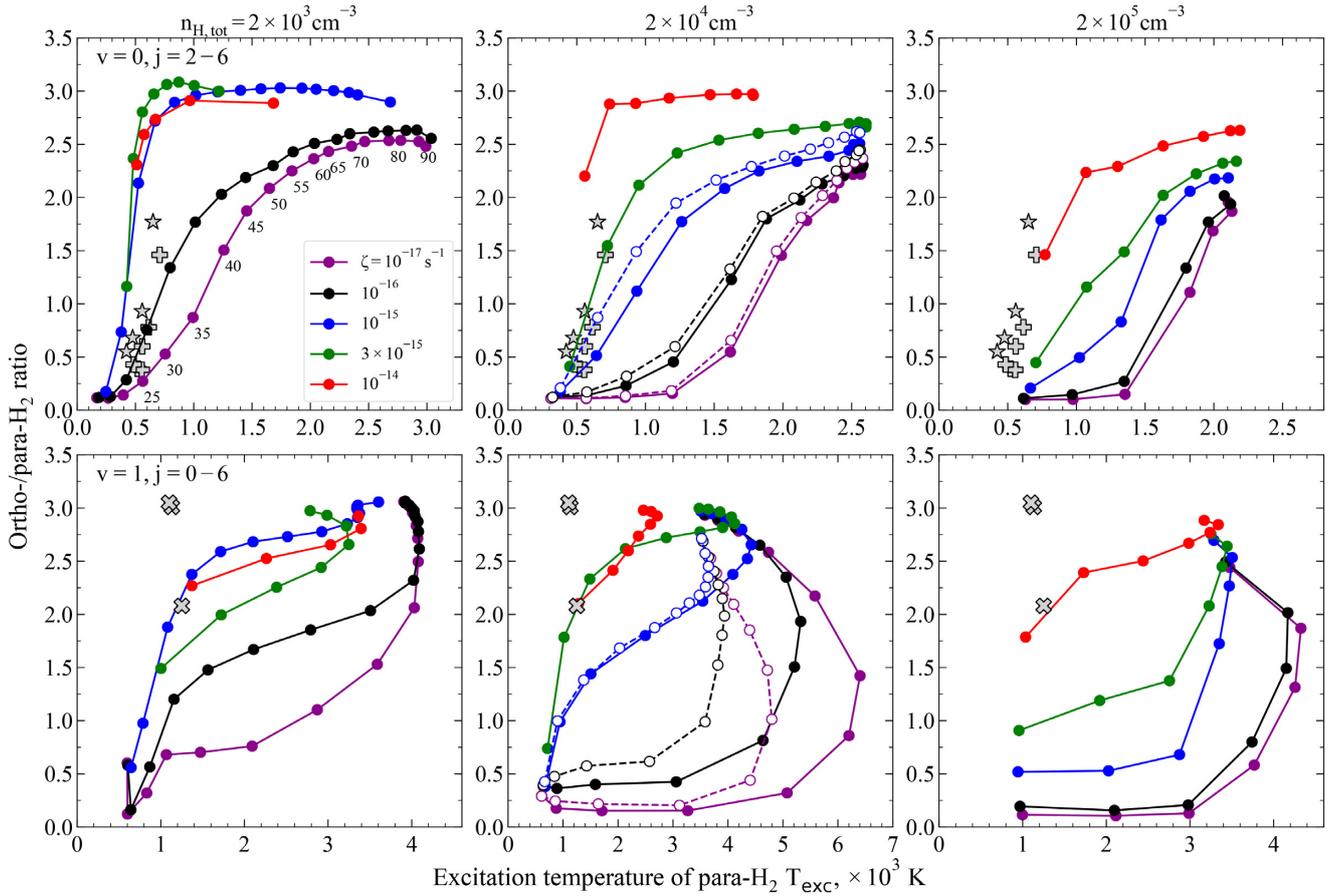


**Figure 2.** The H<sub>2</sub> excitation diagrams for C-type shock models with different speeds, pre-shock gas densities, and cosmic ray ionization rates. The plots in one row correspond to the fixed density of the pre-shock gas; results for gas densities  $n_{\text{H,tot}} = 2 \times 10^3$ ,  $2 \times 10^4$ , and  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  are shown. The pre-shock gas density in  $\text{cm}^{-3}$  and shock speed in  $\text{km s}^{-1}$  are indicated in each plot. The highest shock speeds for which the results are shown are 45, 50, and 40  $\text{km s}^{-1}$  at  $2 \times 10^3$ ,  $2 \times 10^4$ , and  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ , respectively.

*para-to-ortho*-H<sub>2</sub> conversion is effective. The H<sub>2</sub> OPR reaches the high-temperature limit of 3 in the hot shocked gas. However, there is a non-negligible contribution to H<sub>2</sub> emission of the initial part of the shock, where the gas temperature is high enough to excite vibrational states, but H<sub>2</sub> OPR has not enough time to reach the high-temperature limit (see also Wilgenbus et al. 2000). The spin conversion process in H<sub>2</sub>-H collisions is few times slower than the spin conserving process at high gas temperature (Lique 2015).

The correlation between the H<sub>2</sub> OPR and the excitation temperature of H<sub>2</sub> energy levels is often considered as a tracer of physical

parameters of the shock wave (e.g. Wilgenbus et al. 2000; Neufeld et al. 2006). Fig. 3 shows the mean H<sub>2</sub> OPR for rotational levels belonging to the  $v = 0$  and 1 vibrational states plotted against the mean excitation temperature of *para*-H<sub>2</sub>. The data by Lique (2015) predict lower *para-to-ortho*-H<sub>2</sub> interconversion rates than the rates estimated based on Wrathmall et al. (2007) and Le Bourlot et al. (1999). In particular, for the transitions  $j = 2 \rightarrow 1$  and  $j = 4 \rightarrow 3$  within the ground vibrational state, the data by Lique (2015) predict about two to three times lower de-excitation rates than the rate of *para-to-ortho*-H<sub>2</sub> conversion given by Schulz & Le Roy (1965) and

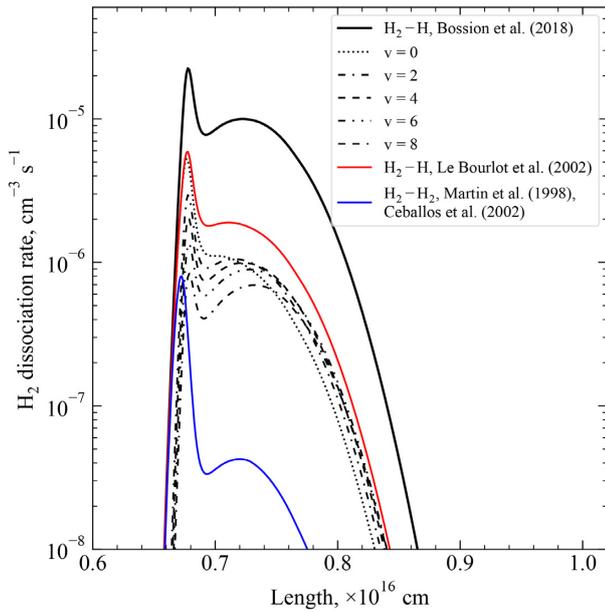


**Figure 3.** The H<sub>2</sub> OPR plotted against the mean excitation temperature of *para*-H<sub>2</sub> for a range of shock speeds, cosmic ray ionization rates, and different pre-shock densities. The H<sub>2</sub> OPR and the mean excitation temperature of *para*-H<sub>2</sub> are calculated for rotational levels  $j = 2-6$  belonging to the ground vibrational state (top panels), for levels  $j = 0-6$  belonging to the vibrational state  $v = 1$  (bottom). The pre-shock gas density  $n_{\text{H,tot}}$  is indicated at the top of the panel column. Each point on a given curve represents a different shock speed, starting from 10 km s<sup>-1</sup> with an interval of 5 km s<sup>-1</sup> (the shock speeds are indicated on the upper-left panel for  $\zeta = 10^{-17}$  s<sup>-1</sup> curve). For  $n_{\text{H,tot}} = 2 \times 10^4$  cm<sup>-3</sup>, the simulations based on the data by Wrathmall et al. (2007) and Le Bourlot et al. (1999) are shown (dashed line). The stars on the top panels show the H<sub>2</sub> OPR and the excitation temperature for supernova remnants W28, 3C 391, W44, and IC 443C (in the order of increasing H<sub>2</sub> OPR) that are calculated based on the observational data by Neufeld et al. (2007). The plus markers show the data on supernova remnants G348.5-0.0, 3C 396, G349.7+0.2, Kes 69, Kes 17, and G346.6-0.2 that are calculated based on the observational data by Hewitt et al. (2009). The filled cross markers on the bottom panels show the data on supernova remnant IC 443 (regions B, C, and G). In this case, the H<sub>2</sub> OPR and the excitation temperature are estimated based on the observed column densities of energy levels  $v = 1, j = 1-3$  (Shinn et al. 2011).

Schofield (1967) at 500–1000 K. As a result, data by Lique (2015) predict lower H<sub>2</sub> OPR for levels of the ground vibrational state (see Fig. 3). New rate coefficients by Lique (2015) and Bossion et al. (2018) predict higher excitation temperature and higher integrated H<sub>2</sub> OPR (at moderate and high shock speeds) for the vibrationally excited energy levels than the analogous simulations with the data by Wrathmall et al. (2007) and Le Bourlot et al. (1999) (see Fig. 3).

Fig. 3 shows that the H<sub>2</sub> OPR of the shocked gas strongly depends on the cosmic ray ionization rate at moderate shock speeds – there is a substantial increase of the H<sub>2</sub> OPR as the cosmic ray ionization rate increases from 10<sup>-17</sup> to 10<sup>-15</sup> s<sup>-1</sup>. On the other hand, the excitation temperature of H<sub>2</sub> levels depends on both the shock speed and the cosmic ray ionization rate. The H<sub>2</sub> OPR is less than 3 for the ground and vibrationally excited states for most of the shock models. At high cosmic ray ionization rates and at high shock speeds, the integrated H<sub>2</sub> OPR may be slightly higher than the local thermodynamic equilibrium value of 3 (see Fig. 3). At such physical conditions, the local H<sub>2</sub> OPR may attain values up to 3.5–4 in the initial part of the shock. The reason of H<sub>2</sub> OPR values higher than 3

is that level populations are not in local thermodynamic equilibrium. The critical densities (at which the probabilities of collisional and radiative de-excitation are equal) are  $n_{\text{H}_2} \sim 10^4-10^5$  cm<sup>-3</sup> for high-lying rotational levels ( $v, j > (0, 7)$ ) (at  $T_g \simeq 5000$  K). At low gas density, most of the molecules populate low-lying rotational levels even at high gas temperature. There is a high ratio of statistical weights for energy levels with low angular momentum in the limit of high temperature; for example, for levels  $j = 5$  and 4, this ratio is equal to 3.7. On the other hand, if the H atom concentration is relatively high (at high cosmic ray ionization rate or due to dissociation in the high-speed shock), the characteristic time of *para*-to-*ortho*-H<sub>2</sub> conversion is lower than the time needed for the gas temperature to reach its peak in the shock, and the H<sub>2</sub> OPR attains its local equilibrium value. As the gas cools and becomes dense downstream, the H<sub>2</sub> OPR approaches local thermodynamic equilibrium value of 3. We note that *para*-to-*ortho*-H<sub>2</sub> transitions are three to five times faster than *ortho*-to-*para*-H<sub>2</sub> transitions (Lique, Honvault & Faure 2012). The effect of high H<sub>2</sub> OPR (higher than 3) in low-density gas is also discussed by Le Bourlot et al. (1999).



**Figure 4.** The rate of  $\text{H}_2$  dissociation in the hot shocked gas at the cosmic ray ionization rate of  $10^{-16} \text{ s}^{-1}$ , the pre-shock gas density of  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ , and the shock speed of  $65 \text{ km s}^{-1}$ , the shock speed being close to critical. The contribution of each of the vibrational states  $v = 0, 2, 4, 6,$  and  $8$  to the  $\text{H}_2\text{-H}$  dissociation channel is shown. The dissociation rate in  $\text{H}_2\text{-H}$  collisions calculated using the formula given by Le Bourlot et al. (2002) is also shown.

The  $\text{H}_2$  OPR of ro-vibrationally excited levels may be higher or lower than that of the ground vibrational state depending on shock parameters. The effect of  $\text{H}_2\text{-H}^+$  collisions on the  $\text{H}_2$  OPR and the excitation temperature is negligibly small.

### 3.3 Dissociation of $\text{H}_2$ molecules in $\text{H}_2\text{-H}$ collisions

At high shock speeds, the main route of  $\text{H}_2$  destruction in the hot gas is  $\text{H}_2$  dissociation by collisions with H atoms. According to our calculations, the dissociation of  $\text{H}_2$  in  $\text{H}_2\text{-H}_2$  collisions contributes about 1–5 per cent to the total  $\text{H}_2$  dissociation rate, dissociation from both the ground and vibrationally excited states being important. The  $\text{H}_2$  destruction in collisions with ions and electrons is negligibly small at high shock speeds.

At some ‘critical’ speed  $u_{\text{crit}}$  of the shock wave, there is almost all dissociation of molecular hydrogen. In this case, the C-type solution ceases to exist, and the shock wave becomes a J-type (Le Bourlot et al. 2002). Fig. 4 shows the dissociation rate of  $\text{H}_2$  in  $\text{H}_2\text{-H}$  collisions at shock speed just below the critical speed. At high shock speeds, there is a fast rise of neutral gas temperature up to 15 000–20 000 K at the beginning of the shock as populations of  $\text{H}_2$  and, hence, the  $\text{H}_2$  cooling do not respond instantaneously to the changes of physical conditions. As vibrationally excited states of  $\text{H}_2$  become populated, the  $\text{H}_2$  cooling is effective and the gas temperature falls. The first sharp peak in the  $\text{H}_2$  dissociation curve in Fig. 4 is explained by the fast rise of the neutral gas temperature, while the second peak by the increase of the number densities of atomic hydrogen and  $\text{H}_2$  molecule on vibrationally excited states, which is lagged behind the temperature peak. The  $\text{H}_2$  dissociation rate in  $\text{H}_2\text{-H}$  collisions depends on the number density of  $\text{H}_2$  molecule on the vibrationally excited states (see Fig. 4). Thus, the inclusion of collisional excitation of high-lying rotational levels is important

in calculations of  $\text{H}_2$  dissociation rates. Le Bourlot et al. (2002) provided an approximate formula for the  $\text{H}_2$  dissociation rate in collisions with H atoms, which is based on the QCT calculations by Dove & Mandy (1986). The data by Bossion et al. (2018) predict three to five times higher dissociation rate than an estimate based on Le Bourlot et al. (2002), other things being equal.

At pre-shock gas density  $n_{\text{H,tot}} = 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  and low cosmic ray ionization rates, our calculations predict  $u_{\text{crit}} \simeq 100 \text{ km s}^{-1}$ , which is about 25 per cent higher than critical speed at this density published by Le Bourlot et al. (2002). At  $n_{\text{H,tot}} = 2 \times 10^4$  and  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ , our simulations provide  $u_{\text{crit}} \simeq 65$  and  $40 \text{ km s}^{-1}$ , respectively, which are close to critical speeds found by Le Bourlot et al. (2002). Elevated levels of ionization rate lead to higher degree of ionization of the gas and higher H atom abundance in the pre-shock gas – critical velocities are lower in this case; see also discussion by Le Bourlot et al. (2002), Melnick & Kaufman (2015), and Godard et al. (2019). At  $\zeta = 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ , the maximal shock speeds, consistent with the existence of a C-type shock solution, are about 30, 45, and  $40 \text{ km s}^{-1}$  at  $n_{\text{H,tot}} = 2 \times 10^3, 2 \times 10^4,$  and  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ , respectively. The dependence of critical speed on ionization rate is stronger at low gas density. Here, we consider only solutions where the neutral flow stays supersonic over its entire trajectory. This condition may be broken at low gas densities and at high intensities of ionizing radiation (Godard et al. 2019).

## 4 DISCUSSION

### 4.1 Physical conditions in the pre-shock gas

The rate of *para-to-ortho*- $\text{H}_2$  conversion in the shock is determined by the abundance of atomic hydrogen. Usually, the gas-phase production of water from atomic oxygen is considered as the main source of H atoms in warm gas at moderate shock speeds (e.g. Neufeld et al. 2006). However, most of the oxygen is locked up in  $\text{H}_2\text{O}$  on icy mantles of dust grains in our model, and this channel is not so effective in H atom formation as considered in previous works. The oxygen atoms presented in the gas phase are adsorbed on dust grains and become hydrogenated on the grain surface during the chemical evolution of the dark cloud. The gas-phase chemical reactions – production of water, ammonia, and methane – have noticeable effect on the abundance of atomic hydrogen in the shock only at low cosmic ray ionization rates,  $\zeta \sim 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ . The H atom abundance in the shocked gas is low in this case,  $\text{H}/\text{H}_2 \sim 10^{-5}$  to  $10^{-4}$ . This explains low  $\text{H}_2$  OPR at low cosmic ray ionization rates and at low and moderate shock speeds (see Fig. 3). At  $\zeta \gtrsim 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ , ionization rate is the main parameter controlling the abundance of atomic hydrogen and, hence, it determines the rate of *para-to-ortho*- $\text{H}_2$  conversion. It explains strong dependence of the  $\text{H}_2$  OPR on the cosmic ray ionization rate (see Fig. 3). In addition to the elevated fluxes of low-energy cosmic rays, molecular gas near supernova remnants may also be subject to the X-ray emission from the supernova interior and to the UV radiation produced by nearby fast shocks; see also discussion by Yuan & Neufeld (2011).

The  $\text{H}/\text{H}_2$  ratio in the pre-shock gas is close to the chemical equilibrium in our model. However, the molecular gas may not have a steady-state  $\text{H}/\text{H}_2$  ratio at the time of passage of a shock wave. First, the molecular cloud may be younger than the characteristic time of  $\text{H}_2$  formation from atomic gas that is of the order of 1 Myr for a cloud core with gas density of  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  (Goldsmith, Li & Krčo 2007). In this case, cloud core will have  $\text{H}/\text{H}_2$  ratio higher than equilibrium. Secondly, there is a finite response time of the dark cloud chemistry to the increase of the cosmic ray ionization

rate. The  $H/H_2$  ratio reaches equilibrium value at about  $(3 - 5) \times 10^4$  yr after the change of cosmic ray ionization rate (at  $n_{H, \text{tot}} = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  and using the ‘standard’  $H_2$  production rate on dust grains). This time-scale does not depend on the ionization rate but is inversely proportional to the rate of  $H_2$  formation. Regarding the second item, one can expect that  $H/H_2$  ratio is close to its steady-state value for molecular clouds in the vicinity of middle-aged supernova remnants (with ages of about few  $10^4$  yr).

Other important parameter is the  $H_2$  OPR in the pre-shock gas. The *ortho*- $H_2$  decay time is about 0.5–1 Myr at  $\zeta = 10^{-17} \text{ s}^{-1}$  and gas density of  $10^4 \text{ cm}^{-3}$ , and is in inverse ratio with the cosmic ray ionization rate and the gas density (Pagani et al. 2013; Bovino et al. 2017; Furuya et al. 2019). In molecular gas around young protostars, where the ionization rate is relatively low, the  $H_2$  OPR in the pre-shock gas may not reach its equilibrium value at the time the protostellar outflow arrives the cloud. For example, Nisini et al. (2010) and Giannini et al. (2011) analysed the *Spitzer* Infrared Spectrograph maps of  $H_2$  pure rotational lines towards four outflows from Class 0 sources. They estimated the initial  $H_2$  OPR in the pre-shock gas being close to 1. Note that accreting protostars can accelerate cosmic rays, and the ionization rate in the surrounding cloud may be comparable to or even higher than due to Galactic cosmic rays (Podio et al. 2014; Padovani et al. 2016; Gaches & Offner 2018). At high cosmic ray ionization rate,  $\zeta \simeq 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ , the steady-state  $H_2$  OPR in the pre-shock gas is close to 1. In this case, the  $H_2$  OPR quickly reaches the high-temperature equilibrium value in the shock, and the results are almost independent of the initial  $H_2$  OPR.

In our model, cosmic rays are the primary ionization agents and drivers of ion–molecule chemistry. However, at low visual extinctions,  $<5$  mag, interstellar UV radiation becomes the dominant source of ionization, and it significantly affects the chemistry of the gas. Melnick & Kaufman (2015), and more recently Godard et al. (2019), considered the propagation of low-velocity molecular shocks in environments illuminated by a strong external UV radiation field. High levels of UV radiation, as cosmic rays, affect the structure of the C-type shock wave via the enhancement of the photoionization mechanisms and the increase of the dissociation of  $H_2$  molecule (Godard et al. 2019). However, the chemical effects of high fluxes of cosmic rays are less pronounced. Even at the highest cosmic ray ionization rates detected in dense clouds in the vicinity of supernova remnants, the gas is molecular ( $H/H_2 \sim 0.01$ ) and photodesorption is not effective enough to evaporate icy mantles of dust grains. However, we show that there is a strong dependence of the  $H_2$  excitation on the cosmic ray ionization rate in C-type shocks.

## 4.2 Comparison with observations

Neufeld et al. (2007) carried out spectroscopic mapping observations using the Infrared Spectrograph of the *Spitzer Space Telescope* towards the regions where a supernova remnant interacts with a molecular cloud – W44 region E, W28 F, 3C 391, and IC 443 C. These observations led to the detection of the S(0)–S(7) pure rotational lines of molecular hydrogen. Emission in these lines likely originates in molecular gas subject to a slow, non-dissociative shock (Neufeld et al. 2007). Hewitt et al. (2009) carried out analogous observations towards another six supernova remnants that show evidence of shocked molecular gas. The calculated  $H_2$  OPR and the mean excitation temperature are plotted in Fig. 3 for these data. Mean excitation temperatures of *para*- $H_2$  rotational levels  $2 \leq j \leq 6$  lie in the range 400–700 K that are consistent with the presence of non-dissociative shocks of speed about 10–20  $\text{km s}^{-1}$ . Tram

et al. (2018) modelled the bow shock by a statistical distribution of planar shocks, and found that emission by bow shock is generally dominated by low-velocity shocks.

Vaupré et al. (2014) used molecular line observations to constrain cosmic ray ionization rate in molecular clouds in the vicinity of the W28 supernova remnant. Towards positions located close to the supernova remnant, they found cosmic ray ionization rates of the order of  $10^{-15} \text{ s}^{-1}$ . Indriolo et al. (2010) observed interstellar absorption of  $H_3^+$  along sightlines that pass through diffuse gas near the supernova remnant IC 443 and deduced ionization rates of the same order. The  $H_2$  OPR of 0.5–1.5 and excitation temperatures of 400–700 K for low-lying pure rotational levels are consistent with the cosmic ray ionization rate  $\zeta \simeq 10^{-15} \text{ s}^{-1}$  and pre-shock gas density  $n_{H, \text{tot}} \simeq 10^4 \text{ cm}^{-3}$  (see Fig. 3). The observations of  $H_2$  excitation must be supplemented with the independent determination of ionization rate or gas density in order to reveal a unique set of physical conditions; see also discussion by Godard et al. (2019). We note that Gusdorf et al. (2012) discussed the effect of cosmic ray ionization rate on the populations of rotational levels of  $H_2$  in their analysis of the W28 F, but the dependence of  $H_2$  OPR on the cosmic ray ionization rate was not considered in their work.

Shinn et al. (2011, 2012) presented near-infrared spectral studies of the shocked  $H_2$  gas in the supernova remnant IC 443 using the Infrared Camera aboard the *AKARI* satellite. Shinn et al. (2012) estimated the  $H_2$  OPR in IC 443 B equal to  $2.4 \pm 0.4$  and  $2.1 \pm 0.3$  for levels  $(v, j) = (0, 11-13)$  and  $(1, 1-3)$ , respectively. For regions C and G in IC 443, the  $H_2$  OPR for ro-vibrationally excited levels is close to 3. Shinn et al. (2012) suggested that obtained non-equilibrium OPR for region B probably originates from the reformation of  $H_2$  on dust grains behind the dissociative J-type shock. According to our calculations, the  $H_2$  OPR for vibrationally excited rotational levels is lower than 3 for most of the models of C-type shocks at  $\zeta \leq 10^{-15} \text{ s}^{-1}$  (see Fig. 3). The value obtained for IC 443 B is consistent with non-dissociative shock wave in the medium with high cosmic ray ionization rate. The  $H_2$  OPR close to 3 may be result of the emission from dissociative shock wave or the high initial value of  $H_2$  OPR. The difficulty in interpretation of observations is that multiple shocks, both non-dissociative and dissociative, might be present along the line of sight (e.g. Neufeld et al. 2007).

The important question that is not discussed in this study is the shapes of spectral lines of  $H_2$  molecule and velocity shifts between lines of *para*- $H_2$  and *ortho*- $H_2$ . Recently, Neufeld et al. (2019) carried out spectrally resolved observations of pure rotational lines of  $H_2$  molecule using the EXES instrument on *SOFIA* towards the shock region HH7. They reported the detection of systematic velocity shifts between the low-lying rotational lines of *ortho*- $H_2$  and *para*- $H_2$  that provides the first definitive evidence for the conversion of *para*- $H_2$  to *ortho*- $H_2$  behind shock waves. The shock models that use different data on collisional rate coefficients for  $H_2$  molecule predict similar behaviour of OPR for low-lying rotational levels of  $H_2$  (see Fig. 3). In this case, the effect of new collisional data on the magnitude of the velocity shifts between *ortho*- and *para*- $H_2$  rotational lines is expected to be small.

## 5 CONCLUSIONS

We study the effect of new  $H_2$ –H collisional rate coefficients published by Lique (2015) and Bossion et al. (2018) on the excitation of molecular hydrogen in C-type shocks. The new  $H_2$ –H collisional data are state of the art and are based on the most accurate  $H_3$  PES. The main results of the paper are summarized here:

(i) At high gas temperatures, the data by Lique (2015) predict lower rates, by a factor of 1–3, of collisional (de-)excitation of H<sub>2</sub> rotational levels belonging to vibrationally excited states compared with the data by Wrathmall et al. (2007) with the inclusion of reactive channels. As a result, the rate coefficients for H<sub>2</sub>–H collisions by Lique (2015) and Bossion et al. (2018) yield lower column densities of H<sub>2</sub> rotational levels of vibrationally excited states than the data by Wrathmall et al. (2007).

(ii) The effect of new collisional data is substantial in the determination of H<sub>2</sub> OPR for rotational levels of the first vibrationally excited state. The H<sub>2</sub> OPR integrated over the shock length is lower than high-temperature equilibrium value for most of the shock models at  $\zeta \lesssim 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ . It is valid for rotational levels of both the ground and vibrationally excited states.

(iii) The *para-to-ortho*-H<sub>2</sub> conversion rate in the shock strongly depends on the cosmic ray ionization rate at moderate shock speeds – there is a substantial increase of the H<sub>2</sub> OPR of the shocked gas as the cosmic ray ionization rate increases from  $10^{-17}$  to  $10^{-15} \text{ s}^{-1}$ . The H<sub>2</sub> OPR and the excitation temperature can be used to constrain physical parameters from observations of molecular hydrogen in interstellar shocks.

(iv) The H<sub>2</sub>–H collisions are the main H<sub>2</sub> dissociation channel at high shock speeds. The data by Bossion et al. (2018) predict several times higher dissociation rate in H<sub>2</sub>–H collisions than an estimate based on calculations by Dove & Mandy (1986). The H<sub>2</sub> dissociation takes place from high-lying ro-vibrationally excited H<sub>2</sub> levels. The data on collisional excitation of high-lying H<sub>2</sub> levels are as important as dissociation rates.

(v) The H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions contribute about 1–5 percent to the total dissociation rate. The dissociation of H<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions from the ground vibrational state and from vibrationally excited states is taken into account.

(vi) The data by Wan et al. (2018) on H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions lead to lower (de-)excitation rates of H<sub>2</sub> molecule than the data by Flower & Roueff (1998, 1999) by a factor of about 1.5–2 for low rotational levels. As a result, the rate of H<sub>2</sub> cooling is less effective in the model using new data on H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions.

(vii) The effect of the excitation of H<sub>2</sub> by H<sup>+</sup> ions and by non-thermal electrons produced by cosmic rays is non-negligible only at low shock speeds and at moderate cosmic ray ionization rates.

## ACKNOWLEDGEMENTS

AVN acknowledges the Russian Science Foundation (RSF) grant 16-12-10225. DB, YS, and FL were supported by the ‘Programme National Physique et Chimie du Milieu Interstellaire’ (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES. YS would like to thank support from the Computing Center of the ‘Institut National de Physique Nucléaire’ (IN2P3). We are grateful to Dr. Wan for providing the collisional rate coefficients for H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> collisions.

## REFERENCES

Bayet E., Williams D. A., Hartquist T. W., Viti S., 2011, *MNRAS*, 414, 1583  
 Black J. H., van Dishoeck E. F., 1987, *ApJ*, 322, 412  
 Bossion D., Scribano Y., Lique F., Parlant G., 2018, *MNRAS*, 480, 3718  
 Bouakline F., Althorpe S., Larregaray P., Bonnet L., 2010, *Mol. Phys.*, 108, 969  
 Bovino S., Grassi T., Schleicher D. R. G., Caselli P., 2017, *ApJ*, 849, L25  
 Bron E., LePetit F., LeBourlot J., 2016, *A&A*, 588, A27  
 Ceballos A., Garcia E., Laganà A., 2002, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 371

Chabot M., Béroff K., Gratier P., Jallat A., Wakelam V., 2013, *ApJ*, 771, 90  
 Chapman J. F., Wardle M., 2006, *MNRAS*, 371, 513  
 Dabrowski I., 1984, *Can. J. Phys.*, 62, 1639  
 Dove J. E., Mandy M. E., 1986, *ApJ*, 311, L93  
 Draine B. T., 2011, *Physics of the Interstellar and Intergalactic Medium*. Princeton Univ. Press, Princeton, NJ  
 Ehrhardt H., Langhans L., Linder F., Taylor H. S., 1968, *Phys. Rev.*, 173, 222  
 England J. P., Elford M. T., Crompton R. W., 1988, *Aust. J. Phys.*, 41, 573  
 Flower D., 2007, *Molecular Collisions in the Interstellar Medium*. Cambridge Univ. Press, New York  
 Flower D. R., Pineau des Forêts G., 2015, *A&A*, 578, A63  
 Flower D. R., Roueff E., 1998, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31, 2935  
 Flower D. R., Roueff E., 1999, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32, 3399  
 Flower D. R., Roueff E., Zeppen C. J., 1998, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31, 1105  
 Flower D. R., Pineau des Forêts G., Walmsley C. M., 2006, *A&A*, 449, 621  
 Furuya K., Aikawa Y., Hama T., Watanabe N., 2019, *ApJ*, preprint (arXiv:1908.01966)  
 Gaches B. A. L., Offner S. S. R., 2018, *ApJ*, 861, 87  
 Gerjuoy E., Stein S., 1955, *Phys. Rev.*, 97, 1671  
 Giannini T., Nisini B., Neufeld D., Yuan Y., Antonucci S., Gusdorf A., 2011, *ApJ*, 738, 80  
 Godard B., Pineau des Forêts G., Lesaffre P., Lehmann A., Gusdorf A., Falgarone E., 2019, *A&A*, 622, A100  
 Goldsmith P. F., Li D., 2005, *ApJ*, 622, 938  
 Goldsmith P. F., Li D., Krčo M., 2007, *ApJ*, 654, 273  
 González-Lezana T., Honvault P., 2017, *MNRAS*, 467, 1294  
 Gusdorf A., Anderl S., Güsten R., Stutzki J., Hübers H.-W., Hartogh P., Heyminck S., Okada Y., 2012, *A&A*, 542, L19  
 Heays A. N., Bosman A. D., van Dishoeck E. F., 2017, *A&A*, 602, A105  
 Hewitt J. W., Rho J., Andersen M., Reach W. T., 2009, *ApJ*, 694, 1266  
 Hocuk S., Szűcs L., Caselli P., Cazaux S., Spaans M., Esplugues G. B., 2017, *A&A*, 604, A58  
 Indriolo N., Blake G. A., Goto M., Usuda T., Oka T., Geballe T. R., Fields B. D., McCall B. J., 2010, *ApJ*, 724, 1357  
 Kalvāns J., 2018, *MNRAS*, 478, 2753  
 Kaufman M. J., Neufeld D. A., 1996, *ApJ*, 456, 611  
 Larsson M., Geppert W. D., Nyman G., 2012, *Rep. Prog. Phys.*, 75, 066901  
 LeBourlot J., 1991, *A&A*, 242, 235  
 LeBourlot J., Pineau des Forêts G., Flower D. R., 1999, *MNRAS*, 305, 802  
 LeBourlot J., Pineau des Forêts G., Flower D. R., Cabrit S., 2002, *MNRAS*, 332, 985  
 Lique F., 2015, *MNRAS*, 453, 810  
 Lique F., Honvault P., Faure A., 2012, *J. Chem. Phys.*, 137, 154303  
 Lique F., Honvault P., Faure A., 2014, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 33, 125  
 McElroy D., Walsh C., Markwick A. J., Cordiner M. A., Smith K., Millar T. J., 2013, *A&A*, 550, A36  
 Mackey J., Walch S., Seifried D., Glover S. C. O., Wunsch R., Aharonian F., 2019, *MNRAS*, 486, 1094  
 Mandy M. E., Martin P. G., 1993, *ApJS*, 86, 199  
 Martin P. G., Mandy M. E., 1995, *ApJ*, 455, L89  
 Martin P. G., Keogh W. J., Mandy M. E., 1998, *ApJ*, 499, 793  
 Melnick G. J., Kaufman M. J., 2015, *ApJ*, 806, 227  
 Mielke S. L., Garrett B. C., Peterson K. A., 2002, *J. Chem. Phys.*, 116, 4142  
 Murga M. S., Varakin V. N., Stolyarov A. V., Wiebe D. S., 2019, *Astron. Rep.*, 63, 633  
 Nesterenok A. V., 2018, *Ap&SS*, 363, 151  
 Neufeld D. A., Yuan Y., 2008, *ApJ*, 678, 974  
 Neufeld D. A. et al., 2006, *ApJ*, 649, 816  
 Neufeld D. A., Hollenbach D. J., Kaufman M. J., Snell R. L., Melnick G. J., Bergin E. A., Sonnentrucker P., 2007, *ApJ*, 664, 890  
 Neufeld D. A., DeWitt C., Lesaffre P., Cabrit S., Gusdorf A., Tram L. N., Richter M., 2019, *ApJ*, 878, L18  
 Nisini B., Giannini T., Neufeld D. A., Yuan Y., Antonucci S., Bergin E. A., Melnick G. J., 2010, *ApJ*, 724, 69  
 Öberg K. I., 2016, *Chem. Rev.*, 116, 9631

- Padovani M., Marcowith A., Hennebelle P., Ferrière K., 2016, *A&A*, 590, A8
- Padovani M., Galli D., Ivlev A. V., Caselli P., Ferrara A., 2018, *A&A*, 619, A144
- Pagani L. et al., 2009, *A&A*, 494, 623
- Pagani L., Roueff E., Lesaffre P., 2011, *ApJ*, 739, L35
- Pagani L., Lesaffre P., Jorfi M., Honvault P., González-Lezana T., Faure A., 2013, *A&A*, 551, A38
- Patkowski K., Cencek W., Jankowski P., Szalewicz K., Mehl J. B., Garberoglio G., Harvey A. H., 2008, *J. Chem. Phys.*, 129, 094304
- Pineau des Forets G., Flower D. R., McCarrroll R., 1991, *MNRAS*, 248, 173
- Podio L., Lefloch B., Ceccarelli C., Codella C., Bachiller R., 2014, *A&A*, 565, A64
- Schofield K., 1967, *Planet. Space Sci.*, 15, 643
- Schulz W. R., LeRoy D. J., 1965, *J. Chem. Phys.*, 42, 3869
- Shingledecker C. N., Bergner J. B., LeGal R., Öberg K. I., Hincelin U., Herbst E., 2016, *ApJ*, 830, 151
- Shinn J.-H., Koo B.-C., Seon K.-I., Lee H.-G., 2011, *ApJ*, 732, 124
- Shinn J.-H., Lee H.-G., Moon D.-S., 2012, *ApJ*, 759, 34
- Timmermann R., 1998, *ApJ*, 498, 246
- Tiné S., Lepp S., Gredel R., Dalgarno A., 1997, *ApJ*, 481, 282
- Tram L. N., Lesaffre P., Cabrit S., Gusdorf A., Nhung P. T., 2018, *MNRAS*, 473, 1472
- Troscompt N., Faure A., Maret S., Ceccarelli C., Hily-Blant P., Wiesenfeld L., 2009, *A&A*, 506, 1243
- Vaupré S., Hily-Blant P., Ceccarelli C., Dubus G., Gabici S., Montmerle T., 2014, *A&A*, 568, A50
- Vaytet N., Tomida K., Chabrier G., 2014, *A&A*, 563, A85
- Wakelam V. et al., 2017, *Mol. Astrophys.*, 9, 1
- Wan Y., Yang B. H., Stancil P. C., Balakrishnan N., Parekh N. J., Forrey R. C., 2018, *ApJ*, 862, 132
- Wardle M., 1998, *MNRAS*, 298, 507
- Wardle M., 1999, *ApJ*, 525, L101
- Wilgenbus D., Cabrit S., Pineau des Forêts G., Flower D. R., 2000, *A&A*, 356, 1010
- Wolniewicz L., Simbotin I., Dalgarno A., 1998, *ApJS*, 115, 293
- Wrathmall S. A., Gusdorf A., Flower D. R., 2007, *MNRAS*, 382, 133
- Yoon J.-S., Song M.-Y., Han J.-M., Hwang S. H., Chang W.-S., Lee B., Itikawa Y., 2008, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 37, 913
- Yuan Y., Neufeld D. A., 2011, *ApJ*, 726, 76

## APPENDIX A: CHEMISTRY

In simulations of chemical evolution of the molecular cloud, species are assumed to be initially in atomic form except for hydrogen, which is assumed to be molecular. A simple 0D model is considered in these simulations (see Nesterenok 2018). The calculated chemical composition at  $t = 0.5$  Myr is chosen for the shock wave modelling.

The gas-phase chemical network used here is based on the UDFa, 2012 edition (McElroy et al. 2013). Several updates were done to the chemical network (see Nesterenok 2018). A set of branching ratios for the reactions involving carbon-chain species provided by Chabot

et al. (2013) is used. Photodissociation and photoionization rates of chemical species in the interstellar radiation field and in the cosmic ray-induced UV flux are updated according to Heays, Bosman & van Dishoeck (2017). The dissociation rate of molecular hydrogen by cosmic rays was taken according to Padovani et al. (2018). The photochemistry experiments suggest that the photodissociation of adsorbed molecules is less efficient than the corresponding process in the gas phase (Öberg 2016; Murga et al. 2019). Here, we use solid/gas photodissociation coefficient ratio equal to 0.1 (Kalvāns 2018). Note that the rate of dissociative gas-phase reaction  $H_2-H$  calculated using the rate coefficients provided by UDFa is more than an order of magnitude higher than the accurate one (Bossion et al. 2018).

The properties and size distribution of dust grains determine the rate of  $H_2$  formation and, as a result, the abundance of atomic hydrogen in the cold molecular gas (along with the cosmic ray ionization). A single-sized grain model is considered, the grain radius is taken equal to  $0.05 \mu\text{m}$ , and the dust-gas mass ratio is equal to 0.01. The corresponding grain surface area is about  $10^{-21} \text{cm}^2$  per H. The dust temperature in simulations of the chemical evolution of the dark cloud is equal to 10 K, which approximately corresponds to starless cold dense regions at high visual extinctions  $A_V \sim 10$  (Hocuk et al. 2017).

Once the H atom adsorbs on the surface of a dust grain, it quickly reacts with one of the icy species (CO, HCO, NO, HNO, and others), and, as a result,  $H_2$  molecules form through hydrogen abstraction reactions. The rate of  $H_2$  formation mostly depends on the adsorption rate of H atoms, which in turn depends on the specific surface area of dust grains and the gas temperature. The effective formation rate of  $H_2$  can be expressed as  $R = \gamma n_{H, \text{tot}} n_H$ , where the rate coefficient  $\gamma \simeq (2-3) \times 10^{-17} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  in our simulations. The rate of  $H_2$  formation in a dense interstellar gas is poorly known. In diffuse clouds,  $H_2$  forms with a rate of  $R_{H_2} = (3-5) \times 10^{-17} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  (Wakelam et al. 2017). Here, we assume that  $H_2$  molecule quickly leaves dust grain after the formation, and that one-third of the binding energy of  $H_2$  is deposited statistically as internal excitation of the newly formed  $H_2$  molecule (Black & van Dishoeck 1987). However, the effect of  $H_2$  formation on the  $H_2$  excitation in C-type shocks is negligibly small.

In our model, the hydrogen atom concentration in the gas is approximately equal to  $0.5 \text{cm}^{-3}$  at  $\zeta = 10^{-17} \text{s}^{-1}$  independent of the gas density. Goldsmith & Li (2005) studied HI self-absorption in five dark clouds and found central number densities of H atoms in the range  $2-6 \text{cm}^{-3}$  that corresponds to the cosmic ray ionization rate of  $\zeta \sim 10^{-16} \text{s}^{-1}$ .

This paper has been typeset from a  $\text{\TeX}/\text{\LaTeX}$  file prepared by the author.

# Dynamics of $\text{H} + \text{HeH}^+(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$ : Insight on the Possible Complex-Forming Behavior of the Reaction

Published as part of *The Journal of Physical Chemistry virtual special issue "F. Javier Aoiz Festschrift"*.

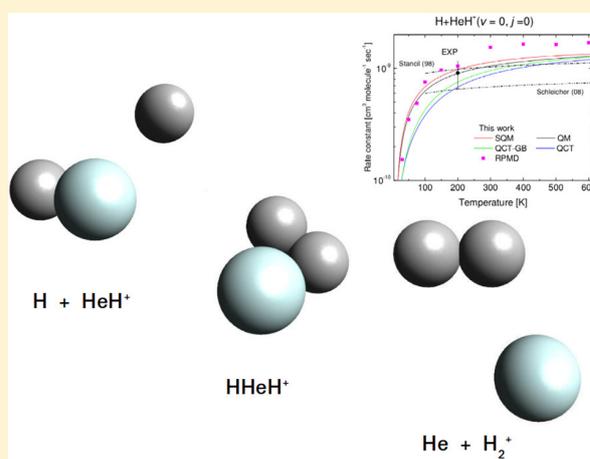
Tomás González-Lezana,<sup>\*,†</sup> Duncan Bossion,<sup>‡</sup> Yohann Scribano,<sup>‡</sup> Somnath Bhowmick,<sup>§</sup> and Yury V. Suleimanov<sup>¶</sup>

<sup>†</sup>Instituto de Física Fundamental, C.S.I.C., Serrano 123, Madrid 28006, Spain

<sup>‡</sup>Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, UMR-CNRS 5299, Université de Montpellier, 34095 Montpellier Cedex, France

<sup>§</sup>Computation-based Science and Technology Research Center, The Cyprus Institute, 20 Konstantinou Kavafi Street, Nicosia 2121, Cyprus

**ABSTRACT:** The  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  reaction has been studied by means of a combination of theoretical approaches: a statistical quantum method (SQM), ring polymer molecular dynamics (RPMD), and the quasiclassical trajectory (QCT) method. Cross sections and rate constants have been calculated in an attempt to investigate the dynamics of the process. The comparison with previous calculations and experimental results reveals that despite the fact that statistical predictions seem to reproduce some of the overall observed features, the analysis at a more detailed state-to-state level shows noticeable deviations from a complex-forming dynamics. We find some differences in cross sections and rate constants obtained in the QCT calculation with a Gaussian binning procedure with respect to previous works in which the standard histogram binning was employed.



## INTRODUCTION

The importance of the helium hydride ion  $\text{HeH}^+$  in early Universe chemistry, being one of the first bond to form by radiative association with protons and playing a crucial role in the formation of molecular hydrogen,<sup>1</sup> explains the interest in the study of those reactive processes in which this species takes part. Thus, for instance,  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$ <sup>2–6</sup> and the corresponding reverse reaction<sup>7–9</sup> have been the subject of a number of both theoretical and experimental investigations over the years.

Quasiclassical trajectory (QCT) calculations have focused on the stereodynamics of the  $\text{H} + \text{HeH}^+$  reaction and the possible isotopic effect when one of the hydrogen atom is substituted either by D or T.<sup>10</sup> Cross sections, on the other hand, have been calculated by means of QCT and quantum mechanical (QM) approaches covering an ample range of collision energies.<sup>4–6,11</sup>

Due to its relevance in the primordial chemistry affecting the cosmic microwave background<sup>12</sup> and the consumption of  $\text{HeH}^+$ <sup>13</sup> the rate constant of the title reaction has been subject of study before. In their study of the chemistry of the early universe, Galli and Palla<sup>14</sup> simply adopted a constant temperature independent value of  $9.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , equal to about one-half of the Langevin collision rate constant, in

order to agree with the earlier ion cyclotron resonance measurement performed by Karpas et al.<sup>15</sup> at  $T = 300 \text{ K}$ . Schleicher et al.<sup>12</sup> proposed an analytical fit for a temperature range between 100 K and  $10^5 \text{ K}$  to the rate constant obtained by numerical integration of cross sections reported in ref 16. More recent investigations have reported values of the rate constant for the  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  reaction for a wide range of temperatures.<sup>2–4</sup>

Various potential energy surfaces (PESs) have been developed since the late 1970s in order to describe the interaction which governs the corresponding reactive scattering processes.<sup>17–23</sup> One of the most noticeable features of the system is the existence of a potential energy minimum about 1.09 eV below the  $\text{HeH}^+ + \text{H}$  arrangement and 0.35 eV below the  $\text{He} + \text{H}_2^+$  channel which corresponds to a stable intermediate  $\text{HeH}_2^+$  collinear species.<sup>23</sup> The value of this potential well depth is therefore of the same order of magnitude of some other related reactive systems involving a diatomic ion formed with hydrogen and a rare gas atom such as  $\text{HeHeH}^+$  ( $\sim 0.7 \text{ eV}$ ) or  $\text{HeNeH}^+$  ( $\sim 0.5 \text{ eV}$ ). In previous

**Received:** June 27, 2019

**Revised:** November 8, 2019

**Published:** November 14, 2019

investigations the dynamics of these processes have been studied by a combination of theoretical methods which included statistical techniques.<sup>24–27</sup> These approaches assume the formation of an intermediate complex between reactants and products and therefore one can learn a lot about the actual dynamics of the process analyzing the performance of these methods. In the above mentioned reactions, Ne+NeH<sup>+</sup>, Ne + HeH<sup>+</sup> and He + NeH<sup>+</sup>, the agreement of predictions from a statistical quantum method (SQM) with both QM and QCT results were found to depend in some cases on the collision energy range under consideration, the value of the total angular momentum or the initial rovibrational state of the corresponding reactant diatom. In this work we have employed such a SQM method<sup>28–30</sup> in combination with QCT and ring polymer molecular dynamics (RPMD) using the PES of Ramachandran et al.<sup>25</sup> to study the dynamics of the H + HeH<sup>+</sup> → He + H<sub>2</sub><sup>+</sup>.

The structure of the paper is as follows: First we show the details of the theoretical methods employed in the calculations, then we will present and discuss the results, and we end with the corresponding conclusions.

## METHODS

**Statistical Quantum Method.** The present statistical method<sup>28–30</sup> has been successfully applied to study atom–diatom complex-forming reactions involving collisions with, for example, H<sub>2</sub><sup>31</sup> or O<sub>2</sub>.<sup>32,33</sup> Investigations on reactions involving rare gas atoms such as Ne or He and H<sup>24,27</sup> were carried out by means of statistical predictions in comparison with exact QM results.

The state-to-state reaction probability  $P_{v,j;v',j'}^J(E_c)$  for a specific value of the total angular momentum  $J$  can be approximated within the context of the statistical approach as follows:

$$P_{v,j;v',j'}^J(E_c) = |S_{v,j;v',j'}^J(E_c)|^2 \simeq \frac{p_{v,j}^J(E_c)p_{v',j'}^J(E_c)}{\sum_{v'',j''} p_{v'',j''}^J(E_c)} \quad (1)$$

Here  $p_{v,j}^J(E_c)$  and  $p_{v',j'}^J(E_c)$  correspond to capture probabilities for the formation of the complex from the HeH<sup>+</sup>( $v,j$ ) initial state and its subsequent fragmentation to the H<sub>2</sub><sup>+</sup>( $v',j'$ ) final state at the collision energy  $E_c$ . The sum on the denominator of eq 1 runs for all energetically open states from both reactants and products arrangements. The corresponding integral cross section (ICS) is obtained by means of the standard partial wave average<sup>29</sup> of the above-mentioned state-to-state reaction probability  $P_{v,j;v',j'}^J(E_c)$  and the rate constant is computed by integration of the cross section on a Boltzmann distribution. The maximum value of the total angular momentum  $J_{\max}$  required for these calculations is 45.

The statistical calculation were performed both under the centrifugal sudden (CS) approximation and within a coupled-channel scheme to solve the corresponding log derivative propagation. Comparisons between both approaches revealed noticeable differences which suggested the convenience of discarding the numerical cheaper CS version.

The values of the capture  $R_{\min}$  and asymptotic  $R_{\max}$  radii defining the region in which the calculation is performed are, for the H + HeH<sup>+</sup> arrangement, 1.57 and 36.67 Å, and, for the product He + H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 1.28 and 29.0 Å, respectively.

**Quasiclassical Trajectory Method.** The QCT calculations were performed solving classical Hamiltonian equations

the details on the methodology can be found in our previous papers<sup>34,35</sup> as well as other well-known papers.<sup>37,38</sup> In this work, we use the Gaussian binning (GB) procedure proposed by Bonnet and Rayez,<sup>39</sup> implementing a special treatment of the trajectories ending below the quantum zero-point energy (ZPE) of the diatomic product, as explained below. In their original work, Bonnet and Rayez have proposed this weighted trajectories scheme for transition between pure vibrational levels. Later, Bonnet and Espinosa-Garcia<sup>40</sup> have shown that for transitions between rovibrational levels, the results obtained with the GB procedure for both pseudo quantum numbers ( $\tilde{\nu}, \tilde{j}$ ) are very similar to the ones obtained with a GB scheme for the pseudovibrational quantum number  $\tilde{\nu}$  and a histogram binning (HB) scheme for the pseudorotational quantum number  $\tilde{j}$ . This good agreement can be simply explained by the high density of rotational levels for a given vibrational level such that the energy spacing between different rotational levels is too small for the GB to change the global assignment of rotational quantum numbers. We thus follow in this work this simplified strategy by GB-weighting the vibrational pseudo-quantum number and we use a standard HB weighting scheme for pseudorotational quantum number.

Here, as done under the GB procedure, each trajectory associated with the vibrational pseudo quantum number  $\tilde{\nu}$  is weighted by the factor  $e^{-(\tilde{\nu}-\nu')^2/2\zeta^2}$  where  $\zeta$  is the variance. We have propagated a large number of trajectories for a given initial rovibrational state ( $\nu,j$ ) and at a fixed collisional energy  $E_c$ . At the end of the propagation, trajectories leading to a product arrangement  $\gamma$  were analyzed with an attribution of their pseudo vibrational  $\tilde{\nu}$  and rotational  $\tilde{j}$  quantum numbers using the semiclassical Wentzel–Kramers–Brillouin quantization condition.<sup>36</sup>

At low collisional energy, our classical treatment may lead to the formation of products with internal energy below their quantum ZPE. Here, we propose a modification of the GB procedure to deal with these particular trajectories in the evaluation of the reaction cross sections. In order to do that, for a given  $\gamma$  arrangement, we separate the trajectories into two categories, respectively, those which fail to conserve the product's ZPE, dubbed *unphysical* trajectories, and the rest of the trajectories, labeled as *physical*. We thus determine the trajectory weight  $\mathcal{W}_\alpha^{(\gamma)}$  for a given product arrangement  $\gamma$ —only bound diatomic products are considered for energy reasons—leading to a given final rovibrational channel  $\alpha \equiv \{\nu',j'\}$  as a sum of two contributions:

$$\mathcal{W}_\alpha^{(\gamma)} = \sum_i w_{i\alpha}^{(\gamma)} + \sum_j w_{j\alpha}^{(\gamma)} \quad (2)$$

where  $i$  is now a label running over *physical* trajectories while  $j$  is a label running over *unphysical* trajectories, and where  $w_{\lambda\alpha}^{(\gamma)}$  is a Gaussian weight defined as

$$w_{\lambda\alpha}^{(\gamma)} = e^{-(\tilde{\nu}_\lambda - \nu')^2/2\zeta^2} \Pi(\tilde{\nu}_\lambda - \nu') \Pi(\tilde{j}_\lambda - j') \text{ for } \lambda = i, j \quad (3)$$

In the above equation, we use the property of a rectangular function  $\Pi(\xi - \xi') = 1$  if  $|\xi - \xi'| \leq 1/2$ , and 0 otherwise; the variance  $\zeta$  was chosen in order to get a value of 0.1 for the Gaussian's full width at half-maximum.

At this point, one may notice that, due to the GB procedure, the sum over all rovibrational channels  $\alpha$  of trajectory weights attributed to a given  $\gamma$  arrangement,  $\mathcal{W}^{(\gamma)} = \sum_\alpha \mathcal{W}_\alpha^{(\gamma)}$ , is generally smaller than the actual number of trajectories ending

up in this specific arrangement. This can be seen as a (somewhat spurious) backward effect of the final weighting procedure on the initial trajectory sampling. In order to compensate for this effect, a renormalization procedure was applied to the weights of *physical* trajectories,  $w_{i\alpha}^{(\gamma)}$ , while the weights of *unphysical* trajectories,  $w_{j\alpha}^{(\gamma)}$ , were left untouched. This allows us to retrieve, for each distinct product arrangement, the initial number of *physical* trajectories  $N_{phys}^{(\gamma)}$  while, at the same time, mitigating the importance of *unphysical*, below ZPE, trajectories.

Within this scheme, the state-to-state reaction probability in a given arrangement  $\gamma$  is obtained as

$$P^{(\gamma)}(\nu, j \rightarrow \nu', j'; E_c) = \frac{Z_{\alpha}^{(\gamma)}}{\sum_{\alpha, \gamma} Z_{\alpha}^{(\gamma)}} \quad (4)$$

with

$$Z_{\alpha}^{(\gamma)} = \sum_i A_{\gamma} \times w_{i\alpha}^{(\gamma)} + \sum_j w_{j\alpha}^{(\gamma)} \quad (5)$$

and where  $A_{\gamma}$ , the renormalization factor for the given  $\gamma$  arrangement, is defined as

$$A_{\gamma} = \frac{N_{phys}^{(\gamma)}}{\sum_{i, \alpha} w_{i\alpha}^{(\gamma)}} \quad (6)$$

With eq 4, we thus determine the state-to-state cross section for a given arrangement  $\gamma$ :

$$\sigma_{\nu', j' \leftarrow \nu, j}^{\gamma}(E_c) = \pi [b_{max}^{\nu j}(E_c)]^2 \times P^{(\gamma)}(\nu, j \rightarrow \nu', j'; E_c) \quad (7)$$

where  $b_{max}^{\nu j}(E_c)$  is the maximum impact parameter determined by running small batches of trajectories. This maximum impact parameter was considered reached when there was no more reaction, and inelastic trajectories had  $|\tilde{l}j - j| \leq 0.45$ .

The renormalization procedure presents also the advantage that the ICS to a given arrangement converges to the integral cross section that we can expect using HB procedure if no *unphysical* trajectories are present. Moreover, the rovibrational channel distribution in each arrangement will be changed according to the Gaussian weights, as expected.

We also obtained the median  $\tau_{1/2}$  and average lifetime  $\bar{\tau}$  of the intermediate complex at a state-to-state level or for a specific initial or final state. Each trajectory has his own intermediate complex lifetime  $\tau_i$  (we consider the highest possible value  $\tau_i^{max}$  for a given trajectory which can meet several times this criteria) which is evaluated when the three internuclear distances are below a fixed distance criterion (here this distance is taken to 5 bohr, which corresponds to the maximal internuclear distance when the complex in linear configuration is formed). At the end of the propagation, the median and average of all the lifetimes over the total considered trajectories for a given process (state-to-state or state specific level for a given channel) is evaluated.

We propagate 100 000 trajectories per collisional energy from 0.8 meV to 0.9 eV by energy-steps of 8 meV, the initial atom-diatom distance being 30 bohr.

**Ring Polymer Molecular Dynamics.** The RPMD method takes advantages of the isomorphism between the quantum statistical mechanics of a quantum system and the classical statistical mechanics of a fictitious ring polymer. This ring polymer is composed of copies of the original system (beads) connected by harmonic springs. Hence, RPMD is classical

molecular dynamics in an extended  $n$ -beads imaginary time path integral phase space.<sup>41</sup> It has been proven to be a very reliable method to study bimolecular reaction of insertion type such as typical atom-diatoms with a well<sup>42</sup> and a very complete description of the method can be found in refs 43 and 44. The Hamiltonian in Cartesian coordinates of a system of  $N$  atoms with fictitious ring polymers of  $n$  beads in atomic units is

$$H_n(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \left( \frac{p_i^{(j)2}}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_n^2 |q_i^{(j)} - q_i^{(j-1)}|^2 \right) + \sum_{j=1}^n V(q_1^{(j)}, q_2^{(j)}, \dots, q_N^{(j)}) \quad (8)$$

with  $q_i^{(j)}$  and  $p_i^{(j)}$  the position and momenta of the  $j$ th bead of the  $i$ th atom of the system, and  $q_i^{(0)} \equiv q_i^{(n)}$ . The force constant of the harmonic springs is  $\omega_n = \beta \hbar / n$  and  $\beta = 1/k_B T$  with the temperature  $T$  of the system. We introduce a dividing surface  $s(\mathbf{q}) = 0$  between reactants and products, products being in  $s > 0$  and the reaction coordinate  $\bar{s}(\mathbf{q}) = s(\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N)$  with the centroid variables:

$$\bar{q}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_i^{(j)} \quad (9)$$

As explained in Suleimanov et al.,<sup>45</sup> the method uses a two dividing surfaces formalism that we briefly recall below. The ring polymer flux-side correlation function  $c_{fs}$  that leads to the rate constant calculation when  $t \rightarrow \infty$  is a real and odd function of  $t$  with a discontinuity at  $t \rightarrow 0_+$ . It allows in this limit to define the transition state theory approximation, which is an upper bound to the RPMD rate. We can express the RPMD rate constant as

$$k^{RPMD}(T) = \kappa(s_1) k^{QTST}(s_1) = \kappa(s_1) p(s_1, s_0) k^{QTST}(s_0) \quad (10)$$

The dividing surface  $s_1$  is situated in the transition state region, the second dividing surface is localized in the asymptotic reactant valley and is defined as  $s_0(\bar{\mathbf{q}}) = R_{\infty} - |\bar{\mathbf{R}}| = 0$ ,  $\bar{\mathbf{R}}$  being the centroid of the Jacobi vector that connects the center of mass of the two reactants. The first factor is a  $n$ -beads ring polymer transmission coefficient for a dividing surface in the region of the reaction barrier:

$$\kappa(s_1) = \frac{c_{fs}(t \rightarrow \infty; s_1)}{c_{fs}(t \rightarrow 0_+; s_1)} \quad (11)$$

Here,  $c_{fs}$  is the flux-side correlation function. The second factor is the ratio of ring polymer transmission coefficients with two different dividing surfaces:

$$p(s_1, s_0) = \frac{c_{fs}(t \rightarrow 0_+; s_1)}{c_{fs}(t \rightarrow 0_+; s_0)} \quad (12)$$

It could also be expressed in terms of the centroid potential of mean force (PMF),<sup>44</sup>  $W(s)$ :

$$p(s_1, s_0) = e^{-\beta[W(s_1) - W(s_0)]} \quad (13)$$

$W(s)$  is related to the probability distribution function  $P^{(n)}(s)$  as

$$W(s) = -\frac{1}{\beta} \ln P^{(n)}(s) \quad (14)$$

The third term is expressed as

$$k^{QTST}(s_1) = 4\pi R_\infty^2 \left( \frac{1}{2\pi\beta\mu_R} \right)^{1/2} e^{-\beta[W(s_1) - W(s_0)]} \quad (15)$$

$$k^{QTST}(s_0) = 4\pi R_\infty^2 \left( \frac{1}{2\pi\beta\mu_R} \right)^{1/2} \quad (16)$$

$R_\infty$  being an asymptotic distance between reactants, large enough that no interaction takes place over it,  $\mu_R$  is the reduced mass of the reactants. The calculations are run using the RPMDrate code<sup>46</sup> developed by one of us (Y.V.S.). We computed the RPMD rate constants with different values of  $R_\infty$  and the number of beads to ensure convergence. The centroid potential of mean force profile has been computed using the umbrella integration procedure,<sup>47,48</sup> that bias the dynamics simulation, by dividing the reaction path coordinates into 111 equally spaced windows in the range  $[-0.05; 1.05]$ . The input parameters of the RPMD simulation can be found in Table 1. In order to calculate the ring polymer transmission coefficient (eq 11), the recrossing trajectory evolution (with its centroid constrained at  $s_1$ ) has been carried out for 2 ns after initial thermalization period of 20 ps in the presence of an Andersen thermostat.<sup>49</sup>

## RESULTS

**Cross Sections.** The dependence of the ICS with the collision energy is shown in Figure 1 where present SQM and QCT-GB results are compared with both the QM and QCT-HB cross sections reported in ref 2 for an energy range between  $10^{-5}$  and 0.7 eV. As discussed by Esposito et al., the QCT calculation, the only numerically possible beyond 1 eV in their work,<sup>2</sup> fails however for energies below  $E_c \sim 0.05$  eV remaining clearly below the QM cross sections. The SQM ICS, in turn, exhibits a reasonably good agreement with the QM values for the energy range within 0.03 and 0.2 eV. For  $E_c < 0.03$  eV, the statistical predictions only reproduce qualitatively the trend seen for the QM ICS as the energy decreases, but values are noticeably smaller. When  $E_c > 0.2$  eV, the SQM cross sections decrease faster than both QM and QCT counterparts when the energy increases.

An example of an actual numerical comparison is shown in Table 2, when values of the ICSs obtained with the SQM approach are compared with those obtained in the QCT and QM calculation of ref 2 at  $E_c = 0.001, 0.01,$  and  $0.1$  eV. The difference between the statistical and quantum cross sections of about a factor of  $\sim 2$  found at  $E_c = 0.001$  eV becomes even larger when lower values of the collision energy are considered.

The comparison of these theoretical results with existing experimental work reveals interesting features. In particular, Figure 1 shows items present in inset SQM cross sections, besides the QM values reported in ref 2, and the measurements reported in the early work by Rutherford and Vroom,<sup>50</sup> which extend up to  $\sim 3$  eV. The statistical cross sections, below the QM results, are much closer however to those obtained in the beam apparatus experiment performed in ref 50 and even suggest the slight change in their trend with the collision energy as approaching to  $E_c = 1$  eV. The QCT cross sections shown in the inset of Figure 1, on the other hand, correspond

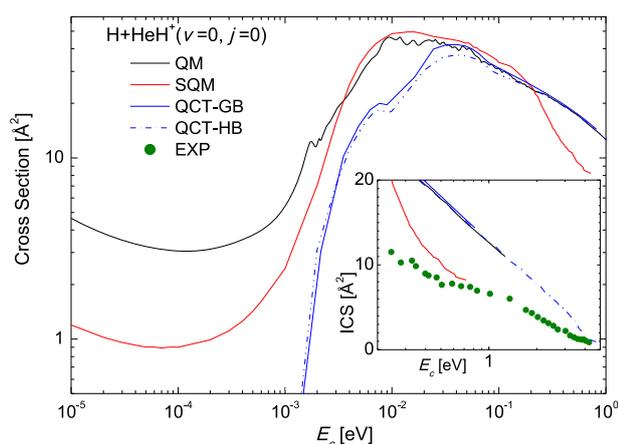
**Table 1. Input Parameters for the RPMD Calculations on the H + HeH<sup>+</sup> Reaction**

	description	
potential energy surface		ref 23
command line parameters		
temp	10, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600	temperature (K)
$N_{\text{beads}}$	512 (10–100 K) 256 (150–200 K) 128 (300–600 K)	number of beads
dividing surface parameters		
$R_\infty$	50 (10 K–20 K) 40 (30 K–75 K) 30 (100 K–600 K)	asymptotic distance between the reactants ( $a_0$ )
$N_{\text{bonds}}$	1	number of forming and breaking bonds
$N_{\text{channel}}$	1	Number of equivalent product channels
He	[0.00, 0.00, -1.93]	Cartesian coordinate of the intermediate geometry ( $a_0$ )
H	[0.00, 0.00, 0.00]	
H	[0.00, 0.00, 2.07]	
thermostat	“Andersen”	thermostat option
biased sampling parameters		
$N_{\text{windows}}$	111	number of windows
$\xi_1$	-0.05	center of the first window
$d\xi$	0.01	window spacing step
$\xi_N$	1.05	center of the last window
$dt$	0.0001	time step (ps)
$k_i$	2.72–21.77	umbrella force constant ((T/K) eV)
$N_{\text{trajectory}}$	100	number of trajectories
$t_{\text{equilibration}}$	20	equilibration period (ps)
$t_{\text{sampling}}$	100	sampling period in each trajectory (ps)
potential of mean force calculation		
$\xi_0$	-0.050	start of umbrella integration
$\xi^{\ddagger}$	0.74 (100 K), <sup>b</sup> 0.75 (10, 150 K) <sup>b</sup> , 0.76 (30, 200, 300 K), <sup>b</sup> 0.78 (20, 400, 500 K) <sup>b</sup> , 0.79 (600 K), <sup>b</sup> 0.80 (50, 75 K) <sup>b</sup>	end of umbrella integration
$N_{\text{bins}}$	4999	number of bins
Recrossing factor calculation		
$dt$	0.0001	time step (ps)
$t_{\text{equilibration}}$	20	equilibration period (ps) of parent trajectories
$N_{\text{totalchild}}$	100 000	number of unconstrained (child) trajectories
$t_{\text{childsampling}}$	2	sampling increment along the parent trajectories (ps)
$N_{\text{child}}$	100	number of child trajectories per one initially constrained configuration
$t_{\text{child}}$	1.5	length of child trajectories (ps)

<sup>a</sup>The explanation of the format of the input file can be found in the RPMDrate code manual (<http://rpmdrate.cyi.ac.cy>). <sup>b</sup>Detected automatically by RPMDrate.

to a calculation performed in this work applying the GB procedure.

The analysis of the state-to-state He + HeH<sup>+</sup> ( $v = j = 0$ ) → He + H<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $v'$ ) reveals the different behavior of each process



**Figure 1.** Integral cross sections for the  $\text{H}+\text{HeH}^+(\nu=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2^+(\nu', j')$  reaction as a function of the collision energy calculated here with the SQM (red) and QCT-GB (solid blue) methods and compared with the QM (black) and QCT-HB (blue dashed-dotted) calculations of ref 2. Units are  $\text{\AA}^2$ . In the inset we show the similar comparison for the collision energy range  $E_c \geq 0.2$  eV including the experimental values from ref 50 (green circles).

**Table 2. Total and vibrationally-resolved Cross Sections for the  $\text{H} + \text{HeH}^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}_2^+(\nu', j')$  Reaction by Means of the Present SQM and QCT Calculations and the QM<sup>2a</sup>**

$E_c = 0.001$ eV	$\sigma_{\text{tot}}$	$\sigma_{\nu'=0}$	$\sigma_{\nu'=1}$	$\sigma_{\nu'=2}$	$\sigma_{\nu'=3}$
QM	5.44	0.90	1.87	1.89	0.79
QCT	0.08	0.01	0.02	0.04	0.01
SQM	2.45	0.98	0.79	0.53	0.14
$E_c = 0.01$ eV	$\sigma_{\text{tot}}$	$\sigma_{\nu'=0}$	$\sigma_{\nu'=1}$	$\sigma_{\nu'=2}$	$\sigma_{\nu'=3}$
QM	45.74	5.97	12.23	17.76	9.78
QCT	18.08	2.98	5.82	6.69	2.59
SQM	48.44	19.91	15.50	10.50	2.52
$E_c = 0.1$ eV	$\sigma_{\text{tot}}$	$\sigma_{\nu'=0}$	$\sigma_{\nu'=1}$	$\sigma_{\nu'=2}$	$\sigma_{\nu'=3}$
QM	30.95	4.79	10.37	9.46	6.35
QCT	28.84	4.76	8.53	9.95	5.61
SQM	33.65	15.53	10.55	5.88	1.68

<sup>a</sup>Units are in  $\text{\AA}^2$ .

depending on the final vibrational excitation of the product diatom  $\text{H}_2^+(\nu')$ . Thus, we notice in Figure 2 how the statistical cross sections for the production of  $\text{H}_2^+(\nu' = 0)$  on its ground vibrational state overestimate the QM result<sup>2</sup> for the intermediate energy range  $10^{-3}$  eV  $\leq E_c \leq 0.4$  eV. It matches perfectly, on the contrary, the QM ICSs beyond the entire cold regime here considered  $E_c < 10^{-3}$  eV down to  $10^{-5}$  eV. For  $\text{H}_2^+(\nu' = 1)$ , the agreement between the QM and SQM calculations is seen however in the above mentioned intermediate energy range. The formation of  $\text{H}_2^+$  in larger vibrationally excited states is clearly not well reproduced by statistical means. This distinct trend is due to certain specificity exhibited by the QM cross sections, which are slightly larger for  $\text{H}_2^+(\nu'=1,2)$  and smaller for both  $\nu' = 0$  and 3. Numerical values of these final vibrational state selected ICSs can be also checked in Table 2 at collision energies of  $E_c = 0.001, 0.01$ , and  $0.1$  eV.

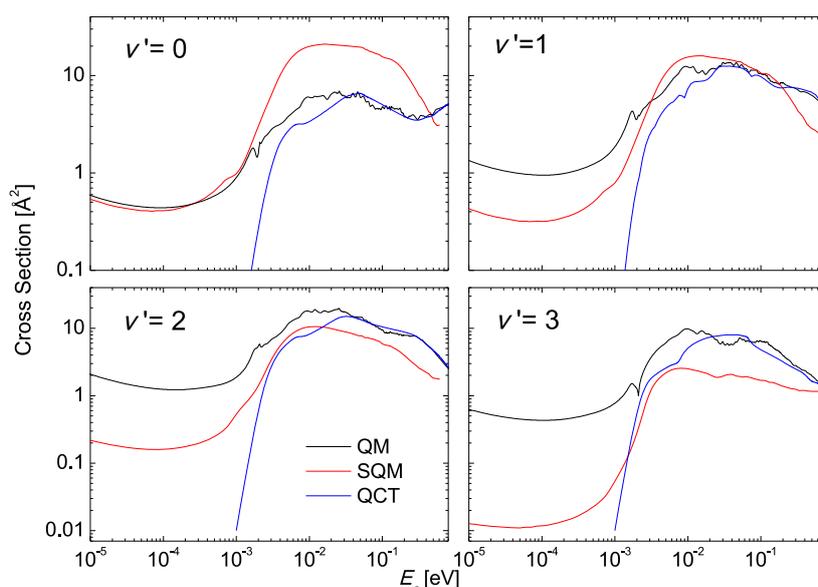
Numerical values of the final vibrational state selected cross sections shown in Table 2 suggest a relevant issue which regards the actual comparison between the SQM results and

both QM and QCT distributions: A tendency to exhibit some inversion, which yields either  $\nu' = 2$  or 3 as the most populated vibrational state, is observed for the three energies in consideration in that table. The QCT calculation, with the only exception of those energies close to the threshold for the reaction beyond  $E_c = 0.001$  eV, seems to reproduce such a behavior as the energy increases. It is clear, on the contrary, that the statistical predictions, which always favor the vibrational ground  $\text{H}_2^+(\nu' = 0)$  level as the most populated state whereas the population for the other states  $\nu' > 0$  in a monotonous decrease with  $\nu'$ , do not provide the correct description of the vibrational distributions.

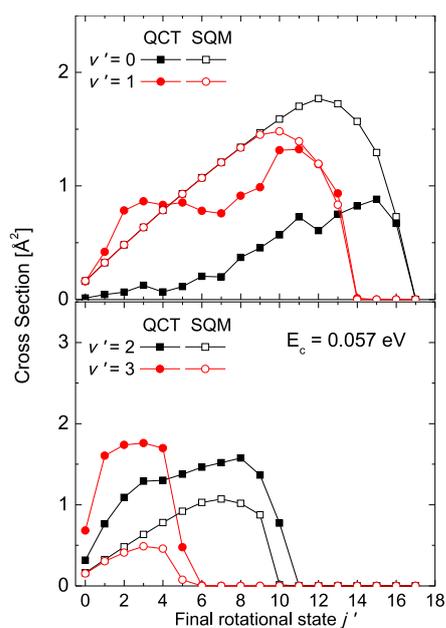
**Rotational Distributions.** We have also calculated SQM and QCT rovibrational distributions for the  $\text{H} + \text{HeH}^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu', j')$  reaction for specific values of the collision energy. Figure 3 shows the population of the different rovibrational states of the product  $\text{H}_2^+(\nu', j')$  at  $E_c = 57$  meV. For that energy, the QCT method yields ICSs in good agreement with the QM results from ref 2 (see Figure 1). The statistical predictions remain slightly bigger but in a reasonably good accord. The comparison at the fine state-to-state level between the QCT and SQM results, shown in Figure 3, reveals that the distribution among the different rotational states exhibits a statistical profile specially for  $\text{H}_2^+(\nu' = 1)$ . The formation of  $\text{H}_2^+$  in its ground vibrational state however seems not to be ruled merely by statistical considerations: values obtained by means of the SQM approach are clearly larger than those calculated with the QCT method. More significant disagreement between both approaches is observed when the rovibrational distributions for  $\nu' = 2$  and 3 (see bottom panel of Figure 3) are compared.

A similar situation is found for a larger collision energy,  $E_c = 0.16$  eV. The corresponding rovibrational cross sections obtained with our SQM and QCT calculations are shown in Figure 4. As for the previous energy under consideration, whereas QCT distributions for the formation of  $\text{H}_2^+(\nu' = 1)$  are well reproduced by the statistical counterpart, SQM predictions for  $\nu' = 0$  remain larger than the QCT cross sections. The two other vibrationally excited states,  $\nu' = 2$  and 3, shown in the bottom panel of Figure 4, display a perhaps better comparison between the QCT and SQM. In view of Figure 1 one supposes that perhaps more disagreement would be seen for larger energies. The analysis of the rovibrational distributions supports, on the other hand, the especially good accord found in the vibrational-state selected  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu' = 1)$  process leading to the formation of  $\text{H}_2^+$  in its first vibrationally excited state.

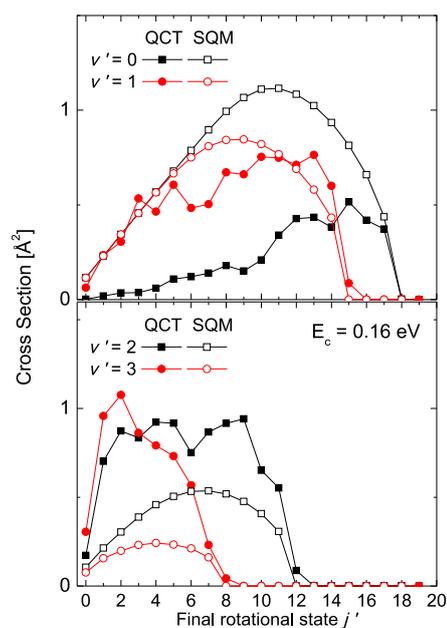
**Centroid Potentials of Mean Force and Ring Polymer Transmission Coefficient.** The profiles of centroid PMF  $W(\xi)$  as functions of the reaction coordinate,  $\xi$ , defined in terms of  $s_0$  and  $s_1$  (see, e.g., ref 44), at  $T = 20$ – $600$  K are plotted in Figure 5A. Apparently, there are two distinct variations along  $\xi$ , one at  $T = 10$ – $75$  K and the other one at higher temperatures ( $T \geq 100$  K). For  $T = 10$ – $75$  K, the PMF profile is essentially barrierless and is a characteristic of an ion–radical complex forming reaction.<sup>51</sup> The profiles are virtually flat before entering the deep-well zone. The deep well is located immediately after the very small thermodynamic maxima observed on these PMFs with a steep negative free energy gradient around it. At higher  $T$  ( $\geq 100$  K), there is a steady decrease in the free energy values leading to the well. It is interesting to note that with the temperature increase, there is a gradual increase in the thermodynamic barrier height in the



**Figure 2.** State-to-state integral cross sections in  $\text{\AA}^2$  for the  $\text{H} + \text{HeH}^+(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(v' = 0-3)$  processes for collision energy between  $10^{-5}$  and 0.7 eV in logarithmic scales. QM (black) results from ref 2 are compared with present SQM (red) and QCT (blue) cross sections.



**Figure 3.** Rotational distributions for the state-to-state  $\text{H} + \text{HeH}^+(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(v', j')$  reactions at  $E_c = 0.057$  eV. QCT (full symbols) and SQM (open symbols) cross sections in  $\text{\AA}^2$  are compared for  $v' = 0, 1$  (top panel) and  $v' = 2, 3$  (bottom panel).

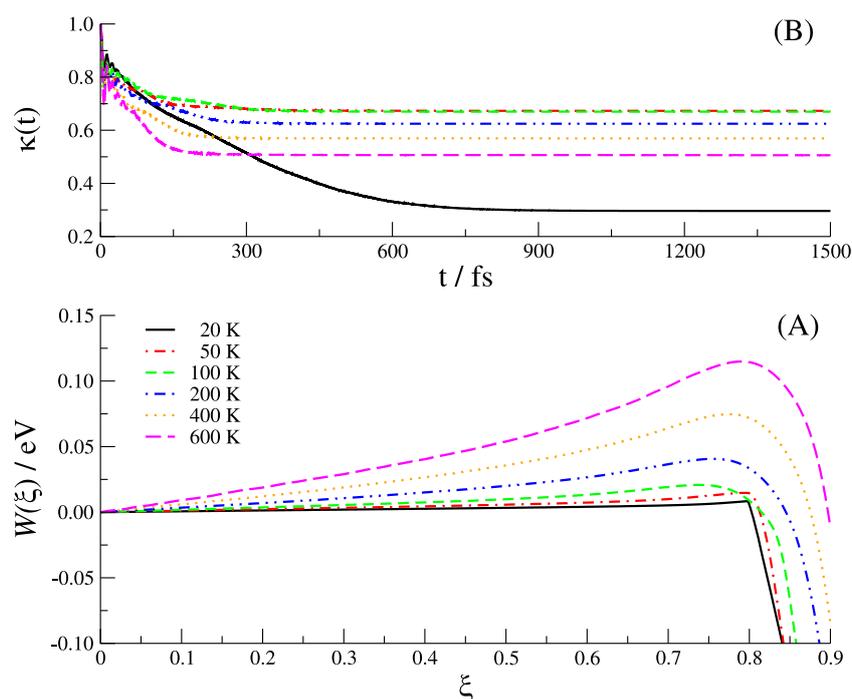


**Figure 4.** Same as Figure 3 for  $E_c = 0.16$  eV.

corresponding PMFs that can reach up to 0.11 eV at 600 K. With the rise of temperature, the reaction coordinate where the formation of well takes place progressively moves to a higher value of  $\xi$ . The maximum in the PMF profile hovers within  $\xi = 0.74-0.80$  for all the temperatures. The umbrella sampling trajectories were not propagated further toward the products side from the well.

The variation in the time-dependent transmission coefficient  $\kappa(t)$  is depicted in Figure 5B. From these plots, it is clear that the recrossing does take place at all the temperatures, and therefore, it plays a crucial role in determining the final RPMD

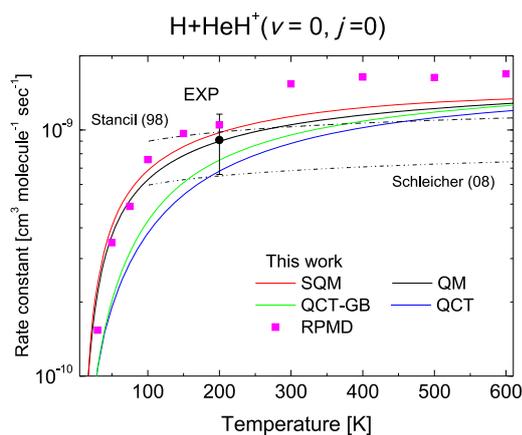
rate constant. A very long propagation time (1.5 ps) is required to converge the  $\kappa(t)$ , since the title reaction proceeds through a complex-forming mechanism. Similar to the PMF profiles, we can separate the characteristics of  $\kappa(t)$  into two categories: one at low temperatures ( $T \leq 75$  K) and the other for  $T \geq 100$  K. In the first case, the plateau value of  $\kappa$  becomes large and is attained faster with the rise in temperature. This is maybe due to the greater capability of the RPMD (child) trajectories to enter and re-enter the complex forming zone at higher temperatures. Note that the plateau values of  $\kappa$  at  $T = 50$  and 75 K are very similar. At higher temperatures ( $T \geq 100$  K), after initial oscillations,  $\kappa(t)$  attains constant value rapidly at around 500 fs. In contrast to the low temperature case, the plateau value of  $\kappa$  decreases with the increase in temperature.



**Figure 5.** (A) Variation of the RPMD potential of mean force,  $W(\xi)$ , (in eV) along the reaction coordinate  $\xi$  for the temperature range 20–600 K. (B) RPMD time dependent transmission coefficient,  $\kappa(t)$ , in the temperature range 20–600 K. The legends correspond to both parts A and B.

This seemingly opposite behavior of  $\kappa(t)$  with temperature is related to the barrier heights in the PMF profiles that increase with temperature for  $T \geq 100$  K and is negligible at low temperatures. This phenomenon is previously observed for the C + H<sub>2</sub> reaction<sup>52</sup> and O + H<sub>2</sub><sup>53</sup> reactions.

**Rate Constants.** Rate constants as a function of the temperature calculated here with the SQM, QCT, and RPMD methods have been compared with results previously reported in the literature. In particular, in Figure 6, values of present



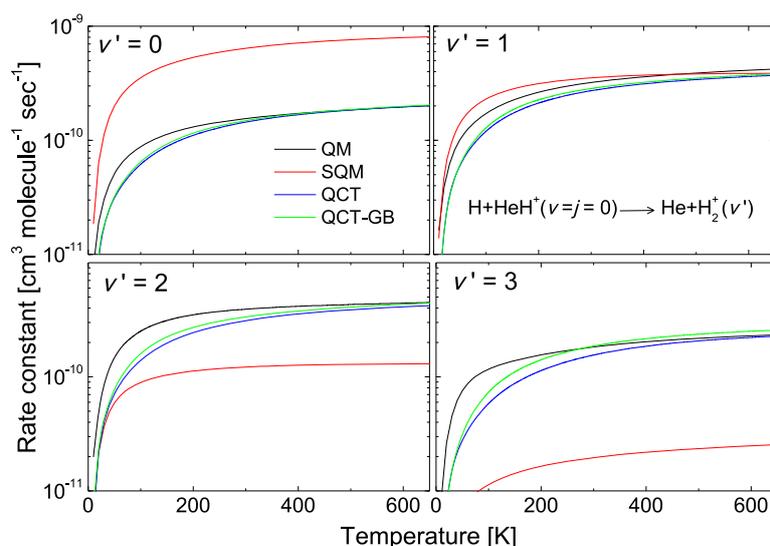
**Figure 6.** Rate constants for the  $\text{H} + \text{HeH}^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  reaction obtained in this work with the RPMD (magenta squares), SQM (red line) and QCT with the Gaussian-binning procedure (green line). Present results are compared with QM (black line) and QCT with histogram-binning (blue lines) from ref 2. The experimental result at  $T = 200$  K by Karpas et al.<sup>15</sup> (black circle with error bars) and rate constants from refs 13 (dashed-dotted-dotted line) and 12 (dashed-dotted-dotted line) are also included for comparison.

rates for a temperature range between 0 and 600 K are shown in comparison with the rate constant at  $T = 200$  K measured in the ion cyclotron resonance experiment of ref 15. This measurement is nicely reproduced by the QM rate constant of Esposito et al.<sup>2</sup> and its error bars extend sufficiently to also validate both the statistical and QCT predictions. It is worth noticing that present SQM rate constant constitutes a fairly good alternative to the QM value, despite it remains larger for the entire temperature domain under consideration. In addition to this, Figure 6 also reveals that the GB procedure certainly introduces some improvement with respect to the rate constants obtained in the QCT calculation of ref 2, where authors employed instead the HB alternative.

Although the RPMD rate constant values for the low temperature regime  $T \leq 100$  K are in a good agreement with both the QM calculation of ref 2 and the present SQM predictions, they remain larger for the higher temperatures. In particular, at  $T = 200$  K, the RPMD value is just inside the upper limit of the error bar of the measurement reported by Karpas et al.<sup>15</sup> A possible explanation for this discrepancy, particularly at high temperatures, may lie in the fact that the interaction potential of the activated reactants at  $s_0$  is not minimized by the chosen value of  $R_\infty$ .

The comparison also includes the rate constants reported in refs 12 and 13, originally obtained for a much wider temperature range ( $100 \text{ K} < T < 10^5 \text{ K}$ ) and commonly employed in astrophysical models. Although actual values are not really that different than those calculated with the present methods, the trend of the rate constants as the temperature increases is not the same.

As discussed in the previous sections with ICSs as a function of the energy, we are interested here in analyzing the behavior of the rate constants at a much finer state-to-state detail. Thus, we have employed the SQM and QCT methods to obtain the

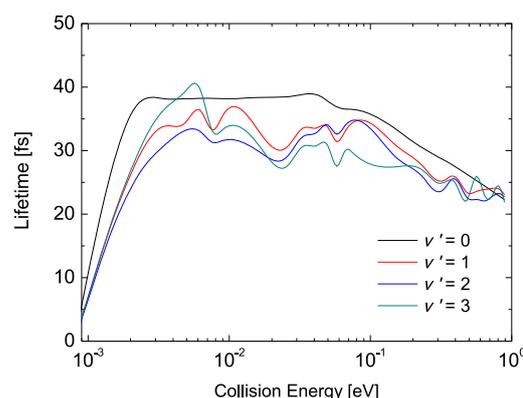


**Figure 7.** Comparison of state-to-state rate constants for the  $\text{H} + \text{HeH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(v')$  reaction obtained with present SQM (red line) and QCT with the Gaussian-binning methods (green line) and those from ref 2 calculated with QM (black line) and QCT (blue lines) calculations.

thermal rates for the corresponding  $\text{He} + \text{HeH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2^+(v') + \text{He}$  processes in which the final vibrational state of  $\text{H}_2^+(v')$  is specified. In Figure 7, we compare present results for  $\text{H}_2^+(v' = 0-3)$  with those obtained in the QM and QCT calculations reported by Esposito et al.<sup>2</sup> It is now again clear that the only case in which all rate constants are in a remarkably good agreement is for the formation of  $\text{H}_2^+$  in its first vibrationally excited state  $v' = 1$ . In the other cases, the statistical predictions remain clearly above ( $v' = 0$ ) or below ( $v' = 2, 3$ ) both the QM and QCT results. It then seems that the apparent good accord with the QM rate constants seen in Figure 6 is result of a sort of averaged balance among all vibrational states, even if the SQM approach is far to provide the right description of the process for some of them. Whereas the statistical prediction favors the production of the  $\text{HeH}^+$  in its ground vibrational state and yields decreasing rate constants as final vibrational excitation increases, both QCT and QM point out certain inversion in favor of the  $v' = 1$  case. Present results also suggest the convenience of the GB procedure in the QCT calculations since the state-to-state rate constants shown in Figure 7 obtained in such way differ from those obtained with the HB alternative<sup>2</sup> given the slightly better agreement with the QM counterparts.

## DISCUSSION

The analysis of the collision complex lifetime obtained with the QCT approach also gives some further indication of the dynamics of the process. The dependence with the collision energy reveals that lifetimes display a maximum value which remains slightly fluctuating between 30 and 40 fs eV at  $0.002 \text{ eV} \leq E_c \leq 0.08 \text{ eV}$ . For higher collision energies, the calculated lifetime starts to decrease. This sudden change suggests that the dynamics of the process is shifting to a direct pathway which does not necessarily involves the formation of an intermediate complex between reactants and products. Therefore, this would explain the deviations observed for the statistical ICSs in comparison with the QM and QCT results (see Figure 1), which remain larger for the highest energies here considered. Estimation of such a lifetime for product



**Figure 8.** Collision average lifetimes in fs obtained with present QCT calculation for the  $\text{H} + \text{HeH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(v' = 0-3)$  reaction.

vibrational state selected processes shown in Figure 8 does not lead however to significant differences depending on the specific  $\text{H}_2^+(v')$ . Thus, the apparent better agreement of the SQM predictions with both QM and QCT ICSs for the formation of vibrationally excited  $\text{H}_2^+(v' = 1, 2)$  as compared with the  $v' = 0$  and 3 cases cannot be explained in terms of longer lifetimes for the corresponding intermediate complex. In any case, the actual values of such lifetimes, 40–50 fs at maximum, certainly suggest that the departure from a purely statistical behavior is clearly an expectable result.

ICSs reported in ref 4 included the Langevin expression calculated in terms of the dipole polarizability of the incoming atom, the vacuum electricity constant and the collision energy. The comparison with the corresponding QM result revealed a clear overestimation of this capture cross section over the entire collision energy there considered ( $E_c \leq 800 \text{ meV}$ ). This is clearly at odds with respect to our present findings which indicate that the SQM predictions are, in general, below the QM cross sections. But the most striking difference with the trend followed by the Langevin cross section shown by De Fazio<sup>4</sup> regards the behavior at the low energy regime. Although

a detailed inspection can not be seen from Figure 2 of ref.<sup>4</sup> it seems clear that the Langevin result is far to reproduce the QM cross section at low energies, a feature which is clearly seen on the contrary for the SQM cross sections.

Present results exhibit a clear distinct behavior with the temperature (at the  $T \leq 600$  K range) as compared with those rate constants employed in an astrophysical context, that is, those from refs 13 and 12. The trend shown by these two sets of data is clearly smoother as the temperature increases, whereas both present rate constants and those reported in ref 2 display a much more marked dependence with  $T$ , especially for the lowest values. At  $T \sim 600$  K a suggested tendency to stabilize in a nearly constant value of the rate constant led to the QM, QCT and statistical predictions to have slightly larger rates than those reported by Stancil et al.<sup>13</sup> and Schleicher et al.<sup>12</sup>

In their QCT calculation, Esposito et al.<sup>2</sup> perform the final analysis by the HB technique, indicating that the title reaction, as opposed to the reverse process  $\text{He} + \text{H}_2^+$ , is not affected by ZPE issues or the specific choice of the binning procedure. Our results, on the contrary, suggest that the application of the GB yield differences with respect to the HB, especially the rate constants as shown in Figures 6 and 7. Discrepancies between both approaches seem to increase with the vibrational excitation of the product  $\text{H}_2^+(\nu')$  and, in most of the cases, a better agreement with the QM results is seen for the GB case.

## CONCLUSIONS

The dynamics of the  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  reaction has been investigated by means of a SQM, RPMD, and QCT calculations. Up to our knowledge this is the first time the title process is studied to see the role played by complex-forming mechanisms, a pathway previously observed in reactions with similar potential wells in the intermediate region. The statistical predictions certainly reproduce some of the overall features observed in both cross sections and rate constants observed in previous QM studies but a state-to-state analysis reveals certain inversion in the population of the vibrationally excited  $\text{H}_2^+(\nu' > 0)$  states. Moreover, the QCT analysis reveals that the calculated complex lifetimes are too short to expect a purely statistical dynamics. We have found the convenience of the GB procedure in the analysis performed within the QCT calculation. The RPMD approach has shown to yield rate constants in good agreement over the entire temperature range under consideration, down as low as 10 K, as long as the  $R_\infty$  parameter is set far enough apart (about 3–4 times the maximum impact parameter found in the QCT calculation).

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*(T.G.-L.) E-mail: [t.gonzalez.lezana@csic.es](mailto:t.gonzalez.lezana@csic.es).

### ORCID

Tomás González-Lezana: 0000-0003-0010-5219

Somnath Bhowmick: 0000-0001-7498-2463

Yury V. Suleimanov: 0000-0001-9978-2791

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

T.G.-L. would like to express thanks for support from the MINECO with Grant No. FIS2017-83157-P. This work was

supported by the “Programme National Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP cofunded by CEA and CNES. Y.S. would like to express thanks for support from the High Performance Computing Platform MESO@LR at the University of Montpellier and from the Computing Center of the “Institut National de Physique Nucléaire” (IN2P3). Y.V.S. and S.B. acknowledge the support of the European Regional Development Fund and the Republic of Cyprus through the Research Promotion Foundation (Projects: INFRASTRUCTURE/1216/0070 and Cy-Tera NEA ΥΠΟΔΟΜΗ/ΣΤΡΑΤΗΓΙΑ/0308/31) Y.S. and D.B. thank Gerard Parlant for useful discussions.

## REFERENCES

- (1) Güsten, R.; Wiesemeyer, H.; Neufeld, D.; Menten, K. M.; Graf, U. U.; Jacobs, K.; Klein, B.; Ricken, O.; Stutzki, J.; et al. Astrophysical Detection of the Helium Hydride Ion  $\text{HeH}^+$ . *Nature* **2019**, *568*, 357–359.
- (2) Esposito, F.; Coppola, C. M.; De Fazio, D. Complementarity between Quantum and Classical Mechanics in Chemical Modeling. The  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$  Reaction: A Rigorous Test for Reaction Dynamics Methods. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (51), 12615–12626.
- (3) Gamallo, P.; Akpınar, S.; Defazio, P.; Petrongolo, C. Quantum Dynamics of the Reaction  $(\text{H}^2\text{S}) + \text{HeHH}^+(\text{X}^2\Sigma^+) \rightarrow \text{H}_2+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{He}(\text{S})$  from Cold to Hyperthermal Energies: Time-Dependent Wavepacket Study and Comparison with Time-Independent Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (33), 6451–6456.
- (4) De Fazio, D. The  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  Reaction from the Ultra-cold Regime to the Three-body Breakup: Exact Quantum Mechanical Integral Cross Sections and Rate Constants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11662–11672.
- (5) Bovino, S.; Gianturco, F.; Tacconi, M. Chemical Destruction of Rotationally ‘Hot’  $\text{HeH}^+$ : Quantum Cross Sections and Mechanisms of its Reaction with H. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *554*, 47–52.
- (6) Bovino, S.; Tacconi, M.; Gianturco, F. A. Cold Chemistry with Ionic Partners: Quantum Features of  $\text{HeH}^+(\text{S})$  with  $\text{H}(\text{S})$  at Ultralow Energies. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (29), 8197–8203.
- (7) De Fazio, D.; de Castro-Vitores, M.; Aguado, A.; Aquilanti, V.; Cavalli, S. The  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  Reaction: Ab Initio Studies of the Potential Energy Surface, Benchmark Time-Independent Quantum Dynamics in an Extended Energy Range and Comparison with Experiments. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (24), 244306.
- (8) Tang, X. N.; Xu, H.; Zhang, T.; Hou, Y.; Chang, C.; Ng, C. Y.; Chiu, Y.; Dressler, R. A.; Levandier, D. J. A Pulsed-field Ionization Photoelectron Secondary Ion Coincidence Study of the  $\text{H}_2^+(\text{X}, \nu=0, \text{N}^+=1) + \text{He}$  Proton Transfer Reaction. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (16), 164301.
- (9) Panda, A. N.; Sathyamurthy, N. Time-dependent Quantum Mechanical Wave Packet Study of the  $\text{He} + \text{H}_2^+(\nu, j) \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  Reaction. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (5), 054304.
- (10) Liang, J.; Liu, X.; Xu, W.; Kong, H.; Zhang, Q. Isotopic Effect on Stereodynamics of the Reactions of  $\text{H} + \text{HeH}^+ / \text{H} + \text{HeD}^+ / \text{H} + \text{HeT}^+$ . *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, *942* (1), 93–97.
- (11) Bovino, S.; Tacconi, M.; Gianturco, F. A.; Galli, D. Ion Chemistry in the Early Universe - Revisiting the Role of  $\text{HeH}^+$  with New Quantum Calculations. *Astron. Astrophys.* **2011**, *529*, A140.
- (12) Schleicher, D. R. G.; Galli, D.; Palla, F.; Camenzind, M.; Klessen, R. S.; Bartelmann, M.; Glover, S. C. O. Effects of Primordial Chemistry on the Cosmic Microwave Background. *Astron. Astrophys.* **2008**, *490* (2), 521–535.
- (13) Stancil, P. C.; Lepp, S.; Dalgarno, A. The Deuterium Chemistry of the Early Universe. *Astrophys. J.* **1998**, *509* (1), 1–10.
- (14) Galli, D.; Palla, F. Chemistry of the Early Universe. *Astron. Astrophys.* **1998**, *335*, 403.
- (15) Karpas, Z.; Anicich, V.; Huntress, W. T. An Ion Cyclotron Resonance Study of Reactions of Ions with Hydrogen Atoms. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70* (6), 2877–2881.

- (16) Linder, F.; Janev, R. K.; Botero, J. Reactive Ion–molecule Collisions Involving Hydrogen and Helium. *Atomic and Molecular Processes in Fusion Edge Plasmas* **1995**, 397–431.
- (17) McLaughlin, D. R.; Thompson, D. L. Ground and Lower Excited State Discrete Ab Initio Electronic Potential Energy Surfaces for Doublet  $\text{HeH}_2^+$ . *J. Chem. Phys.* **1979**, *70* (6), 2748–2769.
- (18) Joseph, T.; Sathyamurthy, N. Dynamics of the Endothermic Reaction  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  on an Accurate Ab Initio Potential Energy Surface. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86* (2), 704–714.
- (19) Aguado, A.; Paniagua, M. A New Functional Form to Obtain Analytical Potentials of Triatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (2), 1265–1275.
- (20) Aguado, A.; Suárez, C.; Paniagua, M. Accurate Fit of the Two Lowest Excited State Potential Energy Surfaces for Doublet  $\text{HeH}_2^+$ . *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (1), 308–315.
- (21) Palmieri, P.; Puzzarini, C.; Aquilanti, V.; Capecchi, G.; Cavalli, S.; De Fazio, D.; Aguilar, A.; Giménez, X.; Lucas, J. M. Ab Initio Dynamics of the  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  Reaction: a New Potential Energy Surface and Quantum Mechanical Cross-sections. *Mol. Phys.* **2000**, *98* (21), 1835–1849.
- (22) Aquilanti, V.; Capecchi, G.; Cavalli, S.; De Fazio, D.; Palmieri, P.; Puzzarini, C.; Aguilar, A.; Giménez, X.; Lucas, J. The  $\text{He} + \text{H}_2^+$  Reaction: a Dynamical Test on Potential Energy Surfaces for a System Exhibiting a Pronounced Resonance Pattern. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318* (6), 619–628.
- (23) Ramachandran, C.; De Fazio, D.; Cavalli, S.; Tarantelli, F.; Aquilanti, V. Revisiting the Potential Energy Surface for the  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  Reaction at the Full Configuration Interaction Level. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469* (1–3), 26–30.
- (24) Koner, D.; Barrios, L.; González-Lezana, T.; Panda, A. N. Wave Packet and Statistical Quantum Calculations for the  $\text{He} + \text{NeH}^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{Ne}$  Reaction on the Ground Electronic State. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (11), 114302.
- (25) Koner, D.; Barrios, L.; González-Lezana, T.; Panda, A. N. Scattering Study of the  $\text{Ne} + \text{NeHH}^+(v_0=0, j_0=0) \rightarrow \text{NeH}^+ + \text{Ne}$  Reaction on an Ab Initio Based Analytical Potential Energy Surface. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144* (3), 034303.
- (26) Koner, D.; Barrios, L.; González-Lezana, T.; Panda, A. N. State-to-State Dynamics of the  $\text{Ne} + \text{HeHH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{NeH}^+(v', j') + \text{He}$  Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (27), 4731–4741.
- (27) Koner, D.; Barrios, L.; González-Lezana, T.; Panda, A. N. Quantum, Statistical, and Quasiclassical Trajectory Studies For the  $\text{Ne} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{NeH}^+ + \text{He}$  Reaction on the Ground Electronic State. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (50), 12052–12061.
- (28) Rackham, E. J.; Huarte-Larrañaga, F.; Manolopoulos, D. E. Coupled-channel Statistical Theory of the  $\text{N}(^2D) + \text{H}_2$  and  $\text{O}(^1D) + \text{H}_2$  Insertion Reactions. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343* (3–4), 356–364.
- (29) Rackham, E. J.; González-Lezana, T.; Manolopoulos, D. E. A Rigorous Test of the Statistical Model for Atom–diatom Insertion Reactions. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12895.
- (30) González-Lezana; Statistical, T. Quantum Studies on Insertion Atom–diatom Reactions. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *26*, 29.
- (31) Bonnet, L.; Larrégaray, P.; Rayez, J. C.; González-Lezana, T. Parity Conservation and Polarization of Differential Cross Sections in Complex-forming Chemical Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3951.
- (32) Bargueño, P.; González-Lezana, T.; Larrégaray, P.; Bonnet, L.; Claude Rayez, J. Time Dependent Wave Packet and Statistical Calculations on the  $\text{H} + \text{O}_2$  Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (9), 1127–1137.
- (33) Dayou, F.; Larrégaray, P.; Bonnet, L.; Rayez, J.-C.; Arenas, P. N.; González-Lezana, T. A Comparative Study of the  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$  Reaction Dynamics from Quasiclassical Trajectory and Statistical Based Methods. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 174307.
- (34) Bossion, D.; Scribano, Y.; Lique, F.; Parlant, G. Ro-vibrational Excitation of  $\text{H}_2$  by  $\text{H}$  Extended to High Temperatures. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2018**, *480*, 3718–3724.
- (35) Bossion, D.; Scribano, Y.; Parlant, G. State-to-state Quasiclassical Trajectory Study of the  $\text{D} + \text{Hr}$  Collision for High Temperature Astrophysical Applications. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 084301.
- (36) Berry, M. V.; Mount, K. E. Semiclassical Approximations in Wave Mechanics. *Rep. Prog. Phys.* **1972**, *35*, 315.
- (37) Truhlar, D. G.; Muckerman, J. T. *Atom-molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist*; R. B. Bernstein: 1979.
- (38) Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R. D. Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for  $(\text{H}, \text{H}_2)$ . *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3259.
- (39) Bonnet, L.; Rayez, J.-C. Quasiclassical Trajectory Method for Molecular Scattering Processes: Necessity of a Weighted Binning Approach. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 183–190.
- (40) Bonnet, L.; Espinosa-García, J. The Method of Gaussian Weighted Trajectories. V. On the 1GB Procedure for Polyatomic Processes. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 164108.
- (41) Habershon, S.; Manolopoulos, D. E.; Markland, T. E.; Miller, T. F., III Ring-Polymer Molecular Dynamics: Quantum Effects in Chemical Dynamics from Classical Trajectories in an Extended Phase Space. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 387–413.
- (42) Bhowmick, S.; Bossion, D.; Scribano, Y.; Suleimanov, Y. The low temperature  $\text{D}^+ + \text{HH}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}^+$  Reaction Rate Coefficient: A Ring Polymer Molecular Dynamics and Quasi-classical Trajectory Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 26752.
- (43) Collepardo-Guevara, R.; Suleimanov, Y.; Manolopoulos, D. Bimolecular Reaction Rates from Ring Polymer Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 174713.
- (44) Suleimanov, Y.; Collepardo-Guevara, R.; Manolopoulos, D. Bimolecular Reaction Rates from Ring Polymer Molecular Dynamics: Application to  $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ . *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 044131.
- (45) Suleimanov, Y.; Aoiz, F.; Guo, H. Chemical Reaction Rate Coefficients from Ring Polymer Molecular Dynamics: Theory and Practical Applications. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 8488–8502.
- (46) Suleimanov, Y.; Allen, J.; Green, W. RPMDrate: Bimolecular Chemical Reaction Rates from Ring Polymer Molecular Dynamics. *Comput. Phys. Commun.* **2013**, *184*, 833–840.
- (47) Kästner, J.; Thiel, W. Bridging the Gap Between Thermodynamic Integration and Umbrella Sampling Provides a Novel Analysis Method: “Umbrella Integration”. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (14), 144104.
- (48) Kästner, J.; Thiel, W. Analysis of the Statistical Error in Umbrella Sampling Simulations by Umbrella Integration. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (23), 234106.
- (49) Andersen, H. Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2384.
- (50) Rutherford, J. A.; Vroom, D. A. Study of the Reactions  $\text{H}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  and  $\text{HeH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$  Using Crossed Beam Techniques. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58* (10), 4076–4079.
- (51) Rampino, S.; Suleimanov, Y. V. Thermal Rate Coefficients for the Astrochemical Process  $\text{C} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}_2^+ + \text{H}$  by Ring Polymer Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 9887–9893.
- (52) Hickson, K. M.; Loison, J.-C.; Guo, H.; Suleimanov, Y. V. Ring-polymer Molecular Dynamics for the Prediction of Low-Temperature Rates: an Investigation of the  $(\text{C}^1D) + \text{H}_2$  Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4194–4199.
- (53) Hickson, K. M.; Suleimanov, Y. V. Low-temperature Experimental and Theoretical Rate Constants for the  $\text{O}(^1D) + \text{H}_2$  Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 1916–1923.



---

# Bibliographie

---

- [1] E. W. Kolb et M. S. Turner, *The Early Universe*, volume 69, Addison-Wesley, 1990.
- [2] G. Gamow, Expanding Universe and the Origin of Elements, *Phys. Rev.* **70**, 572 (1946).
- [3] P. J. E. Peebles, Primordial Helium Abundance and the Primordial Fireball. II, *Astrophys. J.* **146**, 542 (1966).
- [4] R. V. Wagoner, W. A. Fowler et F. Hoyle, On the Synthesis of Elements at Very High Temperatures, *Astrophys. J.* **148**, 3 (1967).
- [5] G. Gamow, The Origin of Elements and the Separation of Galaxies, *Phys. Rev.* **74**, 505 (1948).
- [6] A. A. Penzias et R. W. Wilson, A Measurement of Excess Antenna Temperature at 4080 Mc/s., *Astrophys. J.* **142**, 419 (1965).
- [7] R. H. Dicke, P. J. E. Peebles, P. G. Roll et D. T. Wilkinson, Cosmic Black-Body Radiation., *Astrophys. J.* **142**, 414 (1965).
- [8] W. C. Saslaw et D. Zipoy, Molecular Hydrogen in Pre-galactic Gas Clouds, *Nature* **216**(5119), 976 (1967).
- [9] P. J. E. Peebles et R. H. Dicke, Origin of the Globular Star Clusters, *Astrophys. J.* **154**, 891 (1968).
- [10] S. Lepp, P. C. Stancil et A. Dalgarno, TOPICAL REVIEW : Atomic and molecular processes in the early Universe, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **35**(10), R57 (2002).
- [11] P. C. Clark, S. C. O. Glover, R. S. Klessen et V. Bromm, Gravitational Fragmentation in Turbulent Primordial Gas and the Initial Mass Function of Population III Stars, *Astrophys. J.* **727**(2), 110 (2011).
- [12] T. H. Greif, The numerical frontier of the high-redshift Universe, *Comput. Astrophys Cosmol.* **2**(1), 3 (2015).
- [13] S. C. O. Glover, dans *The Molecular Universe*, J. Cernicharo et R. Bachiller, éditeurs, volume 280 of *IAU Symposium*, p. 313, Cambridge University Press, 2011.
- [14] V. Bromm, P. S. Coppi et R. B. Larson, The Formation of the First Stars. I. The Primordial Star-forming Cloud, *Astrophys. J.* **564**(1), 23 (2002).
- [15] J. C. Tan et C. F. McKee, dans *First Stars III*, B. W. O'Shea et A. Heger, éditeurs, volume 990 of *American Institute of Physics Conference Series*, pp. 47–62, 2008.

- [16] R. A. E. Fosbury, M. Villar-Martín, A. Humphrey, M. Lombardi, P. Rosati, D. Stern, R. N. Hook, B. P. Holden, S. A. Stanford, G. K. Squires, M. Rauch et W. L. W. Sargent, Massive Star Formation in a Gravitationally Lensed H II Galaxy at  $z = 3.357$ , *Astrophys. J.* **596**(2), 797 (2003).
- [17] D. Sobral, J. Matthee, B. Darvish, D. Schaerer, B. Mobasher, H. J. A. Röttgering, S. Santos et S. Hemmati, Evidence for PopIII-like Stellar Populations in the Most Luminous Lyman- $\alpha$  Emitters at the Epoch of Reionization : Spectroscopic Confirmation, *Astrophys. J.* **808**(2), 139 (2015).
- [18] A. Pallottini, A. Ferrara, F. Pacucci, S. Gallerani, S. Salvadori, R. Schneider, D. Schaerer, D. Sobral et J. Matthee, The brightest Ly  $\alpha$  emitter : Pop III or black hole?, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **453**(3), 2465 (2015).
- [19] C.-E. Rydberg, E. Zackrisson, P. Lundqvist et P. Scott, Detection of isolated Population III stars with the James Webb Space Telescope, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **429**(4), 3658 (2013).
- [20] T. Kinugawa, K. Inayoshi, K. Hotokezaka, D. Nakauchi et T. Nakamura, Possible indirect confirmation of the existence of Pop III massive stars by gravitational wave, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **442**(4), 2963 (2014).
- [21] F. Nakamura et M. Umemura, On the Initial Mass Function of Population III Stars, *Astrophys. J.* **548**(1), 19 (2001).
- [22] B. W. O'Shea et M. L. Norman, Population III Star Formation in a  $\Lambda$ CDM Universe. I. The Effect of Formation Redshift and Environment on Protostellar Accretion Rate, *Astrophys. J.* **654**(1), 66 (2007).
- [23] C. Abia, I. Domínguez, O. Straniero, M. Limongi, A. Chieffi et J. Isern, The Implications of the New  $Z=0$  Stellar Models and Yields on the Early Metal Pollution of the Intergalactic Medium, *Astrophys. J.* **557**(1), 126 (2001).
- [24] F. Nakamura et M. Umemura, On the Mass of Population III Stars, *Astrophys. J.* **515**(1), 239 (1999).
- [25] Y. Yoshii et H. Saio, Initial Mass Function for Zero-Metal Stars, *Astrophys. J.* **301**, 587 (1986).
- [26] A. Heger et S. E. Woosley, The Nucleosynthetic Signature of Population III, *Astrophys. J.* **567**(1), 532 (2002).
- [27] F. Palla, E. E. Salpeter et S. W. Stahler, Primordial star formation - The role of molecular hydrogen, *Astrophys. J.* **271**, 632 (1983).
- [28] Y. Sabano et Y. Yoshii, Thermal Instability in a Pre-Galactic Gas Cloud, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **29**, 207 (1977).
- [29] E. Ripamonti et T. Abel, Fragmentation and the formation of primordial protostars : the possible role of collision-induced emission, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **348**(3), 1019 (2004).
- [30] N. Yoshida, K. Omukai, L. Hernquist et T. Abel, Formation of Primordial Stars in a  $\Lambda$ CDM Universe, *Astrophys. J.* **652**(1), 6 (2006).

- [31] M. J. Turk, P. Clark, S. C. O. Glover, T. H. Greif, T. Abel, R. Klessen et V. Bromm, Effects of Varying the Three-body Molecular Hydrogen Formation Rate in Primordial Star Formation, *Astrophys. J.* **726**(1), 55 (2011).
- [32] S. Bovino, D. R. G. Schleicher et T. Grassi, Primordial star formation : relative impact of H<sub>2</sub> three-body rates and initial conditions, *Astron. Astrophys.* **561**, A13 (2014).
- [33] S. Lepp et J. M. Shull, Molecules in the early universe, *Astrophys. J.* **280**, 465 (1984).
- [34] D. Puy, G. Alecian, J. Le Bourlot, J. Leorat et G. Pineau Des Forets, Formation of primordial molecules and thermal balance in the early universe, *Astron. Astrophys.* **267**(2), 337 (1993).
- [35] F. Palla, D. Galli et J. Silk, Deuterium in the Universe, *Astrophys. J.* **451**, 44 (1995).
- [36] D. Galli et F. Palla, The chemistry of the early Universe, *Astron. Astrophys.* **335**, 403 (1998).
- [37] P. C. Stancil, S. Lepp et A. Dalgarno, The Deuterium Chemistry of the Early Universe, *Astrophys. J.* **509**(1), 1 (1998).
- [38] K. Omukai, Protostellar Collapse with Various Metallicities, *Astrophys. J.* **534**(2), 809 (2000).
- [39] C. M. Hirata et N. Padmanabhan, Cosmological production of H<sub>2</sub> before the formation of the first galaxies, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **372**(3), 1175 (2006).
- [40] S. C. O. Glover et T. Abel, Uncertainties in H<sub>2</sub> and HD chemistry and cooling and their role in early structure formation, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **388**(4), 1627 (2008).
- [41] C. M. Coppola, S. Longo, M. Capitelli, F. Palla et D. Galli, Vibrational Level Population of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub><sup>+</sup> in the Early Universe, *Astrophys. J., Suppl.* **193**(1), 7 (2011).
- [42] C. M. Coppola, D. Galli, F. Palla, S. Longo et J. Chluba, Non-thermal photons and H<sub>2</sub> formation in the early Universe, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **434**(1), 114 (2013).
- [43] K. M. Walker, R. L. Porter et P. C. Stancil, Rovibrational Chemistry of H<sub>2</sub><sup>+</sup>, HD, and H<sub>2</sub> in the Recombination Era, *Astrophys. J.* **867**(2), 152 (2018).
- [44] C. D. Gay, P. C. Stancil, S. Lepp et A. Dalgarno, The Highly Deuterated Chemistry of the Early Universe, *Astrophys. J.* **737**(1), 44 (2011).
- [45] C. M. Coppola, R. D’Introno, D. Galli, J. Tennyson et S. Longo, Non-equilibrium H<sub>2</sub> Formation in the Early Universe : Energy Exchanges, Rate Coefficients, and Spectral Distortions, *Astrophys. J., Suppl.* **199**(1), 16 (2012).
- [46] M. Born et R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik* **389**(20), 457 (1927).
- [47] F. Gatti, B. Lasorne, H.-D. Meyer et A. Nauts, *Applications of Quantum Dynamics in Chemistry*, Springer, 2017.

- [48] J. Z. H. Zhang, *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*, World Scientific, 1999.
- [49] B. T. Sutcliffe, dans *Potential Energy Surfaces*, A. F. Sax, éditeur, pp. 61–96, Berlin, Heidelberg, 1999, Springer Berlin Heidelberg.
- [50] D. Dai, C. Wang, S. Harich, X. Wang, X. Yang, S. D. Chao et R. Skodje, Interference of quantized transition-state pathways in the  $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{D} + \text{HD}$  chemical reaction, *Science* **300**, 1730 (2003).
- [51] S. Mielke, K. Peterson, D. Schwenke, B. GARrett, D. Truhlar, J. Michael, M. Su et J. Sutherland,  $\text{H} + \text{H}_2$  thermal reaction : a convergence of theory and experiment, *Phys. Rev. Letters* **91**, 063201 (2003).
- [52] R. Skodje, D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, S.-H. Lee, F. Dong et K. Liu, Resonance-mediated chemical reaction :  $\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{HF} + \text{D}$ , *Phys. Rev. Letters* **85**, 1206 (2000).
- [53] M. Alexander, G. Capecchi et H.-J. Werner, Theoretical study of the validity of the Born-Oppenheimer approximation in the :  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  reaction, *Science* **296**, 715 (2002).
- [54] N. Balucani, D. Skouteris, L. Cartechini, G. Capozza, E. Segolini, P. Casavecchia, M. Alexander, G. Capecchi et H.-J. Werner, Differential cross sections from quantum calculations on coupled ab initio potential energy surfaces and scattering experiments for  $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{H}_2$  reactions, *Phys. Rev. Letters* **91**, 013201 (2003).
- [55] C. Althorpe, F. Fernandez-Alonso, B. Bean, J. Ayers, A. Pomerantz, R. Zare et W. Wrede, Observation and interpretation of a time-delayed mechanism in the hydrogen exchange reaction, *Nature* **416**, 67 (2002).
- [56] R. Buss, P. Casavecchia, T. Hirooka, S. Sibener et Y. Lee, Reactive scattering of atomic oxygen ( $^1\text{D}$ ) + diatomic hydrogen, *Chem. Phys. Letters* **82**, 386 (1981).
- [57] A. Laganà et A. Riganelli, dans *Reaction and Molecular Dynamics*, 1999.
- [58] G. Quémener, *Etude quantique de collisions moléculaires à ultra-basse énergie : applications aux alcalins et alcalino-terreux*, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2006.
- [59] P. Honvault et J.-M. Launay, Quantum dynamics of insertion reactions, p. 187 (2004).
- [60] P. Honvault et Y. Scribano, State-to-state Quantum Mechanical Calculations of rate Coefficients for the  $\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}^+$  Reaction at Low temperature, *J. Phys. Chem. A* **117**, 39 (2013).
- [61] T. González-Lezana, P. Honvault et Y. Scribano, Dynamics of the  $\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}^+$  Reaction at Low Energy regime by Means of a Statistical Quantum Method, *J. Chem. Phys.* **139**, 054301 (2013).
- [62] T. González-Lezana, Y. Scribano et P. Honvault, The  $\text{D}^+ + \text{H}_2$  Reaction : Differential and Integral Cross Sections at Low Energy and Rate Constants at Low Temperature, *J. Phys. Chem. A* **1318**, 33 (2014).

- [63] R. Whitten et F. Smith, Symmetric representation for three-body systems : II. Motion in space, *J.Math.Phys.* **9**, 1103 (1968).
- [64] B. Lepetit, J.-M. Launay et M. L. Dourneuf, Quantum mechanical study of electronically non-adiabatic collinear reactions. I. Hyperspherical description of the electronuclear dynamics, *Chem. Phys.* **106**, 103 (1986).
- [65] D. Manolopoulos, An improved log derivative method for inelastic scattering, *J. Chem. Phys.* **85**, 6425 (1986).
- [66] D. Skouteris, A. Costantini, A. Laganà, G. Sipos, A. Balaskó et P. Kacsuk, dans *Proceeding Sof the International Conference on Computational Science and Its Applications, Part I, ICCSA '08*, pp. 1108–1120, Berlin, Heidelberg, 2008, Springer-Verlag.
- [67] R. Bernstein, A. Dalgarno, H. Massey et I. Percival, Thermal scattering of atoms by homonuclear diatomic molecules, *Proc. Roy. Soc. A* **274**, 427 (1963).
- [68] P. Pechukas et J. Light, On detailed balancing and statistical theories for chemical kinetics, *J. Chem. Phys.* **42**, 3281 (1965).
- [69] P. Pechukas, J. Light et C. Rankin, Statistical theory of chemical kinetics : application to neutral atom-molecule reactions, *J. Chem. Phys.* **44**, 794 (1966).
- [70] W. Miller, Study of the statistical model for molecular collisions, *J. Chem. Phys.* **52**, 543 (1970).
- [71] L. Bonnet et J. Rayez, Statistical behavior of elementary collinear exchange reactions  $A + BC \rightarrow AB + C$ , *J. Chem. Phys.* **99**, 1771 (1993).
- [72] L. Bonnet et J. Rayez, Main factors influencing the recoil energy distribution in the products of three-atom reactions governed by long-range forces and proceeding through long-lived complexes, *J. Chem. Phys.* **102**, 9512 (1995).
- [73] P. Larregaray, L. Bonnet et J. Rayez, On product state distributions in triatomic unimolecular reactions : beyond phase space theory and the adiabatic assumption, *J. Chem. Phys.* **114**, 3349 (2001).
- [74] P. Halvick, M. Boggio-Pasqua, L. Bonnet, A. Voronin et J. Rayez, Trajectory surface hopping study of the  $C + CH$  reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2560 (2002).
- [75] E. Rackham, T. González-Lezana et D. Manolopoulos, Coupled-channel statistical theory of the  $N(^2D) + H_2$  and  $O(^1D) + H_2$  insertion reactions, *Chem. Phys. Letters* **343**, 356 (2001).
- [76] E. Rackham, T. González-Lezana et D. Manolopoulos, A rigorous test test of the statistical model for atome-diatom insertion reactions, *J. Chem. Phys.* **119**, 12895 (2003).
- [77] T. González-Lezana, Statistical quantum studies on insertion atom-diatom reactions, *Intern. Rev. Phys. Chem.* **26**(1), 29 (2007).
- [78] D. Clary et J. Henshaw, Chemical reactions dominated by long-range intermolecular forces, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **84**, 333 (1987).
- [79] S. Y. Lin et H. Guo, A wave packet based statistical approach to complex-forming reactions, *J. Chem. Phys.* **120**(21), 9907 (2004).

- [80] S. Y. Lin et H. Guo, Case Study of a Prototypical Elementary Insertion Reaction :  $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ , *J. Phys. Chem. A* **108**(46), 10066 (2004).
- [81] S. Y. Lin et H. Guo, Quantum statistical and wave packet studies of insertion reactions of  $S(^1D)$  with  $H_2$ , HD, and  $D_2$ , *J. Chem. Phys.* **122**(7), 074304 (2005).
- [82] S. Y. Lin, E. J. Rackham et H. Guo, Quantum Mechanical Rate Constants for  $H + O_2 \leftrightarrow O + OH$  and  $H + O_2 \rightarrow HO_2$  Reactions, *J. Phys. Chem. A* **110**(4), 1534 (2006), PMID : 16435814.
- [83] A. Nauts et F. Gatti, Unusual commutation relations in physics, *Am. J. Phys.* **78**(12), 1365 (2010).
- [84] S. Sukiasyan et H. D. Meyer, On the Effect of Initial Rotation on Reactivity. A Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Wave Packet Propagation Study on the  $H + D_2$  and  $D + H_2$  Reactive Scattering Systems, *J. Phys. Chem. A* **105**(12), 2604 (2001).
- [85] H.-D. Meyer, Studying molecular quantum dynamics with the multiconfiguration time-dependent Hartree method, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**(2), 351 (2012).
- [86] S. Y. Lin et H. Guo, Quantum Wave Packet Studies of the  $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$  Reaction : Integral Cross Section and Rate Constant, *J. Phys. Chem. A* **108**(12), 2141 (2004).
- [87] S. Y. Lin et H. Guo, Quantum statistical and wave packet studies of insertion reactions of  $S(^1D)$  with  $H_2$ , HD, and  $D_2$ , *J. Chem. Phys.* **122**(7), 074304 (2005).
- [88] S. Y. Lin et H. Guo, Quantum state-to-state cross sections for atom-diatom reactions : A Chebyshev real wave-packet approach, *Phys. Rev. A* **74**(2), 022703 (2006).
- [89] Z. Kirson, R. B. Gerber, A. Nitzan et M. A. Ratner, Dynamics of metal electron excitation in atom-surface collisions : A quantum wave packet approach, *Surf. Science* **137**(2), 527 (1984).
- [90] J. Qian, D. C. Jacobs et D. J. Tannor, A novel wave packet description of electron transfer and dissociation in molecule/surface reactive scattering, *J. Chem. Phys.* **103**(24), 10764 (1995).
- [91] S. Morisset, F. Aguillon et M. Sizun, The dynamics of  $H_2$  formation on a graphite surface at low temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**(3), 506 (2003).
- [92] S. Morisset, F. Aguillon, M. Sizun et V. Sidis, Wave-packet study of  $H_2$  formation on a graphite surface through the Langmuir-Hinshelwood mechanism, *J. Chem. Phys.* **122**(19), 194702 (2005).
- [93] S. Morisset et A. Allouche, Quantum dynamic of sticking of a H atom on a graphite surface, *J. Chem. Phys.* **129**(2), 024509 (2008).
- [94] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth et H. D. H. D. Meyer, The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method : a highly efficient algorithm for propagating wavepackets, *Phys. Rep.* **324**(1), 1 (2000).
- [95] H. D. Meyer, U. Manthe et L. S. Cederbaum, The multi-configurational time-dependent Hartree approach, *Chem. Phys. Lett.* **165**(1), 73 (1990).

- [96] H.-D. Meyer et G. A. Worth, Quantum molecular dynamics : propagating wave-packets and density operators using the multiconfiguration time-dependent Hartree method, *Theor. Chem. Acc.* **109**(5), 251 (2003).
- [97] A. Jäckle et H. D. Meyer, Time-dependent calculation of reactive flux employing complex absorbing potentials : General aspects and application within the multiconfiguration time-dependent Hartree wave approach, *J. Chem. Phys.* **105**(16), 6778 (1996).
- [98] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle et H.-D. Meyer, The MCTDH Package, Current version : 8.4.12 (2016). See <http://mctdh.uni-hd.de>.
- [99] O. Vendrell, F. Gatti, D. Lauvergnat et H.-D. Meyer, Full-dimensional (15-dimensional) quantum-dynamical simulation of the protonated water dimer. I. Hamiltonian setup and analysis of the ground vibrational state, *J. Chem. Phys.* **127**(18), 184302 (2007).
- [100] T. Westermann, R. Brodbeck, A. B. Rozhenko, W. Schoeller et U. Manthe, Photodissociation of methyl iodide embedded in a host-guest complex : A full dimensional (189D) quantum dynamics study of CH<sub>3</sub>I@resorc[4]arene, *J. Chem. Phys.* **135**(18), 184102 (2011).
- [101] A. Jäckle et H. D. Meyer, Reactive scattering using the multiconfiguration time-dependent Hartree approximation : General aspects and application to the collinear H + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub> + H reaction, *J. Chem. Phys.* **102**(14), 5605 (1995).
- [102] A. Jäckle, M. C. Heitz et H. D. Meyer, Reaction cross sections for the H + D<sub>2</sub>(ν=0,1) system for collision energies up to 2.5 eV : A multiconfiguration time-dependent Hartree wave-packet propagation study, *J. Chem. Phys.* **110**(1), 241 (1999).
- [103] U. Manthe, G. Capecchi et H.-J. Werner, The effect of spin-orbit coupling on the thermal rate constant of the H<sub>2</sub> + Cl → H + HCl reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**(21), 5026 (2004).
- [104] B. Liu, Ab initio potential energy surface for linear H<sub>3</sub>, *J. Chem. Phys.* **58**(5), 1925 (1973).
- [105] P. Siegbahn et B. Liu, An accurate three-dimensional potential energy surface for H<sub>3</sub>, *J. Chem. Phys.* **68**(5), 2457 (1978).
- [106] D. G. Truhlar et J. T. Muckerman, dans *Atom-molecule Collision Theory; a Guide for the Experimentalist*, R. B. Bernstein, éditeur, p. 505, 1979.
- [107] Q. Sun, J. M. Bowman, G. C. Schatz, J. R. Sharp et J. N. L. Connor, Reduced-dimensionality quantum calculations of the thermal rate coefficient for the Cl + HCl → ClH + Cl reaction : Comparison with centrifugal-sudden distorted wave, coupled channel hyperspherical, and experimental results, *J. Chem. Phys.* **92**(3), 1677 (1990).
- [108] J. M. Bowman, Reduced dimensionality theory of quantum reactive scattering, *J. Phys. Chem.* **95**(13), 4960 (1991).
- [109] J. M. Bowman et H. M. Shnider, Nonseparable transition state theory for nonzero total angular momentum : Implications for J shifting and application to the OH + H<sub>2</sub> reaction, *J. Chem. Phys.* **110**(9), 4428 (1999).

- [110] S. Sukiasyan et H. D. Meyer, Reaction cross sections for the  $\text{H} + \text{D}_2(\nu_0=1) \rightarrow \text{HD} + \text{D}$  and  $\text{D} + \text{H}_2(\nu_0=1) \rightarrow \text{DH} + \text{H}$  systems. A multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) wave packet propagation study, *J. Chem. Phys.* **116**(24), 10641 (2002).
- [111] L. N. Hand et J. D. Finch, *Lagrangian Mechanics*, chapter 1, pp. 1–25, Cambridge University Press, 1998.
- [112] H. Goldstein, *Classical mechanics*, Addison-Wesley, 1950.
- [113] M. Karplus, R. N. Porter et R. D. Sharma, Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for  $(\text{H}, \text{H}_2)$ , *J. Chem. Phys.* **43**(9), 3259 (1965).
- [114] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics (Non relativistic Theory)*, Elsevier Science, 1977.
- [115] N. C. Blais, M. Zhao, M. Mladenovic, D. G. Truhlar, D. W. Schwenke, Y. Sun et D. J. Kouri, Comparison of quasiclassical trajectory calculations to accurate quantum mechanics for state-to-state partial cross sections at low total angular momentum for the reaction  $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ , *J. Chem. Phys.* **91**(2), 1038 (1989).
- [116] L. D. Thomas, The calculation of classical transition probabilities in atom-molecule collisions for fixed total angular momentum, *Chem. Phys. Lett.* **51**(1), 35 (1977).
- [117] L. Bonnet et J. C. Rayez, Quasiclassical trajectory method for molecular scattering processes : necessity of a weighted binning approach, *Chem. Phys. Lett.* **277**(1), 183 (1997).
- [118] R. A. LaBudde et R. B. Bernstein, Classical study of rotational excitation of a rigid rotor :  $\text{Li}^+ + \text{H}_2$ . II. Correspondence with quantal results, *J. Chem. Phys.* **59**(7), 3687 (1973).
- [119] S. D. Augustin et W. H. Miller, Classical trajectory study of rotational excitation in low energy He - CO and He -  $\text{H}_2$  collisions, *Chem. Phys. Lett.* **28**(2), 149 (1974).
- [120] J. W. Duff et D. G. Truhlar, Tests of semiclassical treatments of vibrational-translational energy transfer collinear collisions of helium with hydrogen molecules, *Comp. Phys.* **9**(3), 243 (1975).
- [121] M. D. Pattengill, A comparison of classical trajectory and exact quantal cross sections for rotationally inelastic Ar -  $\text{N}_2$  collisions, *Chem. Phys. Lett.* **36**(1), 25 (1975).
- [122] M. D. Pattengill, A classical trajectory study of inelastic scattering in the system  $\text{He} + \text{H}_2$ , *J. Chem. Phys.* **65**(12), 5033 (1976).
- [123] M. D. Pattengill, A classical mechanical study of the effects of vibration in inelastic He -  $\text{H}_2$  scattering, *J. Chem. Phys.* **66**(4), 1449 (1977).
- [124] N. C. Blais et D. G. Truhlar, Monte Carlo trajectory study of Ar +  $\text{H}_2$  collisions. I. Potential energy surface and cross sections for dissociation, recombination, and inelastic scattering, *J. Chem. Phys.* **65**(12), 5335 (1976).
- [125] S. Chapman et S. Green, Rotational excitation of linear molecules by collisions with atoms : Comparison of classical and quantum methods, *J. Chem. Phys.* **67**(5), 2317 (1977).

- [126] C. S. Lin et D. Secret, Rotational excitation of H<sub>2</sub> in collision with He, *J. Chem. Phys.* **67**(3), 1291 (1977).
- [127] J. E. Dove, S. Raynor et H. Teitelbaum, A quasiclassical trajectory study of molecular energy transfer in H<sub>2</sub> - He collisions, *Comp. Phys.* **50**(2), 175 (1980).
- [128] A. J. C. Varandas, A novel non-active model to account for the leak of zero-point energy in trajectory calculations. Application to H + O<sub>2</sub> reaction near threshold, *Chem. Phys. Lett.* **225**(1), 18 (1994).
- [129] C. Rangel, J. C. García-Bernáldez et J. Espinosa-García, A quasi-classical trajectory study of the product energy partition and rovibrational distribution for the H + CD<sub>4</sub> reaction, *Chem. Phys. Lett.* **422**(4), 581 (2006).
- [130] F. J. Aoiz, V. J. Herrero et V. Sáez Rábanos, Quasiclassical state to state reaction cross sections for D + H<sub>2</sub>(v=0, j=0) → HD(v',j') + H. Formation and characteristics of short-lived collision complexes, *J. Chem. Phys.* **97**(10), 7423 (1992).
- [131] R. Sayós, J. Hernando, R. Francia et M. González, Quasiclassical trajectory study of the H + ClF → F + HCl, Cl + HF and F + HCl → Cl + HF reactions and their deuterium isotope variants on a new (2A') ab initio potential energy surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**(4), 523 (2000).
- [132] A. Faure, N. Crimier, C. Ceccarelli, P. Valiron, L. Wiesenfeld et M. L. Dubernet, Quasi-classical rate coefficient calculations for the rotational (de)excitation of H<sub>2</sub>O by H<sub>2</sub>, *Astron. Astrophys.* **472**(3), 1029 (2007).
- [133] L. Bonnet et J.-C. Rayez, Gaussian weighting in the quasiclassical trajectory method, *Chem. Phys. Lett.* **397**(1), 106 (2004).
- [134] L. Bañares, F. J. Aoiz, P. Honvault, B. Bussery-Honvault et J. M. Launay, Quantum mechanical and quasi-classical trajectory study of the C(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub> reaction dynamics, *J. Chem. Phys.* **118**(2), 565 (2003).
- [135] A. J. C. Varandas, Trajectory binning scheme and non-active treatment of zero-point energy leakage in quasi-classical dynamics, *Chem. Phys. Lett.* **439**(4), 386 (2007).
- [136] L. Bonnet, The method of Gaussian weighted trajectories. III. An adiabaticity correction proposal, *J. Chem. Phys.* **128**(4), 044109 (2008).
- [137] G. Czako et J. M. Bowman, Quasiclassical trajectory calculations of correlated product distributions for the F + CHD<sub>3</sub>(v<sub>1</sub>=0,1) reactions using an ab initio potential energy surface, *J. Chem. Phys.* **131**(24), 244302 (2009).
- [138] L. Bonnet et J. Espinosa-García, The method of Gaussian weighted trajectories. V. On the 1GB procedure for polyatomic processes, *J. Chem. Phys.* **133**(16), 164108 (2010).
- [139] L. Bonnet, P. Larrégaray, W. Arbelo-González et M. D. Castro-Vitores, Normalization of the Gaussian binning trajectory method for indirect reactions, *Comp. Theor. Chem.* **990**, 30 (2012).
- [140] L. Bonnet, Classical Dynamics of Chemical Reactions in a Quantum Spirit, *Int. Rev. Phys. Chem.* **32**, 171 (2013).

- [141] L. Bonnet et J. Espinosa-García, Simulation of the experimental imaging results for the OH + CHD<sub>3</sub> reaction with a simple and accurate theoretical approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 20267 (2017).
- [142] L. Ping, L. Tian, H. Song et M. Yang, New Method To Extract Final-State Information of Polyatomic Reactions Based on Normal Mode Analysis, *J. Phys. Chem. A* **122**(35), 6997 (2018).
- [143] D. Bossion, Y. Scribano, F. Lique et G. Parlant, Ro-vibrational excitation of H<sub>2</sub> by H extended to high temperatures, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **480**(3), 3718 (2018).
- [144] S. Bhowmick, D. Bossion, Y. Scribano et Y. V. Suleimanov, The low temperature D<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → HD + H<sup>+</sup> reaction rate coefficient : a ring polymer molecular dynamics and quasi-classical trajectory study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**(41), 26752 (2018).
- [145] D. Bossion, Y. Scribano et G. Parlant, State-to-state quasi-classical trajectory study of the D + H<sub>2</sub> collision for high temperature astrophysical applications, *J. Chem. Phys.* **150**(8), 084301 (2019).
- [146] T. González-Lezana, D. Bossion, Y. Scribano, S. Bhowmick et Y. V. Suleimanov, Dynamics of H + HeH<sup>+</sup>(v = 0, j = 0) → H<sub>2</sub><sup>+</sup> + He : Insight on the Possible Complex-Forming Behavior of the Reaction, *J. Phys. Chem. A* **123**(49), 10480 (2019), PMID : 31725286.
- [147] H. R. Mayne et J. P. Toennies, Quasiclassical trajectory studies of the H + H<sub>2</sub> reaction on an accurate potential-energy surface. III. Comparison of rate constants and cross sections with experiment, *J. Chem. Phys.* **75**(4), 1794 (1981).
- [148] D. G. Truhlar et C. J. Horowitz, Functional representation of Liu and Siegbahn's accurate ab initio potential energy calculations for H + H<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **68**(5), 2466 (1978).
- [149] M. E. Mandy et P. G. Martin, Collisional Excitation of H<sub>2</sub> Molecules by H Atoms, *Astrophys. J., Suppl.* **86**, 199 (1993).
- [150] F. J. Aoiz, L. Bañares, V. J. Herrero, V. Sáez Rábanos et I. Tanarro, The H + D<sub>2</sub> → HD + D Reaction. Quasiclassical Trajectory Study of Cross Sections, Rate Constants, and Kinetic Isotope Effect, *J. Phys. Chem. A* **101**(35), 6165 (1997).
- [151] P. G. Jambrina, J. Aldegunde, J. F. Castillo, F. J. Aoiz et V. Sáez Rábanos, Vibrationally inelastic collisions of H + D<sub>2</sub> : A comparison of quantum mechanical, quasiclassical, and experimental results, *J. Chem. Phys.* **130**(3), 031102 (2009).
- [152] I. R. Craig et D. E. Manolopoulos, Quantum statistics and classical mechanics : Real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **121**(8), 3368 (2004).
- [153] I. R. Craig et D. E. Manolopoulos, Chemical reaction rates from ring polymer molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **122**(8), 084106 (2005).
- [154] I. R. Craig et D. E. Manolopoulos, A refined ring polymer molecular dynamics theory of chemical reaction rates, *J. Chem. Phys.* **123**(3), 034102 (2005).
- [155] R. Collepardo-Guevara, Y. V. Suleimanov et D. E. Manolopoulos, Bimolecular reaction rates from ring polymer molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **130**(17), 174713 (2009).

- [156] Y. V. Suleimanov, R. Collepardo-Guevara et D. E. Manolopoulos, Bimolecular reaction rates from ring polymer molecular dynamics : Application to  $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ , *J. Chem. Phys.* **134**(4), 044131 (2011).
- [157] T. F. Miller et D. E. Manolopoulos, Quantum diffusion in liquid para-hydrogen from ring-polymer molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **122**(18), 184503 (2005).
- [158] T. F. Miller et D. E. Manolopoulos, Quantum diffusion in liquid water from ring polymer molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **123**(15), 154504 (2005).
- [159] T. E. Markland, S. Habershon et D. E. Manolopoulos, Quantum diffusion of hydrogen and muonium atoms in liquid water and hexagonal ice, *J. Chem. Phys.* **128**(19), 194506 (2008).
- [160] T. E. Markland, J. A. Morrone, B. J. Berne, K. Miyazaki, E. Rabani et D. R. Reichman, Quantum fluctuations can promote or inhibit glass formation, *Nat. Phys.* **7**(2), 134 (2011).
- [161] F. Calvo, P. Parneix et N. T. Van-Oanh, Finite temperature infrared spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules : Path-integral molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **132**(12), 124308 (2010).
- [162] F. Calvo, P. Parneix et N. T. Van-Oanh, Finite-temperature infrared spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. II. Principal mode analysis and self-consistent phonons, *J. Chem. Phys.* **133**(7), 074303 (2010).
- [163] A. Nitzan, *Chemical Dynamics in Condensed Phases*, Oxford University Press, 2006.
- [164] T. J. H. Hele et Y. V. Suleimanov, Should thermostatted ring polymer molecular dynamics be used to calculate thermal reaction rates?, *J. Chem. Phys.* **143**(7), 074107 (2015).
- [165] R. Kubo, Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**(6), 570 (1957).
- [166] R. Kubo, M. Yokota et S. Nakajima, Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. II. Response to Thermal Disturbance, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**(11), 1203 (1957).
- [167] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 2001.
- [168] R. P. Feynman, Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics, *Rev. Mod. Phys.* **20**(2), 367 (1948).
- [169] R. P. Feynman et A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, Dover Publications, 1965.
- [170] J. Cao et G. A. Voth, The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. I. Equilibrium properties, *J. Chem. Phys.* **100**(7), 5093 (1994).
- [171] D. Chandler et P. G. Wolynes, Exploiting the isomorphism between quantum theory and classical statistical mechanics of polyatomic fluids, *J. Chem. Phys.* **74**(7), 4078 (1981).
- [172] M. F. Herman, E. J. Bruskin et B. J. Berne, On path integral Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.* **76**(10), 5150 (1982).

- [173] J. A. Barker, A quantum-statistical Monte Carlo method ; path integrals with boundary conditions, *J. Chem. Phys.* **70**(6), 2914 (1979).
- [174] J. Cao et G. A. Voth, A new perspective on quantum time correlation functions, *J. Chem. Phys.* **99**(12), 10070 (1993).
- [175] M. Parrinello et A. Rahman, Study of an F center in molten KCl, *J. Chem. Phys.* **80**(2), 860 (1984).
- [176] W. H. Miller, Quantum mechanical transition state theory and a new semiclassical model for reaction rate constants, *J. Chem. Phys.* **61**(5), 1823 (1974).
- [177] W. H. Miller, S. D. Schwartz et J. W. Tromp, Quantum mechanical rate constants for bimolecular reactions, *J. Chem. Phys.* **79**(10), 4889 (1983).
- [178] Y. V. Suleimanov, J. W. Allen et W. H. Green, RPMDRATE : Bimolecular chemical reaction rates from ring polymer molecular dynamics, *Comp. Phys. Comm.* **184**(3), 833 (2013).
- [179] R. Pérez De Tudela, F. J. Aoiz, Y. V. Suleimanov et D. E. Manolopoulos, Chemical reaction rates from ring polymer molecular dynamics : Zero point energy conservation in  $\text{Mu} + \text{H}_2$  to  $\text{MuH} + \text{H}$ , *J. Phys. Chem. Lett.* **3**(4), 493 (2012).
- [180] Y. Li, Y. V. Suleimanov, M. Yang, W. H. Green et H. Guo, Ring Polymer Molecular Dynamics Calculations of Thermal Rate Constants for the  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$  Reaction : Contributions of Quantum Effects, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**(1), 48 (2013), PMID : 26291210.
- [181] Y. Li, Y. V. Suleimanov, J. Li, W. H. Green et H. Guo, Rate coefficients and kinetic isotope effects of the  $\text{X} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HX}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{Mu}$ ) reactions from ring polymer molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **138**(9), 094307 (2013).
- [182] Y. V. Suleimanov, R. Pérez De Tudela, P. G. Jambrina, J. F. Castillo, V. Sáez-Rábanos, D. E. Manolopoulos et F. J. Aoiz, A ring polymer molecular dynamics study of the isotopologues of the  $\text{H} + \text{H}_2$  reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3655 (2013).
- [183] Y. Li, Y. V. Suleimanov et H. Guo, Ring-Polymer Molecular Dynamics Rate Coefficient Calculations for Insertion Reactions :  $\text{X} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{H}$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{O}$ ), *J. Phys. Chem. Lett.* **5**(4), 700 (2014), PMID : 26270840.
- [184] K. M. Hickson, J.-C. Loison, H. Guo et Y. V. Suleimanov, Ring-Polymer Molecular Dynamics for the Prediction of Low-Temperature Rates : An Investigation of the  $\text{C}(^1\text{D}) + \text{H}_2$  Reaction, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(21), 4194 (2015), PMID : 26538033.
- [185] Y. V. Suleimanov, F. J. Aoiz et H. Guo, Chemical Reaction Rate Coefficients from Ring Polymer Molecular Dynamics : Theory and Practical Applications, *J. Phys. Chem. A* **120**(43), 8488 (2016).
- [186] H. C. Andersen, Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *J. Chem. Phys.* **72**(4), 2384 (1980).
- [187] M. G. Wolfire, D. Hollenbach, C. F. McKee, A. G. G. M. Tielens et E. L. O. Bakes, The Neutral Atomic Phases of the Interstellar Medium, *Astrophys. J.* **443**, 152 (1995).

- [188] D. Galli et F. Palla, The Dawn of Chemistry, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **51**(1), 163 (2013).
- [189] D. R. Flower et G. Pineau des Forêts, The thermal balance of the first structures in the primordial gas, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **323**(3), 672 (2001).
- [190] F. J. Aoiz, L. Bañares et V. J. Herrero, The H + H<sub>2</sub> reactive system. Progress in the study of the dynamics of the simplest reaction, *Int. Rev. in Phys. Chem.* **24**(1), 119 (2005).
- [191] S. A. Wrathmall et D. R. Flower, The rovibrational excitation of H<sub>2</sub> induced by H, *J. Phys. B* **40**(16), 3221 (2007).
- [192] J. M. Launay et M. Le Dourneuf, Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross sections for the reaction H + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub> + H, *Chem. Phys. Lett.* **163**(2), 178 (1989).
- [193] S. A. Wrathmall, A. Gusdorf et D. R. Flower, The excitation of molecular hydrogen by atomic hydrogen in astrophysical media, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **382**(1), 133 (2007).
- [194] S. C. O. Glover et T. Abel, Uncertainties in H<sub>2</sub> and HD chemistry and cooling and their role in early structure formation, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **388**(4), 1627 (2008).
- [195] S. L. Mielke, B. C. Garrett et K. A. Peterson, A hierarchical family of global analytic Born-Oppenheimer potential energy surfaces for the H + H<sub>2</sub> reaction ranging in quality from double-zeta to the complete basis set limit, *J. Chem. Phys.* **116**(10), 4142 (2002).
- [196] S. L. Mielke, K. A. Peterson, D. W. Schwenke, B. C. Garrett, D. G. Truhlar, J. V. Michael, M.-C. Su et J. W. Sutherland, H + H<sub>2</sub> Thermal Reaction : A Convergence of Theory and Experiment, *Phys. Rev. Lett.* **91**(6), 063201 (2003).
- [197] F. Lique, Revisited study of the ro-vibrational excitation of H<sub>2</sub> by H : towards a revision of the cooling of astrophysical media, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **453**(1), 810 (2015).
- [198] S. Sato, Potential Energy Surface of the System of Three Atoms, *J. Chem. Phys.* **23**(12), 2465 (1955).
- [199] J. Weston, Ralph E., H<sub>3</sub> Activated Complex and the Rate of Reaction of Hydrogen Atoms with Hydrogen Molecules, *J. Chem. Phys.* **31**(4), 892 (1959).
- [200] D. G. Truhlar et C. J. Horowitz, Erratum : Functional representation of Liu and Siegbahn's accurate ab initio potential energy calculations for H + H<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **71**(3), 1514 (1979).
- [201] A. J. C. Varandas, F. B. Brown, C. A. Mead, D. G. Truhlar et N. C. Blais, A double many-body expansion of the two lowest-energy potential surfaces and nonadiabatic coupling for H<sub>3</sub>, *J. Chem. Phys.* **86**(11), 6258 (1987).
- [202] A. I. Boothroyd, P. G. Martin, W. J. Keogh et M. R. Peterson, An improved H<sub>3</sub> potential energy surface, *J. Chem. Phys.* **95**(6), 4343 (1991).

- [203] A. I. Boothroyd, W. J. Keogh, P. G. Martin et M. R. Peterson, A refined H<sub>3</sub> potential energy surface, *J. Chem. Phys.* **104**(18), 7139 (1996).
- [204] S. L. Mielke, L. C., D. G. Truhlar et D. W. Schwenke, Ab Initio Chemical Kinetics : Converged Quantal Reaction Rate Constants for the D + H<sub>2</sub> System, *J. Phys. Chem.* **98**(33), 8000 (1994).
- [205] L. Bañares et M. J. D'Mello, Quantum mechanical rate constants for the D + H<sub>2</sub> → HD + H reaction on the BKMP2 potential energy surface, *Chem. Phys. Lett.* **277**(5), 465 (1997).
- [206] C. C. Marston et G. G. Balint-Kurti, The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions, *J. Chem. Phys.* **91**(6), 3571 (1989).
- [207] F. Bouakline, S. C. Althorpe, P. Larregaray et L. Bonnet, Strong geometric-phase effects in the hydrogen-exchange reaction at high collision energies : II. Quasiclassical trajectory analysis, *Mol. Phys.* **108**(7-9), 969 (2010).
- [208] F. Lique, P. Honvault et A. Faure, Ortho-para-H<sub>2</sub> conversion processes in astrophysical media, *Int. Rev. in Phys. Chem.* **33**(1), 125 (2014).
- [209] F. Lique, P. Honvault et A. Faure, Ortho-para-H<sub>2</sub> conversion by hydrogen exchange : Comparison of theory and experiment, *J. Chem. Phys.* **137**(15), 154303 (2012).
- [210] I. Heidner, R. F. et J. V. V. Kasper, An experimental rate constant for H + H<sub>2</sub>(ν=1) → H + H<sub>2</sub>(ν=0), *Chem. Phys. Lett.* **15**(2), 179 (1972).
- [211] P. G. Martin et M. E. Mandy, Analytic Temperature Dependences for a Complete Set of Rate Coefficients for Collisional Excitation and Dissociation of H<sub>2</sub> Molecules by H Atoms, *Astrophys. J. Lett.* **455**, L89 (1995).
- [212] E. Garcia et A. Laganà, Rate constants for the deactivation of thermal ( T = 300 k) H<sub>2</sub> molecules by hydrogen atoms, *Chem. Phys. Lett.* **123**(5), 365 (1986).
- [213] N. C. Blais et D. G. Truhlar, High-energy collision-induced dissociation of H<sub>2</sub> by H, *Astrophys. J. Lett.* **258**, L79 (1982).
- [214] N. C. Blais et D. G. Truhlar, Third body efficiencies for collision-induced dissociation of diatomics. Rate coefficients for H + H<sub>2</sub> → 3H, *J. Chem. Phys.* **78**(5), 2388 (1983).
- [215] J. E. Dove et M. E. Mandy, A quasiclassical trajectory study of the collisional dissociation of H<sub>2</sub> by H atoms, *Int. J. Chem. Kinet.* **18**(9), 993 (1986).
- [216] F. Esposito et M. Capitelli, Selective Vibrational Pumping of Molecular Hydrogen via Gas Phase Atomic Recombination, *J. Phys. Chem. A* **113**(52), 15307 (2009).
- [217] C. D. Scott, S. Farhat, A. Gicquel, K. Hassouni et M. Lefebvre, Determining electron temperature and density in a hydrogen microwave plasma, *J. Thermophys. Heat Transfer* **10**(3), 426 (1996).
- [218] N. Cohen et K. R. Westberg, Chemical Kinetic Data Sheets for High-Temperature Chemical Reactions, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12**(3), 531 (1983).
- [219] F. Esposito, C. Gorse et M. Capitelli, Quasi-classical dynamics calculations and state-selected rate coefficients for H + H<sub>2</sub>(ν, j) → 3H processes : application to the global dissociation rate under thermal conditions, *Chem. Phys. Lett.* **303**(5), 636 (1999).

- [220] T. A. Jacobs, R. R. Giedt et N. Cohen, Kinetics of Hydrogen Halides in Shock Waves. II. A New Measurement of the Hydrogen Dissociation Rate, *J. Chem. Phys.* **47**(1), 54 (1967).
- [221] D. R. Flower et G. J. Harris, Three-body recombination of hydrogen during primordial star formation, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **377**(2), 705 (2007).
- [222] T. Abel, G. L. Bryan et M. L. Norman, The Formation of the First Star in the Universe, *Science* **295**(5552), 93 (2002).
- [223] R. C. Forrey, Rate of Formation of Hydrogen Molecules by Three-body Recombination during Primordial Star Formation, *Astrophys. J. Lett.* **773**(2), L25 (2013).
- [224] H. Kaplan, R. D. Levine et J. Manz, The dependence of the reaction rate constant on reagent excitation : the implications of detailed balance, *Chem. Phys.* **12**(4), 447 (1976).
- [225] M. G. Wolfire et M. J. Kaufman, *Photodissociation Regions*, pp. 1236–1243, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [226] S. C. O. Glover et M. M. Mac Low, On the relationship between molecular hydrogen and carbon monoxide abundances in molecular clouds, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **412**(1), 337 (2011).
- [227] N. Arimoto, Y. Sofue et T. Tsujimoto, CO-to-H<sub>2</sub> Conversion Factor in Galaxies, *Publ. Astron. Soc. Jpn.* **48**, 275 (1996).
- [228] M. G. Wolfire, D. Hollenbach et C. F. McKee, The Dark Molecular Gas, *Astrophys. J.* **716**(2), 1191 (2010).
- [229] A. G. G. M. Tielens et D. Hollenbach, Photodissociation regions. I. Basic model., *Astrophys. J.* **291**, 722 (1985).
- [230] A. G. G. M. Tielens et D. J. Hollenbach, dans *Planetary Nebulae*, R. Weinberger et A. Acker, éditeurs, volume 155 of *IAU Symposium*, p. 155, 1993.
- [231] F. Le Petit, C. Nehmé, J. Le Bourlot et E. Roueff, A Model for Atomic and Molecular Interstellar Gas : The Meudon PDR Code, *Astrophys. J., Suppl.* **164**(2), 506 (2006).
- [232] B. T. Draine, W. G. Roberge et A. Dalgarno, Magnetohydrodynamic shock waves in molecular clouds., *Astrophys. J.* **264**, 485 (1983).
- [233] B. T. Draine et C. F. McKee, Theory of interstellar shocks., *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **31**, 373 (1993).
- [234] J. Le Bourlot, G. Pineau des Forêts, D. R. Flower et S. Cabrit, New determinations of the critical velocities of C-type shock waves in dense molecular clouds : application to the outflow source in Orion, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **332**(4), 985 (2002).
- [235] R. Timmermann, Ortho-H<sub>2</sub>/Para-H<sub>2</sub> Ratio in Low-Velocity Shocks, *Astrophys. J.* **498**(1), 246 (1998).
- [236] D. Wilgenbus, S. Cabrit, G. Pineau des Forêts et D. R. Flower, The ortho :para-H<sub>2</sub> ratio in C- and J-type shocks, *Astron. Astrophys.* **356**, 1010 (2000).
- [237] D. A. Neufeld, G. J. Melnick, P. Sonnentrucker, E. A. Bergin, J. D. Green, K. H. Kim, D. M. Watson, W. J. Forrest et J. L. Pipher, Spitzer Observations of HH

- 54 and HH 7-11 : Mapping the H<sub>2</sub> Ortho-to-Para Ratio in Shocked Molecular Gas, *Astrophys. J.* **649**(2), 816 (2006).
- [238] D. A. Neufeld, D. J. Hollenbach, M. J. Kaufman, R. L. Snell, G. J. Melnick, E. A. Bergin et P. Sonnentrucker, Spitzer Spectral Line Mapping of Supernova Remnants. I. Basic Data and Principal Component Analysis, *Astrophys. J.* **664**(2), 890 (2007).
- [239] J.-H. Shinn, B.-C. Koo, K.-I. Seon et H.-G. Lee, AKARI Near-infrared Spectral Observations of Shocked H<sub>2</sub> Gas of the Supernova Remnant IC 443, *Astrophys. J.* **732**(2), 124 (2011).
- [240] J.-H. Shinn, H.-G. Lee et D.-S. Moon, Ortho-to-para Ratio Studies of Shocked H<sub>2</sub> Gas in the Two Supernova Remnants IC 443 and HB 21, *Astrophys. J.* **759**(1), 34 (2012).
- [241] A. V. Nesterenok, D. Bossion, Y. Scribano et F. Lique, C-type shock modelling - the effect of new H<sub>2</sub> - H collisional rate coefficients, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **489**(4), 4520 (2019).
- [242] Y. Wan, B. H. Yang, P. C. Stancil, N. Balakrishnan, N. J. Parekh et R. C. Forrey, Collisional Quenching of Highly Excited H<sub>2</sub> due to H<sub>2</sub> Collisions, *Astrophys. J.* **862**(2), 132 (2018).
- [243] D. R. Flower et E. Roueff, Rovibrational relaxation in collisions between H<sub>2</sub> molecules : I. Transitions induced by ground state para-H<sub>2</sub>, *J. Phys. B :At. Mol. Opt. Phys.* **31**(13), 2935 (1998).
- [244] D. R. Flower et E. Roueff, Rovibrational relaxation in collisions between H<sub>2</sub> molecules : II. Influence of the rotational state of the perturber, *J. Phys. B :At. Mol. Opt. Phys.* **32**(14), 3399 (1999).
- [245] J. Le Bourlot, G. Pineau des Forêts et D. R. Flower, The cooling of astrophysical media by H<sub>2</sub>, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **305**(4), 802 (1999).
- [246] D. Galli et F. Palla, The chemistry of the early Universe, *Astron. Astrophys.* **335**, 403 (1998).
- [247] D. Puy et M. Signore, Cooling balance and thermal instability of a collapsing molecular protocloud, *New. Astron.* **3**(4), 247 (1998).
- [248] D. R. Flower, J. Le Bourlot, G. Pineau des Forêts et E. Roueff, The cooling of astrophysical media by HD, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **314**(4), 753 (2000).
- [249] F. Le Petit, E. Roueff et J. Le Bourlot, D/HD transition in Photon Dominated Regions (PDR), *Astron. Astrophys.* **390**, 369 (2002).
- [250] F. J. Aoiz, V. J. Herrero et V. Sáez Rábanos, Effects of translational, rotational, and vibrational energy on the dynamics of the D + H<sub>2</sub> exchange reaction. A classical trajectory study, *J. Chem. Phys.* **94**(12), 7991 (1991).
- [251] F. J. Aoiz, L. Bañares, T. Díez-Rojo, V. J. Herrero et V. Sáez Rábanos, Reaction Cross Section and Rate Constant Calculations for the D + H<sub>2</sub>(v=0,1) → HD + H Reaction on Three ab Initio Potential Energy Surfaces. A Quasiclassical Trajectory Study, *J. Phys. Chem.* **100**(10), 4071 (1996).

- [252] S. Cheikh Sid Ely, C. M. Coppola et F. Lique, State-to-state study of the  $D + H_2(v = 0, j)$  collisions and its astrophysical implications, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **466**(2), 2175 (2017).
- [253] B. Desrousseaux, C. M. Coppola, M. V. Kazandjian et F. Lique, Rotational Excitation of HD by Hydrogen Revisited, *J. Phys. Chem. A* **122**(42), 8390 (2018).
- [254] H. R. Mayne, *The classical trajectory approach to reaction dynamics*, chapter 15, p. 589, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- [255] I. W. M. Smith, *Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions*, Butterworths, London, 1980.
- [256] A. Dalgarno et E. L. Wright, Infrared Emissivities of  $H_2$  and HD, *Astrophys. J. Lett.* **174**, L49 (1972).
- [257] D. R. Flower et G. Pineau des Forêts, The thermal balance of the first structures in the primordial gas, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **323**(3), 672 (2001).
- [258] I. D. McGreer et G. L. Bryan, The Impact of HD Cooling on the Formation of the First Stars, *Astrophys. J.* **685**(1), 8 (2008).
- [259] H. Abgrall, E. Roueff et Y. Viala, Vibration-rotation transition probabilities for the ground electronic  $X^1 - \Sigma^+$  state of HD, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **50**, 505 (1982).
- [260] D. R. Flower, J. Le Bourlot, G. Pineau des Forêts et E. Roueff, The cooling of astrophysical media by HD, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **314**(4), 753 (2000).
- [261] D. R. Flower, HD in the primordial gas, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **318**(3), 875 (2000).
- [262] H. Uehara et S.-i. Inutsuka, Does Deuterium Enable the Formation of Primordial Brown Dwarfs?, *Astrophys. J. Lett.* **531**(2), L91 (2000).
- [263] A. Dalgarno, J. H. Black et J. C. Weisheit, Ortho-Para Transitions in  $H_2$  and the Fractionation of HD, *Astrophys. Lett.* **14**, 77 (1973).
- [264] W. D. Watson, Formation of the HD Molecule in the Interstellar Medium, *Astrophys. J. Lett.* **182**, L73 (1973).
- [265] A. Lipshtat, O. Biham et E. Herbst, Enhanced production of HD and  $D_2$  molecules on small dust grains in diffuse clouds, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **348**(3), 1055 (2004).
- [266] T. P. Snow, T. L. Ross, J. D. Destree, M. M. Drosback, A. G. Jensen, B. L. Rachford, P. Sonnentrucker et R. Ferlet, A New FUSE Survey of Interstellar HD, *Astrophys. J.* **688**(2), 1124 (2008).
- [267] D. Gerlich, *Inhomogeneous RF Fields : A Versatile Tool for the Study of Processes with Slow Ions*, pp. 1–176, John Wiley & Sons, 1992.
- [268] P. C. Stancil et A. Dalgarno, The Radiative Association of H and D, *Astrophys. J.* **490**(1), 76 (1997).
- [269] M. Larsson, S. Lepp, A. Dalgarno, C. Stroemholm, G. Sundstroem, V. Zengin, H. Danared, A. Kaellberg, M. Af Ugglas et S. Datz, Dissociative recombination of  $H_2D^+$  and the cosmic abundance of deuterium., *Astron. Astrophys.* **309**, L1 (1996).

- [270] Z. Karpas, V. Anicich et W. T. Huntress, An ion cyclotron resonance study of reactions of ions with hydrogen atoms, *J. Chem. Phys.* **70**(6), 2877 (1979).
- [271] F. C. Fehsenfeld, D. L. Albritton, Y. A. Bush, P. G. Fournier, T. R. Govers et J. Fournier, Ion-atom interchange reactions using isotopic species, *J. Chem. Phys.* **61**(5), 2150 (1974).
- [272] M. J. Henchman, N. G. Adams et D. Smith, The isotope exchange reactions  $\text{H}^+ + \text{D}_2 \rightleftharpoons \text{HD} + \text{D}^+$  and  $\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HD} + \text{H}^+$  in the temperature range 200-300 K, *J. Chem. Phys.* **75**(3), 1201 (1981).
- [273] S. Cazaux et M. Spaans, HD and H<sub>2</sub> formation in low-metallicity dusty gas clouds at high redshift, *Astron. Astrophys.* **496**(2), 365 (2009).
- [274] P. Honvault et Y. Scribano, State-to-State Quantum Mechanical Calculations of Rate Coefficients for the  $\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}^+$  Reaction at Low Temperature, *J. Phys. Chem. A* **117**(39), 9778 (2013).
- [275] H. Villinger, M. J. Henchman et W. Lindinger, Drift tube investigation of the reactions  $\text{H}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}^+$  and  $\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}^+$  in the relative energy range 0.04-0.3 eV, *J. Chem. Phys.* **76**(3), 1590 (1982).
- [276] D. Smith, N. G. Adams et E. Alge, Some H/D exchange reactions involved in the deuteration of interstellar molecules, *Astrophys. J.* **263**, 123 (1982).
- [277] D. Gerlich, dans *Symposium on Atomic and Surface Phys., 1982 Contrib.*, pp. 304-309, 1982.
- [278] N. Marković et G. D. Billing, Wave packet calculations on ion-molecule reactions, *Chem. Phys.* **191**(1), 247 (1995).
- [279] T. Takayanagi, Y. Kurosaki et A. Ichihara, Three-dimensional quantum reactive scattering calculations for the nonadiabatic ( $\text{D} + \text{H}_2^+$ ) reaction system, *J. Chem. Phys.* **112**(6), 2615 (2000).
- [280] H. Kamisaka, W. Bian, K. Nobusada et H. Nakamura, Accurate quantum dynamics of electronically nonadiabatic chemical reactions in the  $\text{DH}_2^+$  system, *J. Chem. Phys.* **116**(2), 654 (2002).
- [281] D. Gerlich et S. Schlemmer, Deuterium fractionation in gas-phase reactions measured in the laboratory, *Planet. Space Sci.* **50**(12-13), 1287 (2002).
- [282] T. González-Lezana, A. Aguado, M. Paniagua et O. Roncero, Quantum approaches for the insertion dynamics of the  $\text{H}^+ + \text{D}_2$  and  $\text{D}^+ + \text{H}_2$  reactive collisions, *J. Chem. Phys.* **123**(19), 194309 (2005).
- [283] T.-S. Chu, A. J. C. Varandas et K.-L. Han, Nonadiabatic effects in  $\text{D}^+ + \text{H}_2$  and  $\text{H}^+ + \text{D}_2$ , *Chem. Phys. Lett.* **471**(4), 222 (2009).
- [284] P. G. Jambrina, J. M. Alvariño, F. J. Aoiz, V. J. Herrero et V. Sáez-Rábanos, Reaction dynamics of the  $\text{D}^+ + \text{H}_2$  system. A comparison of theoretical approaches, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**(39), 12591 (2010).
- [285] R. McCarroll, Formation of HD in reactive collisions of  $\text{D}^+$  ions with  $\text{H}_2$  at low temperatures, *Phys. Scripta* **84**(2), 028106 (2011).

- [286] P. G. Jambrina, J. M. Alvariño, D. Gerlich, M. Hankel, V. J. Herrero, V. Sáez-Rábanos et F. J. Aoiz, Dynamics of the  $D^+ + H_2$  and  $H^+ + D_2$  reactions : a detailed comparison between theory and experiment, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**(10), 3346 (2012).
- [287] T. González-Lezana, P. Honvault et Y. Scribano, Dynamics of the  $D^+ + H_2 \rightarrow HD + H^+$  reaction at the low energy regime by means of a statistical quantum method, *J. Chem. Phys.* **139**(5), 054301 (2013).
- [288] T. González-Lezana, Y. Scribano et P. Honvault, The  $D^+ + H_2$  Reaction : Differential and Integral Cross Sections at Low Energy and Rate Constants at Low Temperature, *J. Phys. Chem. A* **118**(33), 6416 (2014).
- [289] M. Lara, P. G. Jambrina, J. M. Launay et F. J. Aoiz, Beyond universality : Parametrizing ultracold complex-mediated reactions using statistical assumptions, *Phys. Rev. A* **91**(3), 030701 (2015).
- [290] M. Lara, P. G. Jambrina, F. J. Aoiz et J. M. Launay, Cold and ultracold dynamics of the barrierless  $D^+ + H_2$  reaction : Quantum reactive calculations for  $R^{-4}$  long range interaction potentials, *J. Chem. Phys.* **143**(20), 204305 (2015).
- [291] T. Sahoo, S. Ghosh, S. Adhikari, R. Sharma et A. J. C. Varandas, Low-temperature  $D^+ + H_2$  reaction : A time-dependent coupled wave-packet study in hyperspherical coordinates, *J. Chem. Phys.* **142**(2), 024304 (2015).
- [292] D. Skouteris, J. F. Castillo et D. E. Manolopoulos, ABC : a quantum reactive scattering program, *Comput. Phys. Commun.* **133**(1), 128 (2000).
- [293] A. Aguado, O. Roncero, C. Tablero, C. Sanz et M. Paniagua, Global potential energy surfaces for the  $H_3^+$  system. Analytical representation of the adiabatic ground-state  $^1A'$  potential, *J. Chem. Phys.* **112**(3), 1240 (2000).
- [294] L. Velilla, B. Lepetit, A. Aguado, J. A. Beswick et M. Paniagua, The  $H_3^+$  rovibrational spectrum revisited with a global electronic potential energy surface, *J. Chem. Phys.* **129**(8), 084307 (2008).
- [295] Y. V. Suleimanov, W. J. Kong, H. Guo et W. H. Green, Ring-polymer molecular dynamics : Rate coefficient calculations for energetically symmetric (near thermo-neutral) insertion reactions ( $X + H_2$ )  $\rightarrow$   $HX + H$  ( $X = C(^1D), S(^1D)$ ), *J. Chem. Phys.* **141**(24), 244103 (2014).
- [296] J. W. Allen, W. H. Green, Y. Li, H. Guo et Y. V. Suleimanov, Communication : Full dimensional quantum rate coefficients and kinetic isotope effects from ring polymer molecular dynamics for a seven-atom reaction  $OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O$ , *J. Chem. Phys.* **138**(22), 221103 (2013).
- [297] R. Pérez De Tudela, Y. V. Suleimanov, J. O. Richardson, V. Sáez Rábanos, W. H. Green et F. J. Aoiz, Stress Test for Quantum Dynamics Approximations : Deep Tunneling in the Muonium Exchange Reaction  $D + HMu \rightarrow DMu + H$ , *J. Phys. Chem. Lett.* **5**(23), 4219 (2014), PMID : 26278957.
- [298] R. Pérez De Tudela, Y. V. Suleimanov, M. Menéndez, J. F. Castillo et F. J. Aoiz, A ring polymer molecular dynamics study of the  $Cl + O_3$  reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2920 (2014).

- [299] J. Espinosa-Garcia, A. Fernandez-Ramos, Y. V. Suleimanov et J. C. Corchado, Theoretical Kinetics Study of the  $F(^2P) + NH_3$  Hydrogen Abstraction Reaction, *J. Phys. Chem. A* **118**(3), 554 (2014).
- [300] E. Gonzalez-Lavado, J. C. Corchado, Y. V. Suleimanov, W. H. Green et J. Espinosa-Garcia, Theoretical Kinetics Study of the  $O(^3P) + CH_4/CD_4$  Hydrogen Abstraction Reaction : The Role of Anharmonicity, Recrossing Effects, and Quantum Mechanical Tunneling, *J. Phys. Chem. A* **118**(18), 3243 (2014).
- [301] D. J. Arseneau, D. G. Fleming, Y. Li, J. Li, Y. V. Suleimanov et H. Guo, Rate Coefficient for the  $4He\mu + CH_4$  Reaction at 500 K : Comparison between Theory and Experiment, *J. Phys. Chem. B* **120**(8), 1641 (2016), PMID : 26484648.
- [302] S. Rampino et Y. V. Suleimanov, Thermal Rate Coefficients for the Astrochemical Process  $C + CH^+ \rightarrow C_2^+ + H$  by Ring Polymer Molecular Dynamics, *J. Phys. Chem. A* **120**(50), 9887 (2016).
- [303] K. M. Hickson et Y. V. Suleimanov, Low-Temperature Experimental and Theoretical Rate Constants for the  $O(^1D) + H_2$  Reaction, *J. Phys. Chem. A* **121**(9), 1916 (2017).
- [304] J. Espinosa-Garcia, C. Rangel et Y. V. Suleimanov, Kinetics study of the  $CN + CH_4$  hydrogen abstraction reaction based on a new ab initio analytical full-dimensional potential energy surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**(29), 19341 (2017).
- [305] J. F. Castillo et Y. V. Suleimanov, A ring polymer molecular dynamics study of the  $OH + H_2(D_2)$  reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**(43), 29170 (2017).
- [306] K. M. Hickson et Y. V. Suleimanov, An experimental and theoretical investigation of the  $C(^1D) + D_2$  reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**(1), 480 (2017).
- [307] Y. V. Suleimanov, A. Aguado, S. Gómez-Carrasco et O. Roncero, A Ring Polymer Molecular Dynamics Approach to Study the Transition between Statistical and Direct Mechanisms in the  $H_2 + H_3^+ \rightarrow H_3^+ + H_2$  Reaction, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**(9), 2133 (2018), PMID : 29633841.
- [308] S. S. Kumar, F. Grussie, Y. V. Suleimanov, H. Guo et H. Kreckel, Low temperature rates for key steps of interstellar gas-phase water formation, *Sci. Adv.* **4**(6), eaar3417 (2018).
- [309] R. Röhse, W. Kutzelnigg, R. Jaquet et W. Klopper, Potential energy surface of the  $H_3^+$  ground state in the neighborhood of the minimum with microhartree accuracy and vibrational frequencies derived from it, *J. Chem. Phys.* **101**(3), 2231 (1994).
- [310] Y. Guo, D. L. Thompson et T. D. Sewell, Analysis of the zero-point energy problem in classical trajectory simulations, *J. Chem. Phys.* **104**(2), 576 (1996).
- [311] D. Koner, L. Barrios, T. González-Lezana et A. N. Panda, Wave packet and statistical quantum calculations for the  $He + NeH^+ \rightarrow HeH^+ + Ne$  reaction on the ground electronic state, *J. Chem. Phys.* **141**(11), 114302 (2014).
- [312] D. Koner, L. Barrios, T. González-Lezana et A. N. Panda, Scattering study of the  $Ne + NeH^+(v_0 = 0, j_0 = 0) \rightarrow NeH^+ + Ne$  reaction on an ab initio based analytical potential energy surface, *J. Chem. Phys.* **144**(3), 034303 (2016).

- [313] D. Koner, L. Barrios, T. González-Lezana et A. N. Panda, State-to-State Dynamics of the  $\text{Ne} + \text{HeH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{NeH}^+(v', j') + \text{He}$  Reaction, *J. Phys. Chem. A* **120**(27), 4731 (2016).
- [314] D. Koner, L. Barrios, T. González-Lezana et A. N. Panda, Quantum, Statistical, and Quasiclassical Trajectory Studies For the  $\text{Ne} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{NeH}^+ + \text{He}$  Reaction on the Ground Electronic State, *J. Phys. Chem. A* **119**(50), 12052 (2015).
- [315] C. N. Ramachandran, D. De Fazio, S. Cavalli, F. Tarantelli et V. Aquilanti, Revisiting the potential energy surface for the  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  reaction at the full configuration interaction level, *Chem. Phys. Lett.* **469**(1-3), 26 (2009).
- [316] R. Güsten, H. Wiesemeyer, D. Neufeld, K. M. Menten, U. U. Graf, K. Jacobs, B. Klein, O. Ricken, C. Risacher et J. Stutzki, Astrophysical detection of the helium hydride ion  $\text{HeH}^+$ , *Nature* **568**(7752), 357 (2019).
- [317] F. Esposito, C. M. Coppola et D. De Fazio, Complementarity between Quantum and Classical Mechanics in Chemical Modeling. The  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$  Reaction : A Rigorous Test for Reaction Dynamics Methods, *J. Phys. Chem. A* **119**(51), 12615 (2015).
- [318] P. Gamallo, S. Akpınar, P. Defazio et C. Petrongolo, Quantum Dynamics of the Reaction  $\text{H}(^2\text{S}) + \text{HeH}^+(\text{X}^1\Sigma^+) \rightarrow \text{H}_2 + (\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{He}(^1\text{S})$  from Cold to Hyperthermal Energies : Time-Dependent Wavepacket Study and Comparison with Time-Independent Calculations, *J. Phys. Chem. A* **118**(33), 6451 (2014).
- [319] D. De Fazio, The  $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$  reaction from the ultra-cold regime to the three-body breakup : exact quantum mechanical integral cross sections and rate constants, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**(23), 11662 (2014).
- [320] S. Bovino, F. A. Gianturco et M. Tacconi, Chemical destruction of rotationally "hot"  $\text{HeH}^+$  : Quantum cross sections and mechanisms of its reaction with H, *Chem. Phys. Lett.* **554**, 47 (2012).
- [321] S. Bovino, M. Tacconi et F. A. Gianturco, Cold Chemistry with Ionic Partners : Quantum Features of  $\text{HeH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$  with  $\text{H}(^1\text{S})$  at Ultralow Energies, *J. Phys. Chem. A* **115**(29), 8197 (2011).
- [322] D. De Fazio, M. de Castro-Vitores, A. Aguado, V. Aquilanti et S. Cavalli, The  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  reaction : Ab initio studies of the potential energy surface, benchmark time-independent quantum dynamics in an extended energy range and comparison with experiments, *J. Chem. Phys.* **137**(24), 244306 (2012).
- [323] X. N. Tang, H. Xu, T. Zhang, Y. Hou, C. Chang, C. Y. Ng, Y. Chiu, R. A. Dressler et D. J. Levandier, A pulsed-field ionization photoelectron secondary ion coincidence study of the  $\text{H}_2^+(\text{X}, v^+=0-15, N^+=1) + \text{He}$  proton transfer reaction, *J. Chem. Phys.* **122**(16), 164301 (2005).
- [324] A. N. Panda et N. Sathiyamurthy, Time-dependent quantum mechanical wave packet study of the  $\text{He} + \text{H}_2^+(v, j) \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  reaction, *J. Chem. Phys.* **122**(5), 054304 (2005).
- [325] J. Liang, X. Liu, W. Xu, H. Kong et Q. Zhang, Isotopic effect on stereodynamics of the reactions of  $\text{H} + \text{HeH}^+/\text{H} + \text{HeD}^+/\text{H} + \text{HeT}^+$ , *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **942**, 93 (2010).

- [326] S. Bovino, M. Tacconi, F. A. Gianturco et D. Galli, Ion chemistry in the early universe. Revisiting the role of  $\text{HeH}^+$  with new quantum calculations, *Astron. Astrophys.* **529**, A140 (2011).
- [327] D. R. G. Schleicher, D. Galli, F. Palla, M. Camenzind, R. S. Klessen, M. Bartelmann et S. C. O. Glover, Effects of primordial chemistry on the cosmic microwave background, *Astron. Astrophys.* **490**(2), 521 (2008).
- [328] F. Linder, R. K. Janev et J. Botero, *Reactive Ion-Molecule Collisions Involving Hydrogen and Helium*, pp. 397–431, Springer US, Boston, MA, 1995.
- [329] C. Edmiston, J. Doolittle, K. Murphy, K. C. Tang et W. Willson, Hydrogen Bonding of  $\text{H}_2^+$  to the He Atom : Energy Surface for Linear  $\text{HeH}_2^+$ , *J. Chem. Phys.* **52**(7), 3419 (1970).
- [330] D. R. McLaughlin et D. L. Thompson, Ground and lower excited state discrete ab initio electronic potential energy surfaces for doublet  $\text{HeH}_2^+$ , *J. Chem. Phys.* **70**(6), 2748 (1979).
- [331] T. Joseph et N. Sathyamurthy, Dynamics of the endothermic reaction  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  on an accurate ab initio potential-energy surface, *J. Chem. Phys.* **86**(2), 704 (1987).
- [332] A. Aguado et M. Paniagua, A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules, *J. Chem. Phys.* **96**(2), 1265 (1992).
- [333] V. Aquilanti, G. Capecchi, S. Cavalli, D. De Fazio, P. Palmieri, C. Puzzarini, A. Aguilar, X. Giménez et J. M. Lucas, The  $\text{He} + \text{H}_2^+$  reaction : a dynamical test on potential energy surfaces for a system exhibiting a pronounced resonance pattern, *Chem. Phys. Lett.* **318**(6), 619 (2000).
- [334] P. Palmieri, C. Puzzarini, V. Aquilanti, G. Capecchi, S. Cavalli, D. de Fazio, A. Aguilar, X. Giménez et J. M. Lucas, Ab initio dynamics of the  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  reaction : potential energy surface and quantum mechanical cross-sections, *Mol. Phys.* **98**(21), 1835 (2000).
- [335] W. Xu, X. Liu, S. Luan, Q. Zhang et P. Zhang, An ab initio potential energy surface of the  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH} + \text{H}$  reaction, *Chem. Phys. Lett.* **464**(1), 92 (2008).
- [336] X. Tang, C. Houchins, K.-C. Lau, C. Y. Ng, R. A. Dressler, Y.-H. Chiu, T.-S. Chu et K.-L. Han, A time-dependent wave packet quantum scattering study of the reaction  $\text{HD}^+(v = 0 - 3; j_0 = 1) + \text{He} \rightarrow \text{HeH}^+ (\text{HeD}^+) + \text{D}(\text{H})$ , *J. Chem. Phys.* **127**(16), 164318 (2007).
- [337] J. A. Rutherford et D. A. Vroom, Study of the reactions  $\text{H}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  and  $\text{HeH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$  using crossed beam techniques, *J. Chem. Phys.* **58**(10), 4076 (1973).
- [338] J. C. Tully et R. K. Preston, Trajectory Surface Hopping Approach to Nonadiabatic Molecular Collisions : The Reaction of  $\text{H}^+$  with  $\text{D}_2$ , *J. Chem. Phys.* **55**(2), 562 (1971).
- [339] J. C. Tully, *Nonadiabatic Processes in Molecular Collisions*, chapter 5, pp. 217–267, Plenum, New York, 1976.

- [340] W. H. Miller et T. F. George, Semiclassical Theory of Electronic Transitions in Low Energy Atomic and Molecular Collisions Involving Several Nuclear Degrees of Freedom, *J. Chem. Phys.* **56**(11), 5637 (1972).
- [341] W. H. Miller, *Classical-limit quantum mechanics and the theory of molecular collisions*, volume 25, chapter 2, pp. 69–178, John Wiley & Sons, 1974.
- [342] J. C. Tully, Molecular dynamics with electronic transitions, *J. Chem. Phys.* **93**(2), 1061 (1990).
- [343] J. Kucar, H. D. Meyer et L. S. Cederbaum, Time-dependent rotated Hartree approach, *Chem. Phys. Lett.* **140**(5), 525 (1987).
- [344] M. Abramowitz et I. Stegun, *Numerical Interpolation, Differentiation and Integration*, chapter 25, pp. 875–924, Dover Publications, 1972.
- [345] W. H. Press et S. A. Teukolsky, Adaptive Stepsize Runge-Kutta Integration, *Comp. Phys.* **6**(2), 188 (1992).

## RESUME en français

Dans cette thèse, nous présentons l'analyse de la dynamique réactionnelle de systèmes triatomiques d'intérêt pour la chimie primordiale. Les simulations ont principalement été réalisées en utilisant le formalisme des trajectoires quasi-classiques (approche QCT) pour lesquelles un code a été développé. Celui-ci présente l'avantage de pouvoir déterminer des constantes de vitesse d'état-à-état avec un coût numérique raisonnable et pour une grande gamme de températures. Nous avons montré que les résultats QCT sont très appropriés notamment dans la gamme des énergies de collision élevées en réalisant un nombre limité de calculs quantiques dépendants du temps (méthode MCTDH). Un très grand nombre de constantes de vitesses ( $\sim 10^5$ ) a été déterminé pour les systèmes  $H_3$ ,  $H_2D$  caractéristiques de processus *directs*. Notre étude a par ailleurs révélé l'importance du processus de dissociation pour le régime des hautes températures ( $T > 10^3$  K). Les nouvelles données cinétiques permettront de contraindre les abondances moléculaires de  $H_2$  et HD et ainsi de fournir des fonctions de refroidissement fiables pour l'étude de la dynamique d'effondrement des nuages moléculaires précurseurs des premières étoiles. Ces nouvelles données peuvent également être employées pour des régions du milieu interstellaire où les états moléculaires d'énergie interne élevée sont suffisamment peuplés (régions PDR ou chocs de type C). Nous présentons aussi la dynamique de réactions indirectes des systèmes  $H_2D^+$  et  $HeH_2^+$ . Pour ces processus qui peuvent être caractérisés par un complexe intermédiaire à longue durée de vie, nous avons montré qu'une méthode quantique approchée (méthode RPMD), peut être très efficace pour déterminer la constante de vitesse thermalisée et représente ainsi une approche d'intérêt pour de nombreuses réactions en astrochimie.

---

## RESUME en anglais

In this PhD we present the analysis of the reactive dynamics of triatomic systems of interest for the primordial chemistry. Simulations have been mainly done using the quasi-classical trajectory formalism (QCT approach) for which a code has been developed. iT has the advantage of being able to determine the state-to-state rate constants with a low numerical cost and a large temperature domain. We have shown that the QCT results are very reliable in the high collision energy domain by realizing a limited number of time dependent quantum method calculations (MCTDH method). A huge number of rate constants ( $\sim 10^5$ ) has been determined for the systems  $H_3$ ,  $H_2D$ , typical of *direct* processes. Our study also revealed the importance of dissociation for high temperature regime ( $T > 10^3$  K). The new kinetic data will permit to constrain the molecular abundances of  $H_2$  and HD, hence giving reliable cooling functions for the dynamics study of collapse of the molecular clouds precursor of the first stars. Those data could be employed in interstellar medium in regions where high internal energy molecular states are relevantly populated (PDR or C-type shocks). We present the *indirect* reaction dynamics of the systems  $H_2D^+$  and  $HeH_2^+$ . For those processes that can be characterized by a long lifetime intermediate complex, we have shown that a approximated quantum method (RPMD method) can be very efficient to determine thermalized rate constants and represents an interesting approach for many reactions in astrochemistry.