

MÉMOIRE

présenté à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille

en vue d'obtenir

l'Habilitation à Diriger des Recherches

par

MAURICE MONNERVILLE

**Descriptions théoriques quantique et / ou classique de
la dynamique de processus moléculaires : la
photodissociation de molécules isolées et environnées,
les collisions réactives et les résonances quantiques**

Soutenue le 14 Décembre 2007 devant le Jury composé de :

RAPPORTEURS :

M.	Juan Alberto BESWICK	Professeur,	Université Paul Sabatier (Toulouse)
M.	Jean-Michel LAUNAY	Professeur,	Université de Rennes I
M.	Jean-Claude RAYEZ	Professeur,	Université de Bordeaux I

EXAMINATEURS :

M.	Vincenzo AQUILANTI	Professeur,	Université de Pérouse (Italie)
M.	Millard ALEXANDER	Professeur,	Université de Maryland (Etats-Unis)
Mme	Brigitte POUILLY	Professeur,	Université de Lille I
M.	Georges WLODARCZAK	Professeur,	Université de Lille I

Remerciement.

Table des matières

Introduction	7
1 Spectroscopie moléculaire théorique : Calcul d'états liés et d'états quasi-liés (résonances quantiques)	10
1.1 Introduction	10
1.2 Détermination des états quasi-liés : Résonances Quantiques	11
1.2.1 Prédissociation de la molécule CO	13
1.2.2 Prédissociation vibrationnelle du complexe de van der Waals NeICl	14
1.2.3 Conclusion	15
1.3 États rovibrationnels de molécules triatomiques : Application à la molécule HO ₂ ⁺ . .	16
2 Étude théorique des collisions réactives à trois atomes du type A + BC → ABC → AB + C	17
2.1 Contribution à la détermination théorique de la probabilité de réaction cumulée dans le cadre du calcul de la constante de vitesse d'une collision réactive.	18
2.1.1 Introduction	18
2.1.2 Résultats et conclusion	20
2.2 L'algorithme d'hyperquantisation : Utilisation des analogues discrets des harmoniques hypersphériques dans la description des collisions réactives à trois corps.	22
2.2.1 Introduction	22
2.2.2 Résultats	23
2.2.3 Conclusion	25
2.3 Étude de la collision réactive Si + O ₂ → SiO + O	25
2.4 Influence de la topologie du puits de potentiel intermédiaire sur la distribution d'énergie des produits d'une réaction indirecte à trois atomes : La réaction C + NO → CN + O comme réaction modèle.	26
2.4.1 Introduction	26
2.4.2 Résultats et conclusion	28

3	Photodissociation de molécules diatomiques isolées et en présence d'un environnement.	32
3.1	Introduction	32
3.2	Photodissociation de la molécule HBr isolée.	33
3.2.1	Introduction.	33
3.2.2	Résultats et conclusion	34
3.3	Photodissociation de la molécule HBr environnée d'atomes de gaz rare.	35
3.3.1	Introduction	35
3.3.2	Photodissociation de ArHBr.	37
3.3.3	Photodissociation de Ar ₂ HBr	40
3.4	Photodissociation de molécules d'hydruure d'halogène (HCl, HF) à la surface de la glace	43
3.4.1	Introduction	44
3.4.2	Résultats et conclusion	45
4	Simulations numériques en physique statistique et en physique quantique	48
4.1	Introduction	48
4.2	Simulations en physique statistique	50
4.2.1	Simulation d'un gaz parfait monoatomique	50
4.2.2	Simulation de l'équilibre thermique entre deux gaz parfaits et entre un gaz parfait et un thermostat.	58
4.2.3	Simulation d'un système vérifiant la statistique de Maxwell Boltzmann	60
4.3	Simulations en physique quantique	61
4.4	Conclusion	61
	Conclusion	64
	Bibliographie	65
	ANNEXE1	80
	ANNEXE2	99

Introduction générale

Le laboratoire de Physicochimie Théorique de l'Université de Bordeaux I, dirigé alors par le Professeur Jean-Claude Rayez fut le lieu de mon premier contact avec la recherche scientifique lors de mon stage de DEA. Après ma thèse de doctorat effectuée au sein du même laboratoire, puis mon stage post-doctoral réalisé dans le laboratoire de Chimica Generale du Professeur Vincenzo Aquilanti à l'Université de Pérouse, j'ai rejoint l'équipe de dynamique du Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique (LDMP) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, alors dirigé par le Professeur Jean-Michel Robbe. D'abord, en tant qu'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER), puis en tant que Maître de Conférences, mon thème central de recherche s'articule autour de la dynamique collisionnelle avec une orientation particulière vers les problèmes de collisions réactives et de photodissociation.

Comprendre la réactivité, c'est connaître l'ensemble des paramètres qui gouvernent la collision entre espèces élémentaires ainsi que leur influence sur la dynamique du processus. La distribution de l'énergie sur les mouvements nucléaires des produits formés au cours d'une réaction chimique ou d'un processus de photodissociation, donne des informations importantes sur sa répartition entre les mouvements internes (vibration, rotation des molécules) et la translation relative des produits (énergie de recul). L'analyse de cette distribution renseigne donc sur le potentiel d'interaction entre les entités réagissantes ainsi que sur son rôle dans la dynamique. Une autre source d'informations, vient de l'analyse de la distribution spatiale des produits et de la distribution de grandeurs vectorielles comme le moment cinétique de rotation de certains fragments. La première approche de la dynamique réactionnelle est la cinétique chimique qui donne une information moyenne, globalisée, à travers la constante de vitesse $k(T)$ d'une réaction se déroulant à la température T . Cette grandeur traduit le comportement macroscopique d'un ensemble important de collisions entre les espèces formées qui gomment toute l'information sur la distribution de l'énergie des produits. En définitive, la manifestation finale de cet ensemble de chocs est un dégagement de chaleur [1]. Une meilleure compréhension des processus réactifs ou non nécessite une connaissance et une description beaucoup plus fine de la collision que ne le permet l'approche cinétique. Sur le plan expérimental, les techniques des jets moléculaires couplées aux méthodes spectroscopiques d'analyse, (LIF (Laser-induced fluorescence), REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization)), permettent de s'affranchir de cette relaxation collisionnelle et gardent intacte la distribution d'énergie sur les produits [2]. Ces techniques expérimentales sans cesse en évolution depuis 50 ans [3] conduisent à une étude détaillée des collisions réactives ou des processus de photodissociation [4, 5, 6, 7]. On peut en effet, pour plusieurs valeurs de l'énergie collisionnelle ou de l'énergie du photon, déterminer expérimentalement et de façon très précise les sections efficaces différentielles des produits. Sur le plan théorique, l'arrivée des ordinateurs tout d'abord vectoriels puis maintenant massivement parallèles et surtout les développements majeurs des algorithmes mathématiques et numériques ont permis de réaliser des calculs théoriques de plus en plus réalistes. En effet, depuis la simulation de la collision réactive $H + H_2$ en 1965 à l'aide d'une approche classique [8], les théoriciens sont actuellement capables :

1. de traiter quantiquement des collisions réactives comme $F + H_2$, $N + H_2$, $O + H_2$, $H + O_2$ [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19], des processus de photodissociation de molécules isolées

comme ceux de HCO [20], H₂O [21], NO₂ [22] et O₃ [23, 24, 25], des processus de photodissociation ou de prédissoiation de molécules diatomiques dans des agrégats de petite taille [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43], des processus de recombinaison moléculaire sur des surfaces rigides [44, 45, 46, 47, 48].

2. en utilisant des méthodes mixtes classique-quantique, de décrire la photodissociation de molécules simples en présence d'agrégats de grande taille [49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56], ou encore l'adsorption et la dissociation de molécules sur une surface pour laquelle les effets de température sont pris en compte [57, 58].

Lorsque les collisions réactives et les processus de photodissociation concernent des petits systèmes mettant en jeu trois ou quatre atomes, les comparaisons entre les résultats théoriques et expérimentaux, même en ce qui concerne les informations les plus fines, sont excellentes [15, 17, 12, 20, 24]. En plus des simulations utilisant les formalismes classique, semi-classique, quantique et mixte (classique-quantique), il existe des méthodes statistiques basées sur le formalisme classique ou semi-classique. Des développements récents utilisant ces méthodes ont permis de construire des modèles conduisant à des formulations analytiques simples. Ce sont des approches originales qui permettent de dégager des lois de comportement dynamique et qui complètent parfaitement les simulations grâce à leur fort potentiel interprétatif [59, 60, 61, 62, 63, 64].

Mes activités de recherche se situent donc dans le cadre théorique de cette thématique de la dynamique collisionnelle. Plus précisément, elles concernent la description à l'aide d'approches théoriques quantiques puis classiques, de la dynamique des collisions entre, soit des atomes et des molécules (collisions réactives), soit des molécules et des photons (photodissociation). Il ne s'agira pas dans ce mémoire, de reformuler les bases des approches quantiques dépendantes et indépendantes du temps, ni celles de l'approche classique, que requiert la résolution des équations de la dynamique, puisqu'il existe un nombre considérable de revues dans la littérature qui décrivent en détail ces différentes approches. Il s'agira plutôt ici d'appliquer l'un ou l'autre de ces formalismes à des problèmes de dynamique moléculaire. Mon travail de recherche s'est articulé ces dernières années autour de trois thèmes principaux :

1. la spectroscopie moléculaire théorique avec, pour but, la mise en place de méthodes permettant le calcul d'états liés et de résonances quantiques dans des molécules di- et tri-atomiques,
2. l'étude théorique de la dynamique des collisions réactives indirectes mettant en jeu trois atomes,
3. l'étude théorique de la dynamique des processus de photodissociation de molécules diatomiques isolées puis en interaction avec un environnement.

Dès mon premier contact avec la recherche, j'ai compris que j'étais particulièrement intéressé par les développements méthodologiques et numériques nécessaires à une description réaliste de phénomènes physiques complexes. Ce goût pour les aspects méthodologiques va être présent dans tous mes sujets de recherche en tant qu'enseignant-chercheur. Il peut certainement expliquer pourquoi je ne

me suis pas spécialisé dans l'étude d'un type donné de processus, mais au contraire, pourquoi j'ai abordé, pendant toutes ces années, des thèmes différents. Une grande partie de la période que couvre ce mémoire a été particulièrement faste et riche pour ce qui est des développements méthodologiques en physique moléculaire. Plusieurs méthodes très performantes ont vu le jour, elles concernent principalement :

1. l'utilisation de l'approche quantique dépendante du temps (méthodes exactes [65, 66, 67, 68, 69] et formalisme Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) [70, 71, 72]), avec la propagation de paquets d'ondes dans la simulation de la dynamique,
2. le développement des méthodes de grilles pour la représentation des opérateurs [73, 74, 75, 76],
3. le développement de la méthode de diagonalisation filtrée pour la recherche efficace d'états propres d'hamiltonien hermitiques (états liés) et non hermitiques (résonances quantiques) [77, 78, 69, 79, 80, 81], ou encore,
4. l'utilisation de potentiels complexes absorbants aussi bien dans les approches quantiques dépendantes et indépendantes du temps, afin d'imposer des conditions aux limites particulières [82, 83, 84, 85, 86, 68, 87, 88, 89].

La volonté de comprendre ces différentes méthodes de la dynamique collisionnelle, de les tester tout d'abord sur des systèmes simples, de les maîtriser pour pouvoir ensuite les améliorer et proposer de nouvelles approches capables de décrire des systèmes réalistes, m'a animé tout au long de ces années de recherche.

Chapitre 1

Spectroscopie moléculaire théorique : Calcul d'états liés et d'états quasi-liés (résonances quantiques)

Sommaire

1.1	Introduction	10
1.2	Détermination des états quasi-liés : Résonances Quantiques	11
1.2.1	Prédissociation de la molécule CO	13
1.2.2	Prédissociation vibrationnelle du complexe de van der Waals NeICl	14
1.2.3	Conclusion	15
1.3	États rovibrationnels de molécules triatomiques : Application à la molécule HO₂⁺	16

1.1 Introduction

Cette thématique concernant la détermination des résonances quantiques correspond au premier sujet de recherche que j'ai abordé après mon stage post-doctoral, quand j'ai rejoint le LDMP. Le projet initial proposé, consistait à utiliser la propagation de paquets d'ondes afin d'étudier la prédissociation dans la molécule diatomique CO, résultant d'un couplage entre l'état de Rydberg $B^1\Sigma^+$ et l'état de valence $D^1\Sigma^+$. Il existait pour ce système les surfaces de potentiel, les couplages non adiabatiques ainsi que des résultats expérimentaux et des calculs théoriques réalisés à l'aide d'une approche quantique indépendante du temps de type close-coupling [90, 91]. L'équipe de dynamique que j'ai rejoint en 1993, ne disposait pas d'outils numériques permettant de calculer ces résonances quantiques. En effet, la méthode des paquets d'ondes quantiques, en plein essor, a généré une multitude d'idées et d'approches nouvelles comme les méthodes de grille avec les travaux de Light et collaborateurs [73, 74], les nouveaux propagateurs avec les travaux de R. Kosloff et collaborateurs [65, 66, 67], l'utilisation du potentiel optique ou potentiel complexe absorbant en dynamique [82, 83, 84, 85, 86, 68, 87, 89]

et toutes les applications de ces méthodes aux calculs d'états liés, de collisions réactives ou encore de photodissociations. La liste de toutes ces approches et de tous ces résultats n'est bien entendu pas exhaustive. C'est dans ce bouillonnement méthodologique que le savoir faire que j'ai acquis à la fois pendant ma thèse et mon stage post-doctoral, sur les méthodes de grille, va me permettre de proposer une approche quantique indépendante du temps basée sur l'utilisation conjointe de la "Discrete Variable Representation", (DVR), de Light et collaborateurs [73, 92] et de la méthode du potentiel optique proposée par Jolicard et collaborateurs [82, 83, 84].

1.2 Détermination des états quasi-liés : Résonances Quantiques

Collaborateurs : Jean-Michel Robbe

Encadrement : Fabrice Woitequand (DEA de l'Université de Lille I, 1998)

Articles : P1, P2, P3

Les résonances quantiques, appelées aussi états quasi-liés, font certainement partie des phénomènes quantiques les plus intrigants et les plus passionnants. On les retrouve aussi bien dans les collisions élastiques et réactives, les processus de photodissociation et de dissociation unimoléculaire ou encore dans les processus d'auto-ionisation. Ces résonances jouent un rôle essentiel dans la dynamique de nombreux processus moléculaires et sont souvent à l'origine de comportements particuliers comme :

1. les variations brutales de la section efficace de collision ou de photodissociation pour certaines valeurs de l'énergie de collision ou de l'énergie du photon,
2. les phénomènes de prédissociations (électronique, vibrationnelle ou rotationnelle) observés dans de nombreuses molécules.
3. L'insuffisance de la mécanique classique dans la description de la dynamique de certains processus moléculaires.

La détermination de ces états permet de mieux caractériser le système et de mieux comprendre sa dynamique car elle donne des informations sur la surface de potentiel multidimensionnelle ainsi que sur les transferts d'énergie interne mis en jeu. Les résonances sont classées en deux familles, les résonances dites de forme et celles dites de Feshbach. Une résonance est de type de forme si le système est temporairement piégé dans un état quasi-lié à cause de sa barrière centrifuge, figure.1.1. Dans ce cas, la population dans la région asymptotique augmente en raison de l'effet tunnel. Une résonance est dite de Feshbach si elle n'est pas de type forme. Elle donne alors un état lié quand le couplage avec le continuum n'est pas pris en compte. Le système est piégé dans un état qui correspond à un canal asymptotiquement fermé et ne peut quitter ce dernier que par couplage avec un autre état, figure.1.2.

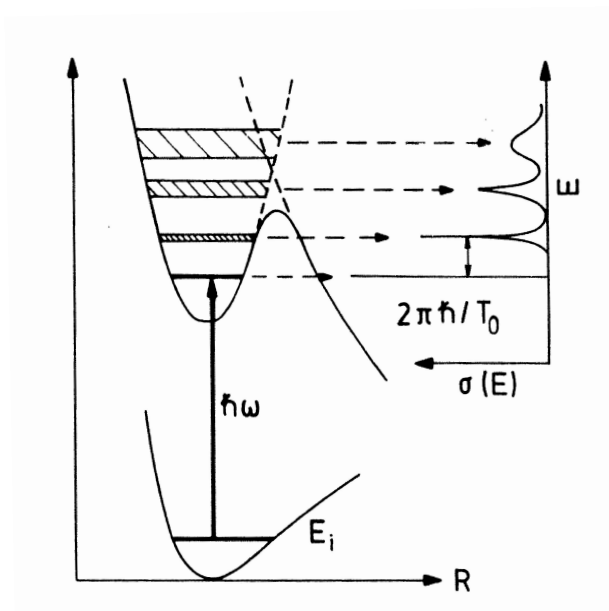


FIG. 1.1 – Exemple de résonances de forme. Figure extraite de "Photodissociation dynamics", R. Schincke, (1993), page 135.

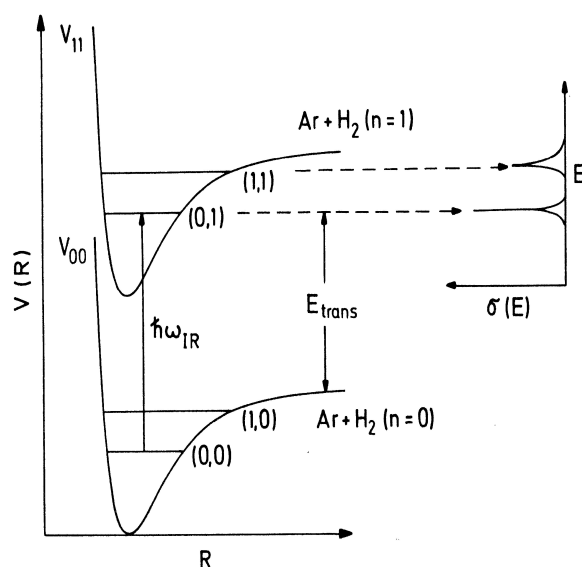


FIG. 1.2 – Exemple de résonances de Feshbach. Le premier chiffre entre parenthèses correspond au niveau vibrationnel de l'état. Le deuxième chiffre lui, correspond à l'état électronique. Le couplage se fait ici entre l'état $n = 1$ et le continuum de l'état $n = 0$. Figure extraite de "Photodissociation dynamics", R. Schincke, (1993), page 297.

Le détermination théorique de ces états reste une tâche difficile, en partie parce qu'une résonance n'est pas aussi bien définie qu'un état lié. En effet, les résonances ont des propriétés qui peuvent varier entre celles correspondant à un état du continuum fortement délocalisé dans la région asymptotique et celles d'un état presque totalement lié c'est-à-dire localisé dans la région du puits. L'importance de ces résonances dans la caractérisation des systèmes moléculaires ainsi que leur influence dans la

dynamique de ces processus, a fait de la détermination de ces états quantiques, un challenge pour les théoriciens. Au cours de ces dernières années, plusieurs approches théoriques ont été proposées permettant de caractériser ces résonances en calculant leur énergie E_R ainsi que leur largeur Γ_R définie par : $\Gamma_R = \hbar/\tau_R$, où τ_R est la durée de vie :

1. Les approches dites indirectes qui consistent à réaliser un calcul complet de dynamique afin de déterminer la matrice S de diffusion et d'en déduire l'énergie E_R ainsi que la largeur Γ_R , ou la durée de vie τ_R de la résonance [93, 94, 95, 26, 36, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 39] .
2. Les approches dites directes ou de type L^2 ne nécessitant pas de calcul de dynamique. Ces méthodes utilisent le fait que la fonction d'onde associée à une résonance est fortement localisée dans la région du puits avec une partie moins importante délocalisée dans la région asymptotique. La fonction d'onde possède donc un très fort caractère d'états liés. On peut alors utiliser les méthodes appropriées au calcul de ces derniers qui consistent à diagonaliser la matrice hamiltonienne dans une base de fonctions. Deux types de méthodes L^2 existent, celles à énergies réelles comme la méthode de stabilisation proposée par Taylor et collaborateurs [102, 103, 104, 105], ou celles à énergies complexes comme les méthodes de la coordonnée complexe [106, 107, 108] et du potentiel optique [82, 83, 84]. Ce dernier type de méthodes L^2 , utilisent le fait que dans le plan complexe, les résonances sont les pôles de la matrice S de diffusion.

C'est dans ce cadre de ces méthodes L^2 complexes que j'ai développé une approche quantique permettant de calculer en même temps la position en énergie E_R et la largeur Γ_R d'une résonance. Cette approche, est une extension des méthodes utilisées pour le traitement d'un hamiltonien hermitique à un hamiltonien non hermitique. Dans l'approche, un hamiltonien non hermitique effectif H , dont les valeurs propres complexes $E_{res} = E_R - i\Gamma_R/2$ coïncident avec les pôles complexes de S est construit. La détermination des résonances se ramène simplement à un problème de recherche de valeurs propres. L'approche appelée OP-DVR (Optical Potential Discrete Variable Representation) est une variante de la méthode de stabilisation complexe [84, 109]. Elle consiste à utiliser conjointement la méthode DVR [74, 73] et la méthode du potentiel optique [82, 83, 84, 87]. Dans cette approche, la DVR est utilisée afin de construire une représentation matricielle de l'Hamiltonien et le potentiel optique permet de rendre l'hamiltonien non hermitique.

1.2.1 Prédissociation de la molécule CO

L'approche OP-DVR a été testée en utilisant l'étude de la prédissociation de la molécule diatomique CO [110, 111]. Dans une vision diabatique du processus, l'existence des états quasi-liés est ici la conséquence d'un couplage électronique entre l'état de Rydberg $B^1\Sigma^+$ et l'état de valence $D^1\Sigma^+$. Les onze premières résonances ont été calculées dans la représentation diabatique ainsi que dans la représentation adiabatique. Les tests de convergence réalisés en fonction des paramètres du potentiel optique (position, portée et amplitude), ainsi que de la densité de la grille ont permis de montrer que :

- Cette approche était très précise car les résultats étaient tout à fait comparables à ceux obtenus avec un méthode indirecte de type close-coupling [90, 91].
- Cette approche était très efficace sur le plan numérique tant au niveau du temps de calcul qu’au niveau de sa facilité à être implémentée. En effet, grâce à la DVR on dispose d’expressions analytiques pour les opérateurs dérivées première et seconde et le potentiel optique est diagonal dans cette représentation.
- Les résonances pouvaient se calculer aussi bien dans la base diabatique que dans la base adiabatique avec la même précision sans introduire, grâce à la représentation DVR, de difficultés supplémentaires associées à l’opérateur d/dR dans cette dernière base.

v	OP DVR				Close-Coupling		Expérience	
	Adiabatique		Diabatique		E_R	Γ_R	E_R	Γ_R
	E_R	Γ_R	E_R	Γ_R				
				cm ¹				
0	905.39	0.000	905.39	0.0000	905.50	0.0000	906.40	0.0000
1	2988.29	0.0004	2988.29	0.0004	2988.41	0.0004	2988.6	0.0004
2	4971.53	0.895	4971.53	0.895	4971.66	0.894	4978.3	0.680
3	6783.92	90.890	6783.92	90.888	6783.73	90.400	--	--
4	8514.47	801.748	8514.47	801.735	8503.22	626.800	--	--
5	10629.02	1854.353	10628.99	1854.366	10419.00	907.000	--	--
6	13228.44	2149.280	13228.41	2149.350	12359.80	921.300	--	--
7	14713.04	9.390	14713.04	9.383	14712.80	9.370	--	--
8	16922.30	1191.334	16922.41	1191.380	15592.70	1149.400	--	--
9	17534.86	622.436	17534.88	622.369	17391.80	555.500	--	--
10	19437.43	0.288	19437.43	0.288	19437.60	0.285	--	--

Énergies E_R et largeurs Γ_R des 11 premières résonances de CO, calculées à l’aide de la méthode OP-DVR [110, 111] et de la méthode close-coupling [90, 91]. Trois résultats expérimentaux sont aussi présentés.

1.2.2 Prédissociation vibrationnelle du complexe de van der Waals NeICl

Les excellents résultats obtenus dans le cas de la molécule diatomique CO, m’ont poussé à étendre l’approche OP-DVR à un système plus complexe. Les molécules triatomiques étaient à l’époque de véritables tests pour toute nouvelle approche développée aussi bien en spectroscopie qu’en dynamique. Traiter une molécule triatomique est beaucoup plus complexe que le cas précédent puisque, le nombre de degrés de liberté égal à un pour une molécule diatomique, s’élève à trois pour une molécule triatomique. Une méthode "*brute force*" consiste à généraliser le problème monodimensionnel en construisant puis en diagonalisant la matrice hamiltonienne tridimensionnelle (3D) dans une base formée par un produit direct de trois fonctions, chacune dépendant d’un seul degré de liberté. Cette stratégie limite cependant considérablement les systèmes pouvant être étudiés et est dans la plupart des cas, impossible à mettre en oeuvre puisque la taille de la matrice à diagonaliser croît très rapidement en fonction de la masse des atomes mis en jeux. Afin de remédier à ce problème, il faut

préconditionner la matrice en utilisant la base la plus compacte possible. J'ai opté pour le schéma de réduction adiabatique de Bačić et Light [112, 113] qui permet de réduire de façon conséquente la taille de la matrice initiale tout en restant compatible avec l'approche DVR et donc, conservant ses avantages. La méthode OP-DVR en utilisant la réduction adiabatique de Bačić et Light a été appliquée avec succès à l'étude de la prédissociation vibrationnelle du complexe de van der Waals NeICl [114]. La convergence des 30 résonances à $J = 0$, pour la surface de potentiel électronique ($B, v = 2$) a été étudiée en fonction des paramètres du potentiel optique et de la grille. Nos résultats ont été comparés à ceux obtenus à l'aide des méthodes de la coordonnée complexe, (CSC-DVR pour complex scaling coordinate DVR), et de stabilisation [115]. Alors qu'un excellent accord a été observé pour les énergies, un moins bon accord a été obtenu pour les largeurs. Nos largeurs sont systématiquement plus grandes que celles calculées avec la CSC-DVR et pratiquement toujours plus faibles que celles calculées avec la méthode de stabilisation. Nous avons aussi observé une meilleure convergence de nos résultats avec les différents paramètres.

v	CSC-DVR		OP-DVR		Stabilisation	
	E_R	Γ_R	E_R	Γ_R	E_R	Γ_R
			cm^{-1}			
1	342.5438	1.83(-3)	342.5438	2.02(-3)	342.5438	2.07(-3)
5	362.5414	6.19(-4)	362.5415	6.41(-4)	352.5415	6.79(-4)
10	369.0468	9.10(-4)	369.0468	1.00(-3)	369.0468	9.65(-4)
15	374.3443	3.97(-4)	374.3441	4.26(-4)	374.3443	5.31(-4)
20	379.1091	5.30(-4)	379.1093	6.42(-4)	379.1092	7.14(-4)
25	381.8897	3.61(-4)	381.8898	4.33(-4)	381.8897	5.44(-4)
30	384.6280	4.33(-4)	384.6279	5.01(-4)	384.6279	5.82(-4)

Énergies E_R et largeurs Γ_R de quelques résonances de NeICl ($B, v = 2$), calculées à l'aide des méthodes CSC-DVR [115], de stabilisation [115] et OP-DVR [114].

1.2.3 Conclusion

Cette méthode OP-DVR s'est révélée très précise et très efficace sur le plan numérique tant pour des systèmes simples comme la molécule diatomique CO que pour des systèmes plus complexes comme la molécule NeICl. Elle était aussi compétitive que les autres approches disponibles à l'époque. Cette méthode utilisant le potentiel optique a pris, un peu plus tard, un essor considérable avec les travaux de Mandelstam [79, 80, 81], qui l'a couplée à une technique dite de diagonalisation filtrée permettant d'obtenir de façon sélective, les états liés et / ou quasi-liés dans une bande d'énergie donnée. Cette approche est plus efficace que les méthodes traditionnelles dans lesquelles tout le spectre est calculé en une fois. Avec comme projet de poursuivre ces études et aussi d'améliorer nos outils théoriques et numériques, Fabrice Woittequand a effectué son stage de D.E.A. sous ma direction dans la période 1999-2000. Nous avons programmé cette approche de diagonalisation filtrée afin de calculer, avec succès tous les états liés et quasi-liés de la molécule HO₂. Ce stage de D.E.A. a permis à Fabrice

Woittequand de se familiariser avec les outils informatiques ainsi qu'avec les méthodes théoriques utilisées au laboratoire.

1.3 États rovibrationnels de molécules triatomiques : Application à la molécule HO_2^+

Collaborateurs : Jean-Michel Robbe, G. Chambaud, P. Rosmus, P.J. Knowles

Article : P4

Un des autres rôles de la spectroscopie moléculaire théorique est l'amélioration des surfaces d'énergie potentielle électroniques calculées par les méthodes *ab initio* de la chimie quantique. En effet, la comparaison aux données expérimentales des fréquences et des états rovibrationnels calculés à partir de ces surfaces, constituent un test sévère sur la qualité de ces surfaces d'énergie potentielle. C'est dans ce but que j'ai développé un programme informatique basé sur l'algorithme de Lanczos [116], afin de calculer tous les états rovibrationnels d'une molécule triatomique. Ce programme a permis, en collaboration avec l'équipe de chimie quantique de notre laboratoire et de celle de Marne la Vallée, de valider une nouvelle surface d'énergie potentielle électronique pour l'ion moléculaire HO_2^+ , qui présente un intérêt pour la physico-chimie du milieu interstellaire .

Chapitre 2

Étude théorique des collisions réactives à trois atomes du type $A + BC \rightarrow ABC \rightarrow AB + C$

Sommaire

2.1	Contribution à la détermination théorique de la probabilité de réaction cumulée dans le cadre du calcul de la constante de vitesse d'une collision réactive.	18
2.1.1	Introduction	18
2.1.2	Résultats et conclusion	20
2.2	L'algorithme d'hyperquantisation : Utilisation des analogues discrets des harmoniques hypersphériques dans la description des collisions réactives à trois corps.	22
2.2.1	Introduction	22
2.2.2	Résultats	23
2.2.3	Conclusion	25
2.3	Étude de la collision réactive $Si + O_2 \rightarrow SiO + O$	25
2.4	Influence de la topologie du puits de potentiel intermédiaire sur la distribution d'énergie des produits d'une réaction indirecte à trois atomes : La réaction $C + NO \rightarrow CN + O$ comme réaction modèle.	26
2.4.1	Introduction	26
2.4.2	Résultats et conclusion	28

2.1 Contribution à la détermination théorique de la probabilité de réaction cumulée dans le cadre du calcul de la constante de vitesse d'une collision réactive.

Collaborateurs : Stéphane Briquez

Encadrement : Fabrice Woitequand (Thèse de l'Université de Lille I, 2004)

Articles : P5

2.1.1 Introduction

La constante de vitesse $k(T)$ à une température donnée T , est une observable fondamentale en chimie car elle joue un rôle central dans la description à la fois théorique et expérimentale des collisions réactives. Cette grandeur est mesurable par les expérimentateurs quand ils s'intéressent à la cinétique des réactions. Cette information, de nature globale sur la réactivité, reste souvent la seule donnée calculable par les théoriciens dans le cas de systèmes chimiques complexes mettant en jeu plus de trois atomes. La constante de vitesse peut être obtenue théoriquement sans avoir à connaître en détail la dynamique qui régit la collision réactive considérée et il n'est donc pas nécessaire de réaliser un calcul complet de dynamique pour déterminer $k(T)$. C'est un point important puisqu'en dépit de la progression extraordinaire des performances des ordinateurs et des développements méthodologiques, les calculs quantiques précis et complets sur les réactions chimiques réalistes, très difficiles à réaliser, restent très limités. Cette propriété est incontestablement à l'origine de l'énorme engouement et des résultats exceptionnels obtenus ces dernières années, dans le calcul théorique des constantes de vitesse [117, 118, 119, 120, 121, 101, 122, 123, 124, 125, 126, 92, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133]. Dans le cas d'une réaction bimoléculaire élémentaire $A + B \longrightarrow C$, la vitesse de réaction $V = d[C]/dt$, qui dépend de la probabilité de collision entre les réactifs A et B, est proportionnelle à la concentration $[A]$ et $[B]$ de ces derniers. La constante de vitesse $k(T)$ est alors rigoureusement calculée comme la moyenne au sens de Boltzmann du flux réactif σv , où σ est la section efficace de collision et v la vitesse. On obtient alors :

$$k(T) = \langle \sigma v \rangle = \frac{4\pi}{Z_{int}(T)} \sum_{fi} e^{-\epsilon_i/k_B T} \int_0^\infty \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v_i^3 \exp\left(-\frac{\mu v_i^2}{2k_B T}\right) \sigma_{fi}(v_i) dv_i \quad (2.1)$$

où ϵ_i est l'énergie interne, v_i la vitesse de la particule relative de masse μ , $Z_{int}(T) = \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$ la fonction de partition interne des réactifs et $\sigma_{fi} = \frac{\pi \hbar^2}{\mu^2 v_i^2} \sum_J (2J+1) |S_{if}^J|^2$ la section efficace de réaction entre les états quantiques initial i et final f , S_{if}^J étant l'élément de la matrice de diffusion

entre les états i et f . Après quelques développements, l'expression pour la constante de vitesse est la suivante :

$$k(T) = \frac{1}{2\pi\hbar Z} \int_0^\infty N(E) e^{-E/k_B T} dE. \quad (2.2)$$

où $E = \frac{1}{2\mu} v_i^2 + \epsilon_i$ est l'énergie totale et

$$N(E) = \sum_{fi} \left(\sum_J (2J+1) |S_{if}^J|^2 \right). \quad (2.3)$$

La formulation (2.2) de la constante de vitesse est intéressante car elle fait intervenir une grandeur capitale dans le calcul théorique de $k(T)$: c'est la probabilité de réaction cumulée $N(E)$, définie comme la somme de la probabilité de réaction sur tous les états finaux et initiaux, accessibles à l'énergie totale E . La constante de vitesse est alors la moyenne au sens de Boltzmann de cette probabilité de réaction cumulée. Pour les systèmes à trois atomes, le calcul de $N(E)$ représente typiquement plus de 95% de l'effort numérique nécessaire à la détermination de $k(T)$. Afin de pouvoir traiter des systèmes plus complexes mettant en jeu plus de trois atomes, il s'avère alors indispensable de trouver des méthodes de calcul de $N(E)$ performantes et surtout de constamment les améliorer sur le plan numérique. C'est dans cette optique que j'ai demandé à Fabrice Woittequand de s'intéresser à ce sujet dans la première partie de sa thèse de doctorat. J'ai donc encadré son travail d'ordre méthodologique qui avait pour but d'améliorer le calcul de la probabilité de réaction cumulée $N(E)$ dans le cadre d'une approche quantique indépendante du temps développée par W. H. Miller et ses collaborateurs [134, 89, 120]. Dans cette approche $N(E)$ s'écrit comme la trace d'un opérateur hermitique $P(E) = 4W_r^{1/2}G(E)^\dagger W_p G(E)W_r^{1/2}$, faisant intervenir la fonction de Green $G(E) = (E - H)^{-1}(H$ étant l'hamiltonien du système) et les potentiels complexes absorbants W_r et W_p . Placés dans les régions asymptotiques des réactifs et des produits, ces potentiels permettent d'imposer à la fonction d'onde les bonnes conditions aux limites. Cet opérateur $P(E)$ possède une propriété mathématique remarquable : le nombre n de ses valeurs propres non nulles est en effet très largement inférieur à la dimension N des bases de fonctions couramment utilisées pour construire sa représentation matricielle. Afin de calculer $N(E)$, la représentation de $P(E)$ est construite dans une base convenablement choisie. Ensuite, ses valeurs propres sont calculées avec une méthode performante comme le schéma itératif de Lanczos [116]. Pour ce calcul, la présence de la fonction de Green dans l'expression de $P(E)$ conduit à la résolution d'un système linéaire $A|x\rangle = |b\rangle$ donc à l'inversion de la matrice $A = E - H + iW_r + iW_p$ dont la taille croît fortement avec le nombre d'atomes. Dans le but d'améliorer cette partie critique du calcul de $N(E)$, nous avons mené une étude comparative [135, 136] entre les méthodes d'inversion de matrices dites directes car utilisant une factorisation LU [137], ou dites itératives car basées sur la méthode GMRes (Generalized Minimal Residual) [138]. Pour cette étude à $J = 0$, nous avons utilisé comme système test, la réaction $\text{H} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{OH}$ qui a été beaucoup étudiée tant sur le plan expérimental [139, 140, 141] que sur le plan théorique [124, 125, 126, 141, 142, 143, 144, 18]. Ce travail vient compléter une précédente étude réalisée en

1998, sur le même système par A. Viel et collaborateurs [125] et qui concluait que l'approche directe basée sur la factorisation LU était plus efficace que l'approche basée sur le schéma itératif GMRes d'un facteur 2.4.

2.1.2 Résultats et conclusion

La conclusion de cette étude est que schéma GMRes devient largement plus efficace que la factorisation LU quand on utilise un préconditionnement du système linéaire. Préconditionner un système revient simplement à réécrire ce dernier sous la forme $M^{-1}Ax = M^{-1}b$ où M est la matrice de préconditionnement. La méthode est d'autant plus efficace que le produit matriciel $M^{-1}A$ est proche de l'identité. La base optimale de fonctions utilisée pour construire la représentation matricielle de A a été obtenue avec la méthode HEG [145] ainsi que le schéma de réduction adiabatique de Bačić et Light [112, 113]. La matrice A ainsi obtenue possède une structure en bande à diagonale dominante. Cette structure particulière nous a conduit à proposer un préconditionnement basé sur une matrice $M_B(\omega)$ en bande, construite avec la diagonale et avec ω diagonales supérieures et ω diagonales inférieures de A . Les résultats de cette étude sont résumés dans les figures 2.1 et 2.2. La figure 2.1 représente l'évolution, pour plusieurs valeurs du paramètre ω , de l'erreur ϵ , définie comme la norme du vecteur résiduel $|b - Ax_i|$, ($|x_i|$ étant la solution à l'itération i), en fonction du nombre d'itérations du schéma GMRes préconditionné. L'énergie considérée ici est $E = 1.4$ eV et correspond à une dimension $N = 12860$. Les résultats pour le schéma GMRes non préconditionné n'étant pas du tout compétitifs ils ne sont pas présentés ici. On constate que le nombre d'itérations diminue quand ω augmente. De plus, il existe un seuil, puisque pour $\omega > 2000$ (ω variant entre 2200 et 3000), le nombre d'itérations est divisé par un facteur supérieur à deux. La figure 2.2 qui représente l'évolution du logarithme du temps CPU en fonction du logarithme de la dimension N de la matrice A , montre très clairement que le schéma GMRes avec préconditionnement en bande est largement plus efficace que le schéma basé sur la factorisation LU. En fait, dans tout le domaine d'énergie considéré pour cette étude, à savoir $E \in [0.7 \text{ eV}, 1.4 \text{ eV}]$, le schéma itératif est en moyenne six fois plus rapide que le schéma direct. De plus, comme la pente p du schéma GMRes préconditionné ($p = 2.35$) est plus faible que celle du schéma LU ($p = 3.14$), la première approche est plus efficace que la seconde quand la dimension N de la matrice croît, ce qui correspond est le cas quand le système physique considéré est plus complexe.

En conclusion, ce travail a montré que les résultats de A. Viel et collaborateurs [125] qui concluaient à la supériorité du schéma direct LU sur le schéma itératif GMRes étaient incomplets car il ne prenaient pas en compte le préconditionnement du schéma GMRes. En effet, nous avons montré que la supériorité du schéma LU n'est plus vérifiée quand la matrice A est convenablement préconditionnée. Le schéma basé sur GMRes préconditionné est jusqu'à six fois plus performant que le schéma LU et possède un meilleur comportement en fonction de la taille du système.

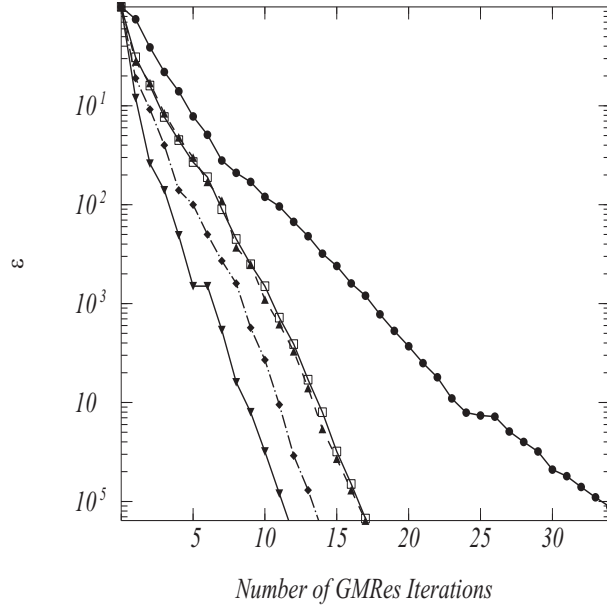


FIG. 2.1 – Évolution, pour plusieurs valeurs de ω , de l'erreur ϵ définie comme la norme du vecteur résiduel $|b\rangle - A|x_i\rangle$ ($|x_i\rangle$ étant la solution à l'itération i), en fonction du nombre d'itérations du schéma GMRes préconditionné. La taille N de la matrice est ici égale à 12986, ce qui correspond à une énergie totale $E = 1.4$ eV. La courbe avec des cercles pleins correspond à $\omega = 2000$, celle avec les carrés évidés correspond à $\omega = 2200$, la courbe en pointillée avec les triangles correspond à $\omega = 2400$, la courbe avec les losanges correspond à $\omega = 2600$ et la courbe en trait plein avec des triangles correspond à $\omega = 3000$.

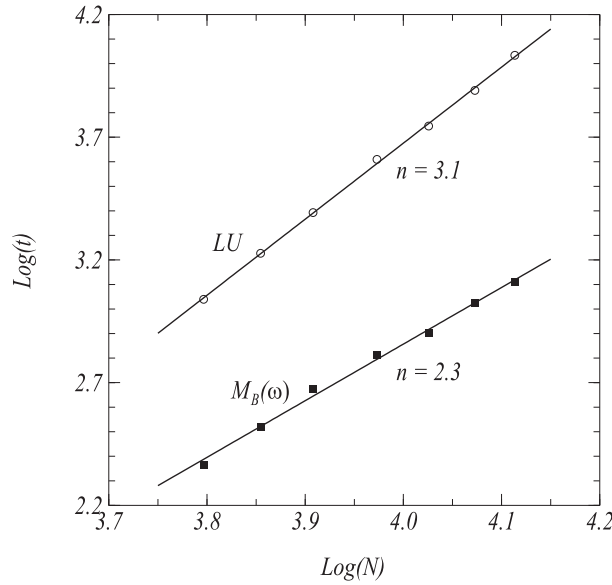


FIG. 2.2 – Évolution du logarithme du temps cpu en fonction du logarithme de la dimension N de la matrice A . L'énergie correspond à $E = 1.4$ eV. Le paramètre $\omega = 0.21 \times N$ a été utilisé pour le calcul GMRes préconditionné. Cette valeur de ω optimise le temps cpu car elle permet un excellent compromis entre le temps perdu pour la construction et l'inversion de la matrice $M_B(\omega)$ et le temps gagné en utilisant cette dernière dans la résolution du système.

2.2 L'algorithme d'hyperquantisation : Utilisation des analogues discrets des harmoniques hypersphériques dans la description des collisions réactives à trois corps.

Collaborateurs : Simona Cavali, Vincenzo Aquilanti (Pérouse- Italie)

Articles : P6

2.2.1 Introduction

Après ma thèse de doctorat où je me suis intéressé à l'approche quantique dépendante du temps pour le traitement des collisions réactives mettant en jeu trois atomes A, B et C, j'ai rejoint en 1992 l'équipe du professeur Vincenzo Aquilanti à Pérouse en Italie dans l'optique :

1. d'acquérir une nouvelle compétence : le traitement quantique indépendant du temps des collisions réactives.
2. de traiter une collision à trois corps en prenant en compte tous les degrés de liberté. En effet, dans mon travail de thèse, nous avons gelé la rotation de la molécule diatomique en imposant aux atomes de se déplacer sur une droite.

Mon sujet de recherche au cours de ce stage post-doctoral a été d'ordre méthodologique. En effet, il a consisté à implémenter numériquement puis à tester sur la réaction $F + H_2 \rightarrow HF + H$, la validité d'une approche théorique originale développée du point de vue formel par l'équipe du Professeur V. Aquilanti [146, 147, 148]. Cette méthode baptisée "*Hyperquantization algorithm*", permet de résoudre l'équation aux valeurs propres obtenue dans le traitement du problème à trois corps avec l'approche quantique indépendante du temps. Elle est basée sur le formalisme des coordonnées hypersphériques [149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 9, 156, 157, 158, 159] (*un hyper rayon ρ et cinq angles Ω_5*) et sur l'algèbre des moments cinétiques.

L'application de l'approche quantique indépendante du temps consiste toujours à développer la fonction d'onde inconnue sur une base de fonctions connues analytiquement ou numériquement. Cette méthode permet alors de se ramener à une formulation algébrique. On obtient alors un système d'équations couplées dépendant fortement du choix de la base initiale. Le critère de précision de cette méthode étant la convergence des grandeurs recherchées en fonction de la dimension de la base.

Dans le cadre des collisions réactives à trois corps, on peut, en plus des avantages connus du formalisme hypersphérique à savoir :

1. une meilleure interprétation de la dynamique,
2. une seule coordonnée pouvant tendre vers l'infini (l'hyper rayon),

3. un système de coordonnées totalement ou partiellement indépendant de l'arrangement.
4. une très bonne description de la zone d'interaction où toute la dynamique du système est localisée,

étudier séparément, (*sur le même principe que l'approximation Born-Oppenheimer*), le mouvement angulaire et le mouvement radial. Dans un premier temps, on discrétise l'hyper rayon ρ puis on calcule pour chaque valeur discrète ρ_n , les états adiabatiques $\Phi_\alpha(\rho_n, \Omega_5)$ (*fonctions propres de l'hamiltonien angulaire*), ainsi que leurs énergies $\epsilon_\alpha(\rho_n)$ (*énergies propres de l'hamiltonien angulaire*). Ces énergies appelées "spaghettis", dépendent paramétriquement de la valeur discrète ρ_n et jouent alors le rôle de potentiels pour le mouvement radial. La méthode développée à Pérouse, s'intéresse plus particulièrement à la résolution de la partie angulaire du problème qui est souvent la plus coûteuse en temps de calcul (*diagonalisation de matrices relativement grandes*). Dans cette approche, les harmoniques hypersphériques $Y_k(\Omega_5)$ [152] définies comme les fonctions propres de l'opérateur de Casimir [160] (*partie angulaire de l'opérateur cinétique*) sont utilisées comme base. Convenablement combinées, ces harmoniques sont aussi fonctions propres du moment cinétique total qui est bien entendu une grandeur physique importante qui se conserve au cours de la collision. L'idée originale de l'équipe du professeur Vincenzo Aquilanti, consiste alors à ne pas travailler directement dans la FBR (Finite Basis Representation) [73, 74], dans laquelle des intégrales multidimensionnelles très coûteuse en temps de calcul doivent être évaluées. On utilise comme représentation une DVR [73, 74] spéciale, dans laquelle le potentiel est diagonal. Cette DVR particulière, n'est pas construite directement avec les harmoniques hypersphériques $Y_k(\Omega_5^v)$ aux M points de grille Ω_5^v , mais en remplaçant ces dernières par leurs analogues discrets appelés polynômes Q_{kv}^M de Hahn [161, 162]. Ces polynômes tendent vers les harmoniques sphériques $Y_k(\Omega_5^v)$ quand le nombre de point de grille M tend vers l'infini. Ces polynômes de Hahn appartiennent à une classe bien définie en mathématique, de polynômes orthogonaux sur une grille de points et ont des propriétés analogues à celles des polynômes classiques (Legendre, Chebychev, Jacobi), sauf qu'ils sont définis et agissent dans un espace discret. Dans certains cas, ces polynômes de Hahn sont les coefficients de Clebsch-Gordan (*pour les polynômes de Legendre*), ou des symboles de Wigner (3j) généralisés, (*pour les polynômes de Jacobi*). Un des principaux avantages numériques de cette approche vient d'une propriété mathématique des polynômes de Hahn qui conduit à une matrice cinétique tridiagonale par blocs dans la représentation DVR. On peut alors utiliser des sous-programmes de diagonalisation adaptés à cette structure creuse, ce qui entraîne une réduction importante du temps de calcul nécessaire à la diagonalisation des matrices.

2.2.2 Résultats

Afin de tester l'efficacité de cette approche, j'ai donc implémenté numériquement la méthode pour la réaction $F + H_2 \rightarrow HF + H$ avec le moment cinétique total J égal à 0, en utilisant la surface de potentiel TA5 de Truhlar et collaborateurs [163, 164]. Dans mon étude nous avons considéré un type particulier de coordonnées hypersphériques, dites coordonnées hypersphériques non symétriques [149, 165] car construites à partir d'un arrangement particulier des trois atomes A, B, C. En se plaçant

dans le repère "body fixed", seuls deux angles parmi les cinq Ω^5 suffisent à décrire le système puisque le potentiel ne dépend plus que des deux angles internes : l'hyper angle $\chi = \arctan\left(\frac{R_{F,H_2}}{r_{H_2}}\right)$ et l'angle θ entre les vecteurs de Jacobi $\overrightarrow{R_{F,H_2}}$ et $\overrightarrow{r_{H_2}}$. Nous nous sommes concentrés sur l'étude de la convergence des énergies adiabatiques $\epsilon_\alpha(\rho_n)$, en fonction du nombre de points de grille (N_χ, N_θ). Trois valeurs représentatives de l'hyper rayon ρ conduisant aux états suivants ont été sélectionnées :

- le 1^{er} état qui corrèle asymptotiquement vers l'état rovibrationnel fondamental de HF défini par : $v_{HF} = 0$ et $j_{HF} = 0$.
- le 15^{me} état qui corrèle asymptotiquement vers l'état $v_{HF} = 1$ et $j_{HF} = 0$.
- le 58^{me} état qui corrèle asymptotiquement vers l'état rovibrationnel fondamental de H₂ défini par : $v_{H_2} = 0$ et $j_{H_2} = 0$.

		Niveaux d'énergie (eV)		
N_χ	N_θ	1	15	58
$\rho = 2.2a_0$				
130	130	6.91436	8.6840	11.8016
130	140	6.91436	8.6841	11.8018
140	140	9.91457	8.6803	11.8075
$\rho = 3.0a_0$				
110	120	1.27927	2.2376	3.6774
110	130	1.27927	1.2377	3.6776
120	130	1.27922	2.2374	3.6776
$\rho = 4.975a_0$				
130	110	0.25643	0.7463	1.6713
130	120	0.25647	0.7465	1.6714
140	120	0.25618	0.7453	1.6699

TAB. 2.1 – Énergies adiabatiques $\epsilon_\alpha(\rho_n)$ pour la réaction F + H₂ en fonction du nombre de points de grille (N_χ, N_θ) dans la DVR.

Les résultats résumés dans le tableau 2.1 montrent que les énergies adiabatiques sont convergées avec une précision de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} eV, ce qui est suffisant pour les calculs ultérieurs de la section efficace. Pour un même degré de précision, la convergence des énergies obtenues avec notre approche nécessitait des bases de fonctions 10 à 15 fois plus grandes que celles utilisées précédemment par Bačić et collaborateurs sur la même surface en utilisant une méthode DVR standard [164]. Cependant il faut relativiser cette différence car les matrices impliquées dans notre approche sont creuses. Après mon départ de Pérouse, fin 1992, l'équipe a continué à développer et à améliorer la méthode. En particulier, cette approche au cas des coordonnées hypersphériques symétriques qui se sont avérées plus intéressantes du point de vue numérique que les coordonnées non symétriques. Une étude comparative et de convergence complétant celle menée en 1992 a été réalisée en 1998 [165].

2.2.3 Conclusion

Au cours de mon année de stage post- doctoral, j'ai réalisé la première application numérique de l'algorithme d'hyperquantization, sur une collision réactive. Cette nouvelle méthode basée sur le formalisme hypersphérique et l'algèbre des moments cinétiques et hyperangulaires permet :

- i) - de construire une représentation discrète DVR dans laquelle la matrice hamiltonienne pour les mouvements angulaires est tridiagonale par bloc, ce qui présente un avantage numérique important.
- ii) - d'introduire une interprétation physique intéressante puisqu'on montre que cette discrétisation peut être interprétée comme une quantification d'un moment cinétique artificiel. On introduit alors de nouveaux nombres quantiques qui pourront être dans certains cas de "bons" nombres quantiques c'est-à-dire qu'ils pourraient être conservés au cours de la collision.
- iii) - d'introduire de façon très simple, la conservation du moment cinétique total.
- iv) - d'étendre la méthode sans difficulté majeure à des problèmes physiques dont la dimension est supérieure à six.

2.3 Étude de la collision réactive $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$

Collaborateurs : Fabrice Dayou, Lidia Tchang-Brillet, Nicole Feutrier (DAMAP, Meudon)

Coencadrement : Fabrice Dayou (Thèse de l'Université P. et M. Curie, Paris VI, 2002)

Articles : P7

La compétence que j'ai acquise dans le domaine du traitement théorique des processus de photodissociation et des collisions réactives à l'aide de l'approche quantique dépendante du temps, m'a permis de répondre positivement à une proposition de collaboration du Professeur Lydia Tchang-Brillet du laboratoire LERMA de l'Observatoire de Meudon. Cela concernait l'étude théorique des molécules silicées présentes dans le milieu interstellaire. Il s'agissait d'étudier d'une part, la destruction de la molécule SiO par photodissociation et d'autre part, la formation de cette même molécule par une collision réactive entre Si et O₂ ou entre Si et OH. Ces études ont fait l'objet de la deuxième partie de la thèse de Fabrice Dayou soutenue le 04 juin 2002. Dans le cadre de cette collaboration, j'ai formé, au cours de plusieurs séjours au laboratoire, Fabrice Dayou aux méthodes de propagation de paquets d'ondes quantiques. Nous avons mis au point un code informatique afin d'étudier la photodissociation de la molécule SiO mais aussi adapté pour l'étude de la collision Si + O₂, le code de calcul quantique développé précédemment par Gérard Péoux lors de l'étude de la collision C + NO.

Une étude comparant la méthode indépendante du temps close-coupling à la méthode des paquets d'ondes dépendant du temps a été réalisée sur la photodissociation de SiO. Elle a montré que ce processus de fragmentation est indirect et se produit à travers un état lié couplé à un continuum [166]

Pour la collision réactive $\text{Si}(^3\text{P}) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{SiO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}(^1\text{D})$, Fabrice Dayou a calculé la surface *ab initio* fondamentale $^1A'$ puis l'a représentée analytiquement afin de rendre possible l'étude de la dynamique. A l'aide de l'approche des trajectoires quasi-classiques, nous avons déterminé la constante de vitesse dans un domaine de température compris entre 15 K et 300 K [166, 167]. La variation avec la température est correctement reproduite mais un écart en amplitude variant de 20 à 35% existe par rapport aux valeurs expérimentales [168]. Les sections efficaces de réaction ont été calculées par la méthode des trajectoires quasi-classiques et la probabilité de réaction pour un moment cinétique total $J = 0$, par la méthode quantique des paquets d'ondes. Enfin, différents mécanismes réactionnels dépendant de l'énergie de collision initiale et de l'excitation rovibrationnelle des réactants, ont été mis en évidence. A basse énergie, la longue portée du potentiel favorise la géométrie linéaire ce qui privilégie un mécanisme quasi-direct d'abstraction. En augmentant l'énergie de collision, des complexes intermédiaires à longue durée de vie caractérisant les complexes OSiO linéaire et coudé, se forment. Le mécanisme d'abstraction laisse peu à peu la place au mécanisme d'insertion (OSiO linéaire) qui est alors plus probable que celui produisant OSiO coudé [166, 169].

2.4 Influence de la topologie du puits de potentiel intermédiaire sur la distribution d'énergie des produits d'une réaction indirecte à trois atomes : La réaction $\text{C} + \text{NO} \rightarrow \text{CN} + \text{O}$ comme réaction modèle.

Collaborateurs : Philippe Halvick (Bordeaux), Stéphane Briquez

Encadrement : Gérald Péoux (Thèse de l'Université de Lille I, 1997) , Fabrice Woitequand (Thèse de l'Université de Lille I, 2004)

Articles : P8, P9, P10, P11

2.4.1 Introduction

A la fin des années 1980, la quasi-totalité des travaux théoriques concernant les collisions réactives en phase gazeuse, avait porté sur l'étude des collisions dites directes. Ces collisions sont caractérisées par un complexe intermédiaire qui présente une durée de vie assez brève (de l'ordre de la période d'une vibration moléculaire) et sont gouvernées par une surface de potentiel présentant un col séparant la vallée des réactifs de celle des produits. Depuis les travaux de J. C. Polanyi [170, 171] portant sur l'influence au niveau de la dynamique de la position de la barrière par rapport aux deux vallées, les mécanismes qui gouvernent ce type de réactions sont bien connus. Cependant, la majorité des réactions chimiques n'est pas de type direct mais de type indirect. Ces dernières sont caractérisées par

un complexe intermédiaire présentant une durée de vie plus ou moins longue (d'environ plusieurs périodes d'une vibration moléculaire) et sont gouvernées par des surfaces de potentiel qui possèdent au moins un puits séparant la vallée des réactifs de celle des produits. Peu de résultats théoriques sur ces réactions qui constituent pourtant la majorité des processus chimiques, étaient à l'époque disponibles. Des études précédentes sur les réactions indirectes du type $A + BC \rightarrow ABC \rightarrow AB + C$, réalisées d'une part, avec le formalisme des trajectoires quasi-classiques par Philippe Halvick [172, 173] et d'autre part avec le formalisme quantique dépendant du temps en gelant la rotation de la molécule diatomique (calcul 1D) [174, 175, 176, 177], par moi même, avaient montré que la topologie du puits intermédiaire jouait un rôle déterminant sur la distribution d'énergie des produits. En particulier, nous avions :

1. Montré que tout accroissement de l'anisotropie du puits (*définie comme le rapport au fond du puits des constantes de force quadratiques k_{AB} et k_{BC} le long des directions AB et BC*) entraîne :
 - (a) Une excitation vibrationnelle accrue de la molécule AB conduisant à une inversion de population.
 - (b) Un comportement "chaotique" de la population des niveaux vibrationnels de AB en fonction de l'énergie, à partir d'une valeur de seuil d'anisotropie.
2. Observé un bon accord entre les approches quantique et classique sauf pour les surfaces de potentiel présentant un puits hautement anisotrope.

Ces résultats quoique limités au cadre de l'approximation colinéaire étaient intéressants et étaient les premiers qui tentaient de donner des lois de comportement dynamique générales pour des réactions indirectes. Quand j'ai rejoint l'équipe de dynamique du LDMP il m'a semblé naturel d'amener cette nouvelle thématique au laboratoire. Il fallait donc poursuivre ce type d'étude afin de généraliser les résultats précédents en dépassant l'approximation colinéaire, c'est-à-dire, en traitant la collision réactive avec ses trois degrés de libertés à savoir, la translation de l'atome par rapport à la molécule et la vibration ainsi que la rotation de la molécule diatomique. Dans une première étape, dans le cadre de la thèse Gérald Péoux, nous avons construit un code informatique permettant de simuler une collision réactive à trois atomes dans le cadre de l'approche quantique dépendante du temps et pour un moment cinétique total $J = 0$. Le programme utilisait les méthodes récentes les plus performantes de la dynamique moléculaire quantique, à savoir les représentations DVR et FBR, le schéma de propagation de Chebychev et les méthodes d'analyse basées sur la transformée de Fourier couplée à l'utilisation d'un potentiel complexe absorbant. Dans une deuxième étape, dans le cadre de la thèse de Fabrice Dayou, ce programme à été modifié, amélioré et optimisé pour traiter la collision $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$, réaction très compliquée pour une approche quantique. Dans une troisième étape, dans le cadre de la thèse de Fabrice Woittequand, ce programme à été utilisé pour étudier l'influence de l'anisotropie du puits de potentiel intermédiaire sur la dynamique d'une réaction modèle basée sur la réaction $\text{C} + \text{NO} \rightarrow \text{CNO} \rightarrow \text{CN} + \text{O}$.

2.4.2 Résultats et conclusion

Dans la première étape, le programme testé avec succès sur la réaction d'échange $\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H}_2$ nous a permis de réaliser en 1997, le premier calcul quantique tridimensionnel (3D) dépendant du temps de la réaction indirecte $\text{C} + \text{NO} \longrightarrow \text{CNO} \longrightarrow \text{CN} + \text{O}$ à $J = 0$. Les moyens informatiques de l'époque ne nous avaient pas permis de garantir la convergence de toutes les probabilités d'état à état de tous les canaux ouverts, mais uniquement celle de la probabilité totale de réaction ainsi que celle des fractions vibrationnelles et rotationnelles. La fraction vibrationnelle (rotationnelle) correspond au pourcentage de l'énergie de la réaction qui est canalisée dans la vibration (rotation) de la molécule nouvellement formée. Ces résultats avaient été comparés à ceux obtenus par Philippe Halvick à l'aide des trajectoires quasi-classiques. Nous avons obtenu un très bon accord en moyenne avec les calculs classiques et ceci dans un large domaine d'énergie de collision allant de 0.45 eV à 0.85 eV. Ce calcul constituait à cette époque un challenge et il me semble qu'il était en 1997, le premier calcul quantique pour une réaction mettant en jeu trois atomes différents, relativement lourds et surtout un puits de potentiel intermédiaire profond de 4.2 eV. La réaction $\text{C} + \text{NO}$ étant gouvernée par une surface de potentiel quasi-isotrope, ces résultats constituaient un premier élément de confirmation de ceux obtenus dans les études menées précédemment à Bordeaux. Les résultats de la deuxième étape ont été présentés dans le sous chapitre 2.2.3. Dans la troisième étape, Fabrice Woittequand a utilisé ce programme afin de faire une étude systématique de l'influence de la topologie du puits intermédiaire sur la dynamique. Il a analysé, en fonction de l'énergie de collision, le comportement, de la probabilité de réaction, des fractions vibrationnelles et rotationnelles, des probabilité d'état à état, pour des valeurs croissantes de l'anisotropie du puits ρ variant de 0.82 à 1.28. Il a aussi analysé l'influence de la vibration initiale de NO pour ces mêmes valeurs de ρ . Ces résultats quantiques ont pu être comparés à des calculs classiques obtenus par Philippe Halvick. Les figures 2.3 et 2.4 représentent respectivement l'évolution de la probabilité de réaction et de la fraction vibrationnelle f_v en fonction de l'énergie de collision. En dehors des oscillations qui ne semblent pas être reproduites par les calculs classiques, un bon accord est obtenu entre ces des approches en ce qui concerne la probabilité de réaction. On ne constate pas, comme dans les résultats 1D antérieurs [174, 177], de fortes variations de la probabilité à basse énergie pour un puits fortement anisotrope ($\rho = 1.28$). La fraction vibrationnelle est en moyenne, en bon accord avec les calculs classiques, sauf pour les puits anisotropes ($\rho = 1.16$ et $\rho = 1.28$), pour lesquels des oscillations importantes existent à basse énergie. Là encore, ce comportement ne semble pas être reproduit par les calculs classiques. Nous avons aussi étudié l'influence de la vibration initiale de NO sur la dynamique (figure 2.5). Nous avons ainsi observé que pour des puits faiblement anisotrope ($\rho = 0.82$) et isotrope ($\rho = 1.00$), une augmentation de l'énergie vibrationnelle initiale de NO conduit à une augmentation de la fraction vibrationnelle. A l'exception de faibles oscillations, surtout présentes pour $v = 2$, le comportement de cette fraction est quasi-régulier. Pour les puits fortement anisotropes, ($\rho = 1.16$ et $\rho = 1.28$), ce comportement quasi-régulier n'est plus observé car les oscillations de la fraction vibrationnelle sont très importantes et de grande amplitude. On ne peut plus à proprement parler d'une augmentation de la fraction vibrationnelle f_v avec la vibration de NO. Par exemple, pour $\rho = 1.28$, la fraction f_v pour $v = 0$, est plus grande que celles pour

$v = 1$ et $v = 2$. A cause des fortes oscillations, une faible variation de l'énergie de collision initiale va conduire à un comportement tout-à-fait différent de la fraction vibrationnelle. On peut donc parler d'un comportement très irrégulier voir chaotique. Nous ne disposons pas de calculs classiques pour une comparaison plus poussée avec les résultats quantiques. Cependant, Il est clair que ce type de comportement oscillant ne sera pas reproduit par une approche classique. Les probabilités d'état à état présentent de nombreuses inversions de populations même dans le cas des puits isotrope et faiblement anisotrope. Ces populations sont fortement structurées signe que la dynamique du processus est gouvernée par des résonances. Nous avons aussi montré qu'une augmentation de l'anisotropie du puits conduit à une augmentation des oscillations dans les populations. En conclusion, les lois de comportement obtenues dans le cadre de l'approximation colinéaire restent valables quand la collision est traitée avec tous ces degrés de liberté.

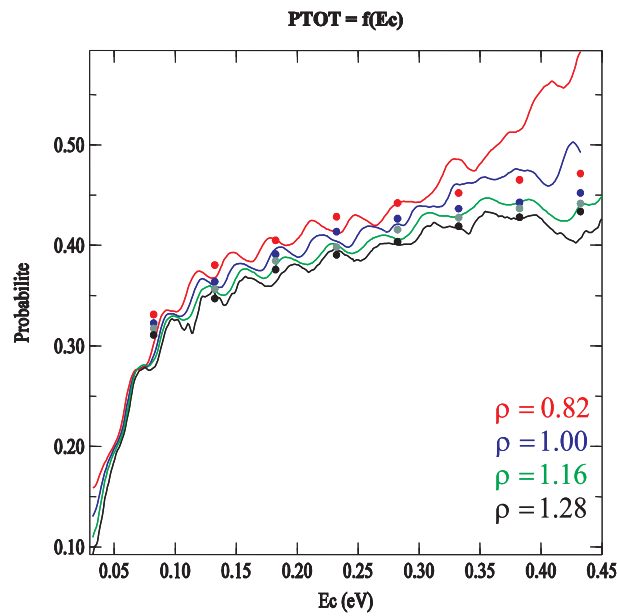


FIG. 2.3 – Évolution de la probabilité de réaction en fonction de l'énergie de collision pour plusieurs valeurs de l'anisotropie du puits $\rho = 0.82, 1.00, 1.16$ et 1.28 . Les courbes en traits pleins correspondent aux calculs quantiques alors que les points correspondent aux calculs quasi-classiques.

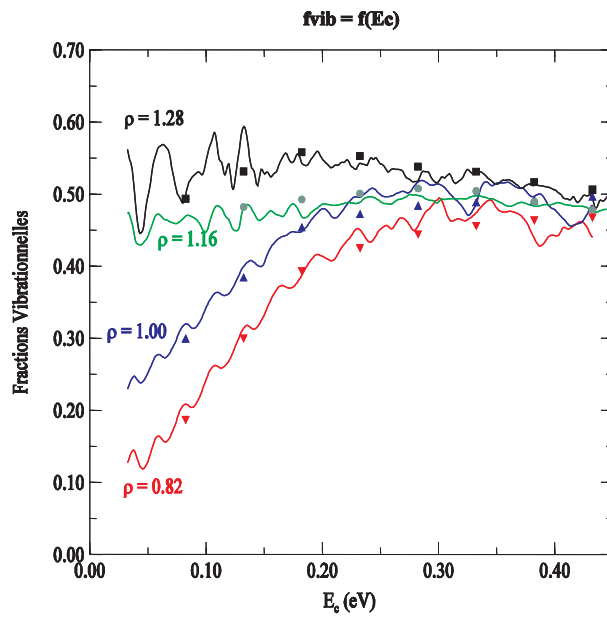


FIG. 2.4 – Évolution de la fraction vibrationnelle f_v , en fonction de l'énergie de collision pour plusieurs valeurs de l'anisotropie du puits $\rho = 0.82, 1.00, 1.16$ et 1.28 . Les courbes en traits pleins correspondent aux calculs quantiques alors que les points correspondent aux calculs quasi-classiques.

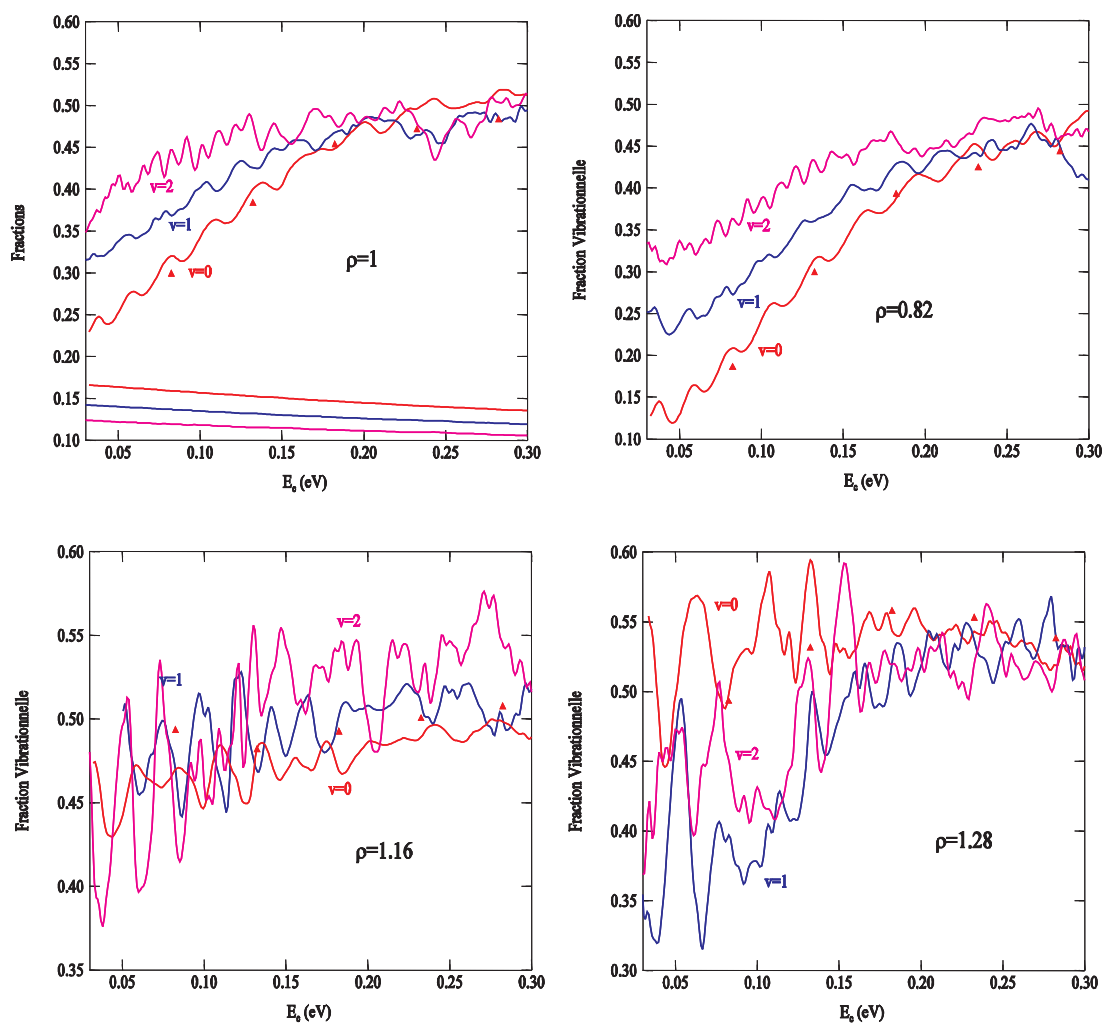


FIG. 2.5 – Évolution de la fraction vibrationnelle f_v , en fonction de l'énergie de collision pour plusieurs valeurs de l'anisotropie du puits $\rho = 0.82, 1.00, 1.16$ et 1.28 et pour plusieurs valeurs de la vibration initiale de NO. La fraction rotationnelle pour $\rho = 0.82$ est aussi indiquée dans le premier graphe en haut à gauche.

Chapitre 3

Photodissociation de molécules diatomiques isolées et en présence d'un environnement.

Sommaire

3.1	Introduction	32
3.2	Photodissociation de la molécule HBr isolée.	33
3.2.1	Introduction.	33
3.2.2	Résultats et conclusion	34
3.3	Photodissociation de la molécule HBr environnée d'atomes de gaz rare.	35
3.3.1	Introduction	35
3.3.2	Photodissociation de ArHBr.	37
3.3.3	Photodissociation de Ar ₂ HBr	40
3.4	Photodissociation de molécules d'hydruure d'halogène (HCl, HF) à la surface de la glace	43
3.4.1	Introduction	44
3.4.2	Résultats et conclusion	45

3.1 Introduction

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées à la photodissociation des hydruures d'halogènes, soit dans le cas de molécules isolées [178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187], soit lorsque celles ci sont liées à un ou plusieurs atomes dans des agrégats [188, 50, 51, 189, 28, 190, 32, 191, 192, 27, 193, 194, 195, 53, 54, 30, 196, 197, 31] ou encore lorsqu'elles sont adsorbées sur des surfaces [58, 198, 57, 199, 200, 201]. Les hydruures d'halogène sont en effet, des prototypes simples bien adaptés à l'étude des processus de photodissociation puisque les premiers états excités sont purement dissociatifs et accessibles par des laser à eximères. Pendant longtemps, dans les expériences comme en théorie, la principale motivation dans l'étude des processus de photodissociation

était la détermination des grandeurs qui caractérisent les populations finales dans les différentes voies asymptotiques, à savoir les sections efficaces. A l'heure actuelle, la haute résolution que donnent les techniques expérimentales et les progrès incessants dans les méthodes théoriques font qu'il est possible d'obtenir des informations temporelles ou spatiales sur le déroulement même du processus de fragmentation et l'intérêt de ce type d'études réside plutôt à présent dans la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la dissociation.

3.2 Photodissociation de la molécule HBr isolée.

Collaborateurs : T. Duhoo, B. Pouilly

Encadrement : Gérald Péoux (Thèse de l'Université de Lille I, 1997)

Articles : P12, P13, P14

3.2.1 Introduction.

C'est dans le but de mieux comprendre la dynamique du processus de photodissociation des hydrures d'halogène, que je me suis investi dans cette thématique de recherche initialement impulsée par le professeur Brigitte Pouilly. En collaboration avec le professeur Millard Alexander de l'Université de Maryland aux Etats-Unis, Brigitte Pouilly et Thierry Duhoo, alors étudiant en thèse, avaient étudié en détail la photodissociation en phase gazeuse de la molécule HCl [179]. Cette étude avait été réalisée dans le cadre du formalisme quantique indépendant du temps (close-coupling) complété par une méthode basée sur la détermination du flux quantique [202, 203]. Cette dernière avait apporté à la méthode close-coupling, les qualités descriptives qui lui faisaient défaut jusque là, qualités que possédait par contre l'approche quantique dépendante du temps. Fort, premièrement de l'expérience que j'avais acquise pendant ma thèse sur la méthode de propagation des paquets d'ondes et deuxièmement de l'expérience acquise par le groupe dans l'étude des processus de photodissociation à l'aide du traitement indépendant du temps, j'ai proposé à Gérald Péoux, dans le cadre de sa thèse de doctorat, de s'investir avec moi sur ce thème. Dans la première partie du travail, il s'agissait d'étudier la photodissociation de la molécule HBr, à l'aide d'une approche quantique dépendante du temps. Il fallait donc tout d'abord utiliser les méthodes de la chimie quantique et ensuite simuler la dynamique, le but étant de comparer les résultats à ceux obtenus d'une part, à l'aide d'une approche quantique close-coupling et d'autre part, à l'aide d'une approche semi-classique développée par T. Duhoo et B. Pouilly [180]. Les probabilités instantanées de trouver le système dans les différentes voies dissociatives (méthode quantique dépendante du temps et approche semi-classique) ont alors été comparées aux calculs de flux quantiques dans les mêmes voies dissociatives (méthode quantique indépendante du temps). Après la thèse de Gérald Péoux nous avons poursuivi et complété cette étude en utilisant le formalisme quantique indépendant du temps.

3.2.2 Résultats et conclusion

Au cours de la photodissociation des hydrures d'halogènes (HX), un des produits de la fragmentation apparaît dans un état électronique à couche ouverte [$X(^2P)$]. Dans ce type de processus, plusieurs surfaces de potentiel sont alors nécessaires pour décrire les phénomènes et bien que la photoexcitation prépare la molécule dans un, voire plusieurs états électroniques donnés, au cours de la dissociation, le flux ou la population se redistribue parmi les différentes surfaces de potentiel accessibles. C'est cette redistribution qui est responsable des populations observées après la photofragmentation de la molécule. En spectroscopie moléculaire, les bases possibles permettant de décrire la fonction d'onde correspondent aux différents cas de couplage de Hund et il est bien connu que pour les processus de collision ou de demi-collision le cas de Hund le mieux adapté à la description du système change en fonction de la distance entre les partenaires. Plus précisément, à courte distance, là où la photoexcitation a lieu, il est préférable d'exprimer la fonction d'onde dans la base du cas (**a**) de Hund, alors qu'à grande distance, le choix du cas (**e**) est plus judicieux. Puisque toute la dynamique peut être interprétée en termes de transitions entre les différents cas de couplage, il serait tout à fait injustifié de calculer les flux ou les populations dans une seule représentation de cas de Hund. Par contre, il est plus approprié de suivre l'évolution de la fonction d'onde dans une base totalement adiabatique dont les états définissent les vecteurs propres locaux du système tout au long de la dissociation. Pour les hydrures d'halogène, un seul état moléculaire est un état lié ($X^1\Sigma^+$), tous les autres ($A^1\Pi$, $a^3\Pi$, $1^3\Sigma^+$), sont des états dissociatifs. Les études précédentes, réalisées sur la molécule HCl, ont permis de montrer que la photoabsorption se fait à partir de l'état fondamental $X^1\Sigma$ uniquement dans l'état moléculaire $A^1\Pi$ et que seuls trois états moléculaires ($^3\Pi_1^1\Pi_1$, $^3\Sigma_1$), participent activement au processus de dissociation. Au cours de la fragmentation, les couplages (rotationnel, spin-orbite) mélangent ces différents états moléculaires, donnant lieu à des transferts entre des états qui, à l'infini, corréleront à l'une ou l'autre des deux composantes de structure-fine du chlore ($j = 1/2, j = 3/2$). Parce que la constante spin-orbite dans l'atome de brome est nettement plus élevée que dans l'atome de chlore, la photoexcitation de la molécule HBr est plus complexe que celle de HCl. En effet, pour HBr, les états $A^1\Pi_1$ et $a^3\Pi_1$ d'une part et $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Pi_0$ d'autre part sont fortement couplés par l'interaction spin-orbite et c'est pourquoi les transitions perpendiculaires $A^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ et $a^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ (dans la notation du cas (**a**) de Hund) et parallèle $a^3\Pi_0 \leftarrow X^1\Sigma^+$ peuvent toutes participer activement au processus de dissociation. En collaboration avec le groupe de Chimie Quantique de l'équipe (Jean-Pierre Flament et Denis Duflot), Gérald Péoux a déterminé par une méthode de calcul *ab initio* (méthode CASSCF+CIPSI), les courbes d'énergie potentielle électronique, les moments de transition et les éléments de couplage rotationnel et spin-orbite en fonction de la distance internucléaire R de HBr. Les courbes de potentiel ainsi les paramètres spectroscopiques déduits des calculs étaient en bon accord avec les résultats théoriques et les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

Nous avons présenté la première comparaison entre l'évolution des flux quantiques dans les différentes voies dissociatives en fonction de R (*approche quantique indépendante du temps*) et l'évolution temporelle des populations (*approches quantique dépendante du temps et semi-classique*), dans les mêmes voies dissociatives au cours de la fragmentation. L'accord obtenu entre ces différentes

méthodes est excellent.

Plusieurs valeurs expérimentales du rapport de branchement $[\sigma(^2P_{1/2})/\sigma(^2P_{3/2})]$ existaient dans la littérature pour des longueurs d'onde d'excitation $\lambda = 193\text{ nm}$ et $\lambda = 243\text{ nm}$ [187, 204, 205] et indiquaient que ce rapport diminuait lorsque la longueur d'onde augmentait. A notre connaissance il n'existait qu'une seule étude théorique pour la longueur d'onde $\lambda = 193\text{ nm}$ et à une seule des deux parités (parité (e)). Nous avons donc étudié la dépendance du rapport de branchement en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ pour les deux parités ainsi que pour plusieurs excitations à partir des niveaux vibrationnels $v'' = 0$, $v'' = 1$ et $v'' = 2$ et pour $J'' = 3$. Nous avons montré que ce rapport de branchement dépendait fortement du niveau vibrationnel initial de l'état fondamental. D'autre part nous avons calculé la dépendance du paramètre d'anisotropie β en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ . Même si le comportement observé expérimentalement n'était pas totalement reproduit par nos calculs, un accord satisfaisant a été obtenu. La différence de comportement pouvant certainement être attribuée au manque de précision de nos courbes de potentiel à grande distance. Depuis lors d'autres calculs ont été présentes sur ce système, calculs pour lesquels subsistent toujours certaines différences quantitatives avec les résultats expérimentaux [186].

3.3 Photodissociation de la molécule HBr environnée d'atomes de gaz rare.

Collaborateurs : B. Pouilly, F. Gatti Montpellier, H.-D. Meyer Heilderberg

Co-encadrement : Jérôme Trin (DEA (1997) et Thèse (2001), Université de Lille I)

Articles : P15, P16, P17

3.3.1 Introduction

Cette étude va coïncider avec la volonté du groupe de dynamique collisionnelle d'étendre son domaine de recherche concernant la photodissociation, à la compréhension et à la simulation de la photofragmentation de molécules simples dans des agrégats de petite taille. En effet, comme nous l'avons montré dans la partie précédente, notre groupe était jusqu'alors spécialisé dans l'étude des processus mettant en jeux des molécules diatomiques. Bien que cette évolution soit, à mon sens, un prolongement naturel des sujets jusque là développés dans notre groupe, elle a été bien entendue motivée par des considérations scientifiques. Depuis les années 1990, de nombreux travaux à la fois expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude de la photodissociation d'hydrures d'halogène HX ($X = \text{I, Br, Cl, F}$) dans ou sur des agrégats de gaz-rares [188, 50, 51, 189, 28, 190, 32, 191, 192, 27, 193, 194, 195, 53, 54, 31, 30, 196, 197]. Sur le plan théorique, ces complexes de van der Waals constituent des systèmes modèles dans lesquels la faible interaction avec l'agrégat permet aux

différents partenaires de conserver leur identité. D'autre part, l'étude de la réactivité ou de la photo-réactivité chimique en présence d'agrégats offre de nouvelles possibilités comme explorer l'évolution des caractéristiques dynamiques des processus en fonction du degré d'agrégation du solvant. En effet, les techniques expérimentales permettent à présent de contrôler finement la taille des agrégats, offrant ainsi un passage quasi-continu de l'état gazeux à l'état solide. Un agrégat de van der Waals peut être assimilé à une micro solution dans laquelle la molécule est solvatée par un ou plusieurs atomes ou encore par une ou plusieurs molécules. Ces systèmes peuvent être alors considérés comme des modèles pertinents permettant de mieux comprendre les effets d'environnement sur les réactions chimiques dans la phase condensée, avec un atout majeur qui est le nombre relativement limité de degré de liberté mis en jeu. "L'effet cage", c'est à dire le piégeage temporaire ou permanent d'un des fragments issu de la dissociation, est l'une des manifestations les plus importantes de l'influence du solvant sur la réactivité. Dans le cas de la photodissociation d'une molécule d'hydruure d'halogène isolée, nous l'avons vu précédemment, après absorption du photon, la molécule portée dans un état électronique excité purement dissociatif, se fragmente irréversiblement. Le processus de photodissociation met donc en jeu un mécanisme direct et rapide. Dès lors que la molécule n'est plus isolée mais faiblement liée à des atomes ou à des molécules d'un solvant, on peut obtenir une modification plus ou moins importante de ce comportement. Les éléments du solvant entourant la molécule jouent alors le rôle de cage, piégeant ainsi la molécule diatomique de façon permanente ou de façon temporaire dans la cage. La dissociation peut être donc être totalement inhibée ou simplement retardée. Une étude particulièrement intéressante découlant de ce phénomène est l'analyse de l'influence de la taille de l'agrégat sur cet effet cage.

Dans ce type de processus, plusieurs grandeurs et observables peuvent attester d'un éventuel piégeage temporaire ou non d'un des atomes. Il s'agit de :

1. la section efficace d'absorption, qui, dans une approche dépendante du temps, est calculée par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation. Lorsque l'un des fragments est piégé et rebondit sur les atomes de la cage, le retour d'une partie du paquet d'ondes dans la région d'excitation donne lieu à des récurrences dans la fonction d'autocorrélation qui se traduisent par des structures d'interférences visibles dans la section efficace de photoabsorption,
2. la Distribution finale d'Energie Cinétique (DEC). Lorsque l'un des fragments est temporairement piégé, la courbe de la DEC comporte une partie basse énergie caractéristique d'un transfert d'énergie au cours du piégeage entre le fragment et les atomes de la cage,
3. l'évolution du paquet d'ondes et des densités de probabilité dans les différents modes qui dans le cas d'un piégeage montrent un retard à la dissociation.

Une autre étude intéressante dans ce type de processus est la formation, dans les expériences de photodissociation des complexes ArHX , de radicaux ArX mis en évidence par la production de photofragments hydrogène très rapides. On peut alors déterminer les taux de fragmentation partielle donnant $\text{H} + \text{ArX}$ et de fragmentation totale où les trois atomes H, Ar, X sont séparés à la fin du processus. La production de ArX ainsi que la distribution d'énergie sur ces produits de la photolyse constitue en

soit un sujet d'étude particulièrement intéressant tant du point de vue expérimental que théorique. Le travail dans cette section a été réalisé en collaboration avec le Professeur Brigitte Pouilly qui a dirigé la thèse de Jérôme Trin sur ce sujet ainsi qu'en collaboration avec Fabien Gatti de l'Université de Montpellier et avec le Professeur Hans-Dieter Meyer de l'Université de Heidelberg en Allemagne.

3.3.2 Photodissociation de ArHBr.

En plus des motivations scientifiques d'ordre général présentées ci-dessus, il convient de rajouter d'autres motivations liées au contexte scientifique de l'époque. En effet, il existait à cette période une controverse largement débattue par deux groupes de recherche, celui de A. García -Vela et collaborateurs et celui R. Schinke et collaborateurs sur le piégeage éventuel de l'atome d'hydrogène dans le cas de la photodissociation du système ArHCl. Parallèlement, les résultats expérimentaux de J. Segall et collaborateurs [189], laissaient le débat ouvert pour le complexe ArHBr. Plus précisément, la distribution expérimentale d'énergie cinétique des atomes d'hydrogène attestait d'un effet cage mais qui, de l'avis même de J. Segall et collaborateurs, pouvait être dû à l'éventuel présence d'agrégats de plus grande taille dans les expériences. Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre l'étude théorique de la photodissociation du complexe ArHBr et de comparer nos résultats à ceux obtenus par A. García -Vela et R. Schinke sur le système similaire ArHCl.

Sur le plan chronologique, cette étude suit les travaux concernant la collision réactive $C + NO \rightarrow CNO_s \rightarrow CN + O$, ainsi que la photodissociation de la molécule HBr. Elle a donc bénéficié, d'une part, de tous les développements méthodologiques réalisés afin de simuler la dynamique d'un processus moléculaire à trois atomes par la méthode des paquets d'ondes quantiques et, d'autre part, de la compréhension de la dynamique et des mécanismes mis en jeux lors de la photodissociation de molécules d'hydrures d'halogène isolées. Cette étude a été réalisée en deux étapes. La première étant une étude préliminaire permettant de nous familiariser avec la simulation de la dynamique de ce type de systèmes et de comprendre les principaux mécanismes mis en jeux. L'objectif était la mise en évidence d'un éventuel effet cage pour le plus petit agrégat ArHBr. Il s'agissait donc de savoir si la présence d'un seul atome d'argon faiblement lié à la molécule HBr pouvait entraîner un piégeage de l'atome d'hydrogène entre ses partenaires plus lourds Ar et Br. Cette première étape a été réalisée à l'aide d'une approche quantique exacte dépendante du temps. J'ai donc adapté le code précédemment développé pour les collisions réactives afin de simuler la photodissociation. Dans la seconde étape, l'objectif était double puisque nous souhaitons, d'une part, accéder aux taux de dissociation partielle et totale ainsi qu'étudier la distribution d'énergie sur les produits ArBr et, d'autre part, tester une nouvelle approche nous permettant d'envisager le traitement de systèmes plus complexes comme Ar_2HBr et Ar_2HCl . Cette nouvelle étude a donc été réalisée à l'aide de la méthode MCTDH (Multi-Configuration-Time-Dependent-Hartree) développée dans le groupe de Hans-Dieter Meyer [70, 71, 72].

Tous les calculs concernant la photodissociation du complexe ArHBr, ont été réalisés en considérant le moment cinétique total J égal à zéro. Les coordonnées standards de Jacobi (R, r, θ) ont été utilisées.

R représente la distance de l'atome d'argon au centre de masse de la molécule HBr, r la distance internucléaire HBr et enfin θ , l'angle entre les deux vecteurs $\vec{r}$ et $\vec{R}$. L'orientation $\theta = 0^\circ$ correspond à la géométrie Ar-H-Br où l'atome d'hydrogène est entre le brome et l'argon. Dans la mesure où la molécule HBr n'est que faiblement liée à l'atome d'argon, les potentiels électroniques qui décrivent cette molécule dans la coordonnée de dissociation sont pratiquement identiques à ceux de la molécule isolée. Dans cette étude, nous nous sommes limités à l'excitation depuis l'état fondamental $X^1\Sigma$ vers le premier état excité $A^1\Pi$, la contribution de la transition parallèle vers la composante $a^3\Pi_0$, n'ayant que peu d'importance sur le profil d'absorption (voir sous-paragraphe 3.2.1). Nous avons modélisé le potentiel de l'état fondamental et de l'état excité comme une somme de contributions atome-atome et atome-diatome.

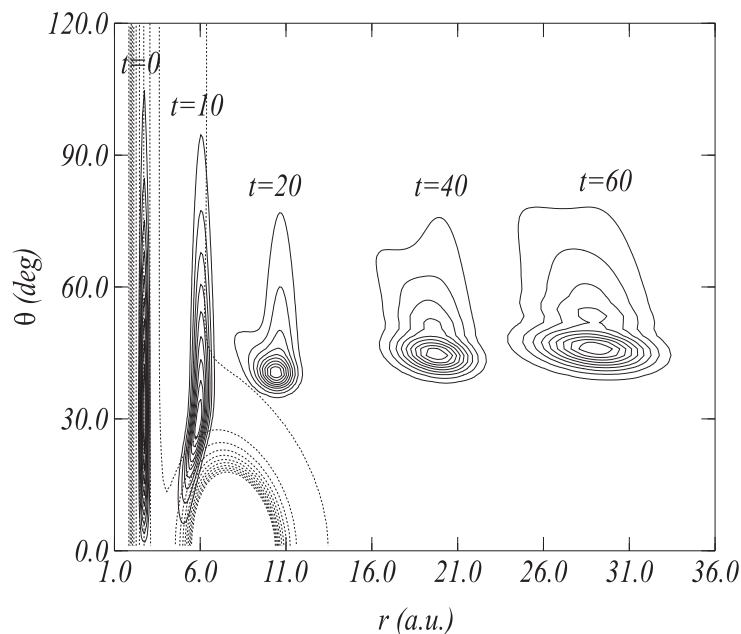


FIG. 3.1 – Courbes de niveaux du potentiel excité pour une valeur fixe de la variable $R = 7.844$ ua (traits pintillés). La densité de probabilité en (r, θ) intégrée en R est aussi représenté en trait plein pour plusieurs valeur du temps en fs. Cette figure est extraite de la référence [29].

Les principaux résultats de la première étude sont résumés dans les figures 3.1 et 3.2 qui représentent d'une part l'évolution de la densité de probabilité intégrée sur R sur la SEP excitée et d'autre part, le comportement en fonction de l'énergie totale E , de la section efficace d'absorption $\sigma(E)$, ainsi que de la distribution d'énergie cinétique $K_r(E)$, associée à la variable r . Ces dernières grandeurs sont calculées pour un temps de propagation de 60 fs assurant la convergence et avec l'origine des énergies correspondant aux trois atomes libres. La fonction d'onde initiale à été calculée exactement et propagée à l'aide du propagateur de Chebychev [65]. En regard des rapports de masse entre le brome et l'hydrogène (1/79), nous avons lors de cette étude fait l'approximation que la variable R représentait la distance intramoléculaire ArBr en assimilant le centre de masse de HBr avec l'atome de brome, alors que les variables r et θ caractérisaient le mouvement de l'atome d'hydrogène. On peut donc en première approximation assimiler la DEC $K_r(E)$, à celle de l'atome d'hydrogène afin d'avoir une compréhension qualitative du phénomène. La densité intégrée sur la variable R représente

alors le mouvement de l'atome H. On observe que la section efficace comme la distribution d'énergie cinétique de l'hydrogène ne présente aucune structure. Ces résultats, confirmés par la suite par un calcul réalisé sur le même système par B. Lepetit et D. Lemoine [30] avec un autre système de coordonnées, montrent très clairement qu'il n'y a pas de piégeage de l'atome d'hydrogène et que la dynamique du processus de photodissociation du complexe ArHBr est complètement dominée par une fragmentation rapide directe ou quasi-directe de HBr. Ces résultats sont aussi en parfait accord avec ceux de T. Schröder et collaborateurs sur le système ArHCl [192, 27]. Le comportement sans structures de la section efficace et de la DEC se comprend parfaitement quand on analyse la forme de la fonction d'onde initiale dans la variable θ . En effet, comme on peut le voir sur la figure 3.1, la géométrie effective initiale du complexe très délocalisée, impose que la partie du paquet d'ondes pouvant entrer en collision avec l'atome d'argon est très faible. C'est cette collision, dont l'effet est de retarder une faible partie du paquet d'ondes, qui va expliquer le petit décalage de la DEC par rapport à la section efficace d'absorption et le fait que la DEC soit légèrement plus large. Comme seule cette partie du paquet peut conduire à un piégeage de l'hydrogène on comprend pourquoi l'effet cage est très faible dans ce complexe. La géométrie initiale joue donc un rôle fondamental dans la dynamique de ces processus. Elle explique en particulier le désaccord observé entre les résultats de A. García-Vela et collaborateurs [51, 206, 207] et ceux de T. Schröder et collaborateurs [192, 27].

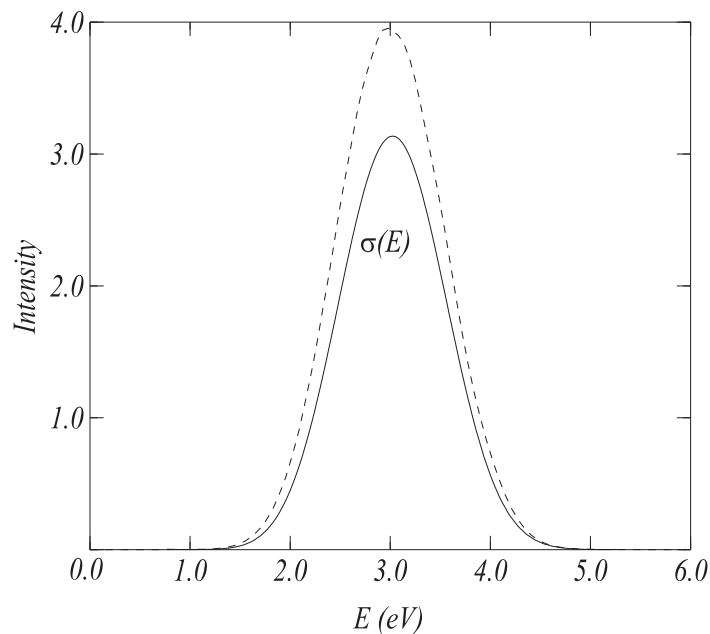


FIG. 3.2 – Évolution en fonction de l'énergie totale E , de la section efficace d'absorption $\sigma(E)$, (courbe en trait plein) et de la DEC de l'atome d'hydrogène, (courbe en trait pointillé). La DEC est multipliée par un facteur 100. L'origine des énergies correspond aux trois atomes séparés. Cette figure est tirée de la référence [29].

La deuxième étude menée sur ArHBr et basée sur le formalisme MCTDH, nous a permis de confirmer, par un calcul des densités de probabilité dans les différents modes, le caractère essentiellement direct ou quasi-direct du processus de fragmentation. D'autre part, afin d'analyser la production des radicaux ArBr ainsi que leur distribution d'énergie, nous avons associé à l'approche MCTDH la méthode de

flux proposée par Jackle et collaborateurs [208]. Cette technique permet d’obtenir le flux projeté sur les différents états vibrationnels de ArBr. Comme le montre la figure 3.3, les premiers niveaux vibrationnels de ArBr sont peuplés indiquant qu’il y a production du radical et donc un taux non négligeable de fragmentation partielle. Sur le plan qualitatif, l’étude menée par B. Lepetit et B. Lemoine conduit à un résultat tout à fait similaire. Le taux de fragmentation partielle en fonction de l’énergie, calculé par le rapport entre la somme des différents flux vibrationnels et le flux total, est également représenté sur la figure 3.3. La différence entre nos résultats et ceux de Lepetit et Lemoine s’explique par la différence des systèmes de coordonnées de Jacobi dans les deux approches.

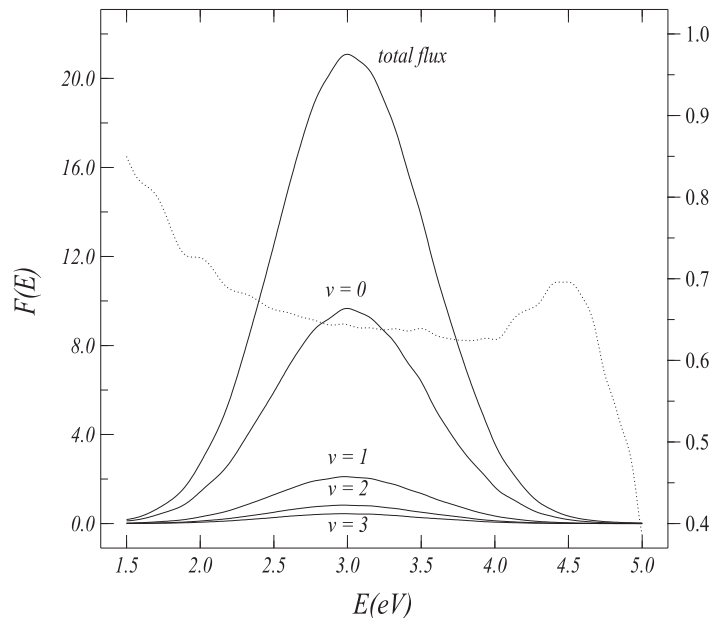


FIG. 3.3 – Le flux total ainsi que les flux projetés sur les états vibrationnels de ArBr sont représentés par les courbes en traits pleins. Le taux de fragmentation partiel est représenté par la courbe en pointillé (échelle de droite).

3.3.3 Photodissociation de Ar₂HBr

Forts de l’expérience que nous avons acquise sur l’utilisation du formalisme MCTDH et du code numérique développé à Heidelberg, nous avons décidé d’entreprendre une étude similaire à celle de la photodissociation du système ArHBr, en ajoutant un atome de gaz rare supplémentaire. Il faut noter qu’à l’époque, peu d’études théoriques avaient été consacrées aux systèmes Ar₂HX et que ces études étaient plutôt menées dans un formalisme classique ou semi-classique. De plus, notre étude théorique coïncide, avec la mise en évidence expérimentale du complexe Ar₂HBr [209]. Ici encore, comme pour ArHBr, nous avons limité notre étude à l’excitation de la molécule HBr de l’état fondamental $X^1\Sigma$ vers le premier état excité dissociatif $A^1\Pi$.

La géométrie d’équilibre est plane, en forme de T, l’atome d’hydrogène pointant vers la liaison Ar₂ [209]. Six coordonnées de Jacobi définissent le système, trois sont des coordonnées radiales, les trois autres sont des coordonnées angulaires (figure 3.4). Notons que d’autres systèmes de coordonnées

peuvent être utilisés, mais l'avantage du système présenté figure 3.4, est qu'il donne à l'opérateur d'énergie cinétique une forme relativement simple.

Comme pour ArHBr , la surface d'énergie potentielle fondamentale est la somme de potentiels atome-atome et atome-diatome et la surface excitée est décrite par une somme de potentiels atome-atome. Bien que le système ne possède que quatre atomes, le calcul complet à six- dimensions (6D) est très couteux sur le plan numérique. En effet, parce qu'on s'intéresse ici à un problème de dissociation, les grilles utilisées doivent être étendues pour les coordonnées radiales. De plus, les atomes d'argon et de brome étant lourds et l'énergie de l'atome d'hydrogène produit par la fragmentation de HBr étant importante, les grilles doivent aussi être denses pour les autres coordonnées angulaires. Afin de réduire la difficulté numérique nous avons choisi de geler dans notre étude, la coordonnée χ , rotation de la molécule Ar_2 et la coordonnée R (vibration de Ar_2Br) ou la coordonnée ρ (vibration de Ar_2). Bien sur, ces contraintes sont justifiées par des considérations physiques. Elle ont aussi été testées par des calculs préliminaires. L'évolution temporelle des paquets d'ondes et des densités de probabilité dans les différents modes montre trois mécanismes de dissociation :

1. un mécanisme direct, sans interaction de l'hydrogène avec les atomes d'argon et de brome,
2. un mécanisme quasi-direct pour lequel l'hydrogène interagit faiblement avec les atomes d'argon,
3. un mécanisme indirect ou l'hydrogène rebondit sur les atomes de la cage, Ar et Br, transférant suffisamment d'énergie pour casser l'agrégat Ar_2Br .

Ce dernier mécanisme est responsable d'un effet cage temporaire, mais, aucun piégeage permanent n'a été mis en évidence. Les mécanismes quasi-direct et indirect révèlent le caractère hors plan de la dissociation.

Finalement, il faut noter que la méthode MCTDH s'est révélée bien adaptée aux calculs 4D présentés sur le système Ar_2HBr . L'utilisation de modes angulaires combinés, développés à l'époque de ce travail dans le groupe de Hans-Dieter Meyer à Heidelberg, a permis de réduire de façon conséquente, la taille mémoire et le temps CPU nécessaires aux calculs.

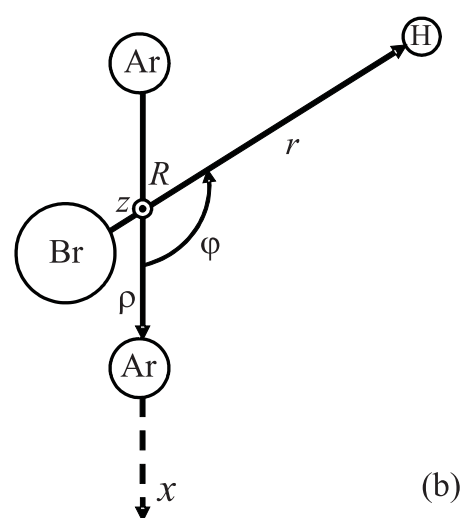
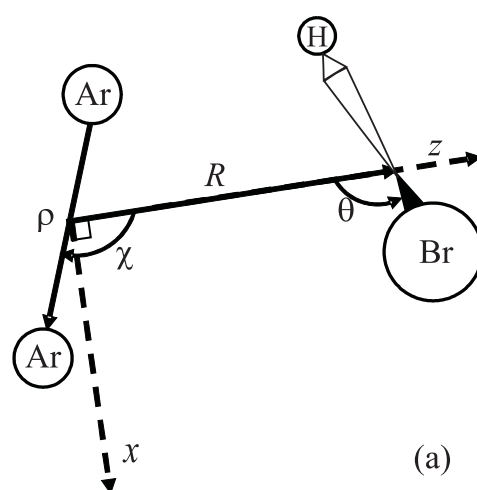


FIG. 3.4 – Coordonnées de Jacobi pour le complexe Ar_2HBr .

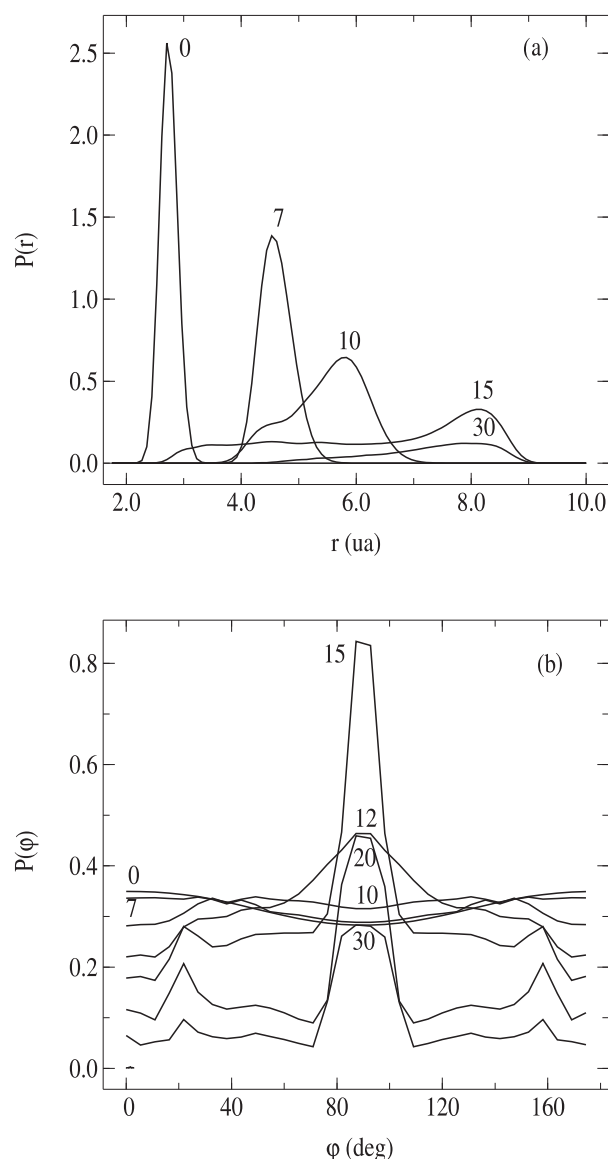


FIG. 3.5 – Figure (a) : Evolution temporelle de la densité de probabilité dans la coordonnée radiale r (distance intermoléculaire HBr). Figure (b) : Evolution temporelle de la densité de probabilité dans la coordonnée angulaire φ (angle entre les plans $(\vec{R}, \vec{r})$ et $(\vec{R}, \vec{\rho})$ qui traduit le mouvement de l'atome H hors du plan de la molécule Ar_2Br). Ici, la coordonnée R (vibration de Ar_2Br) est fixée à la distance d'équilibre $R = 6.95$ ua.

3.4 Photodissociation de molécules d'hydrure d'halogène (HCl, HF) à la surface de la glace

Collaborateurs : Stéphane Briquez, Céline Toubin, B. Pouilly, Denis Duflot, Sylvain Picaud (Besançon), H-D. Meyer (Heidelberg)

Co-encadrement : Sylvain Woittequand (Dea (2002) et Thèse (2006), Université de Lille I)

Articles : P18, P19, P20

3.4.1 Introduction

Le thème photodissociation en présence d'une surface de glace a été initié par le recrutement en tant que Maître de Conférences de Céline Toubin et sous l'impulsion du Groupement de Recherche du CNRS "Réactivité à la Surface de la Glace" que le groupe a rejoint en 2001. Ce thème s'intègre à présent dans le Programme National du CNRS : "Les Enveloppes Fluides et l'Environnement - Chimie Atmosphérique (LEFE-CHAT)" avec comme problématique générale les interactions gaz/glace dans l'UTLS (Upper Troposphere/ Lower Stratosphere), qui est désormais au coeur des nombreuses questions posées à la communauté des sciences de l'atmosphère [210, 211, 212]. En effet, la surface de glace constitue un vaste champ d'investigation puisqu'elle est à l'origine de réactions cruciales aussi bien pour l'atmosphère que pour le milieu interstellaire.

Plus spécifiquement, à la surface des particules de glace présentes dans les nuages polaires stratosphériques, des espèces inertes (HCl, HF, HBr) sont transformées en radicaux actifs, notamment chlorés (Cl_2 , HOCl) qui sont des destructeurs potentiels de l'ozone. Il peut s'agir de processus de chimie hétérogène catalysés par la surface de la glace, mais aussi de processus de photochimie induits par le rayonnement visible et/ou ultraviolet. La majorité des travaux expérimentaux et théoriques a été consacrée au premier processus [213, 214, 215] et seules quelques études récentes se sont intéressées au second [216, 217]. Un des objectifs que s'était fixé notre groupe consistait à caractériser un tel processus photochimique en étudiant la photodissociation d'une molécule d'hydruure d'halogène (HCl, HF) adsorbée sur une surface de glace. Dans ce genre d'étude, en raison du grand nombre de molécules d'eau (et donc du grand nombre de degrés de liberté), qui composent l'environnement constitué par la glace, ce dernier ne peut être traité que par une approche de dynamique moléculaire classique. Par contre, la présence de l'atome léger d'hydrogène produit lors de la photofragmentation de la molécule adsorbée requiert un traitement quantique. Le formalisme le plus adapté à l'étude d'un tel système peut alors être une méthode dite hybride dans laquelle, les deux types d'approches, classique pour l'environnement et quantique pour la molécule, sont couplées. Dans l'état actuel de l'étude, nous avons choisi une approche dans laquelle la complexité de la modélisation du système étudié est augmentée progressivement. Nous avons tout d'abord effectué une étude bidimensionnelle (2D), puis tridimensionnelle (3D), en considérant une glace figée parfaitement ordonnée à $T = 0$ K. Les effets de température, dont le désordre translationnel et orientationnel correspondant à une température $T = 210$ K, ont été ensuite pris en compte de manière statistique. Cette étude a été réalisée dans le cadre de la thèse de doctorat de Sylvain Woittequand [218] dirigée par Stéphane Briquez et co-encadrée par Céline Toubin et moi-même. Dans ce travail des approches classiques (mécanique moléculaire pour l'environnement et trajectoires classiques pour la molécule HX) et quantique dépendante du temps (pour la molécule HX), ont été utilisées afin de décrire la dynamique. Ma contribution à ce travail a été d'apporter mon expérience dans le traitement quantique dépendant du temps et de développer en collaboration avec Brigitte Pouilly, une approche basée sur les trajectoires classiques

afin de mieux comprendre la dynamique de ces processus et de mettre en évidence les probables effets purement quantiques. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Sylvain Picaud de l'Université de Besançon et Hans-Dieter Meyer de l'Université de Heidelberg. Les résultats concernant cette étude sont très récents et sont donnés dans trois publications (P19, P20, P21) parues et une à paraître ainsi que dans le mémoire de thèse de Sylvain Woittequand [218]. Je ne développerai donc pas les méthodes ni les paramètres utilisés pour cette étude.

3.4.2 Résultats et conclusion

En ce qui concerne la molécule HX, dans toutes ces études, l'halogène est fixe et seul l'atome d'hydrogène peut se déplacer. Dans les calculs 2D, le mouvement de H est restreint dans le plan (x, z) défini par la normale à la surface et l'axe moléculaire, dans les calculs 3D, l'hydrogène peut explorer les trois dimensions (figure 3.6). Alors que pour l'étude 2D, les dimensions spatiales du système permettent un traitement quantique exact, il a été nécessaire, afin de diminuer l'espace mémoire, d'utiliser l'approche MCTDH pour traiter le problème à trois dimensions. En effet, l'obtention de la distribution angulaire d'émission de l'atome d'hydrogène requiert l'utilisation de grilles très étendues dans toutes les dimensions. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

Bien que l'approche 2D à $T = 0$ K, permet une compréhension fine et relativement complète de la dynamique du processus de photodissociation des molécules d'hydrure d'halogène initialement adsorbées à la surface de glace, elle surestime néanmoins le retour du paquet d'ondes dans la région de Franck-Condon initiale et de ce fait les résonances dans la section efficace de photodissociation (Figure). En effet, dans les calculs 3D, les structures dans la section efficace d'adsorption soit, ont complètement disparu dans le cas de la molécule HCl, soit, ont été considérablement atténuées dans le cas de la molécule HF. La persistance de ces structures dans le cas de la molécule HF est liée à la géométrie initiale dans laquelle l'atome d'hydrogène pointe vers la surface avec un angle d'environ 154° par rapport à la normale à cette dernière. Cette orientation favorise le piégeage temporaire de l'atome d'hydrogène entre les molécules d'eau de la surface et l'atome d'halogène. En comparaison, cet angle n'est que d'environ 120° pour HCl. La dynamique pour la molécule HF est beaucoup plus complexe que pour la molécule HCl comme le témoigne la distribution angulaire d'émission de H, qui présente beaucoup plus de structures dans le cas de HF (figure) que dans celui de HCl (figure). La comparaison des résultats issus des calculs quantique et classique ont permis de caractériser les effets purement quantique comme :

1. les récurrences dans la section efficace d'absorption quantique 2D qui ne sont pas reproduites par les calculs classiques 2D,
2. certains pic dûs aux interférences quantiques dans les distributions angulaires qui ne sont pas reproduits en classique.

Le désordre de surface induit par la température a été pris en compte de manière statistique. A l'aide d'un calcul de dynamique moléculaire classique, différentes configurations du polluant HCl et des

molécules d'eau ont été obtenues pour une température $T = 210$ K . Les spectres d'absorption ont par la suite été calculés par une dynamique quantique 3D pour chacune de ces configurations. Enfin, le spectre moyenné a été calculé et montre un léger élargissement par rapport au spectre obtenu à $T = 0$ K et a un lissage des structures.

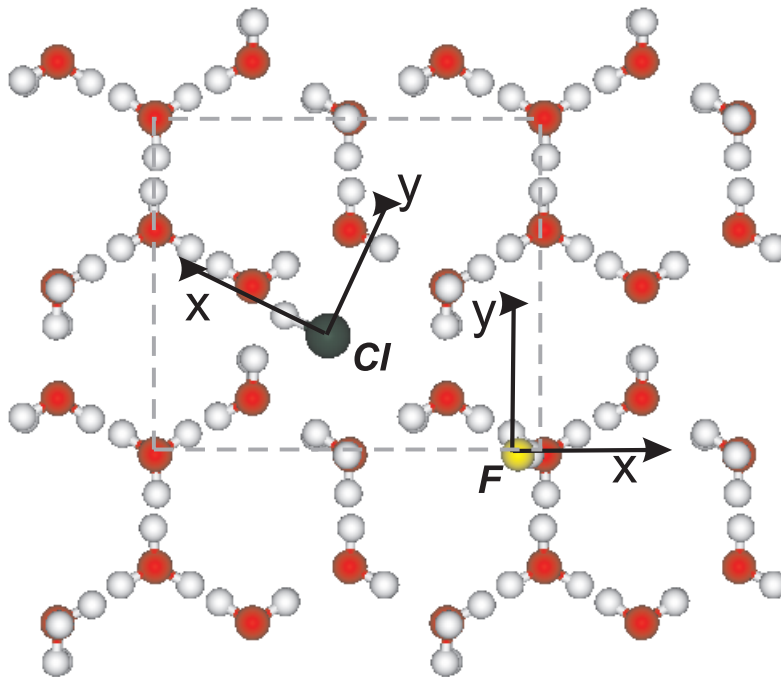


FIG. 3.6 – Vue du dessus de la surface de glace à 0 K avec une structure hexagonale parfaite. Les molécules HCl et HF sont représentées sur leur site d'adsorption respectif . Les atomes d'oxygène, et d'hydrogène, sont respectivement représentés par des cercles rouges et blancs. Le plan (x, y) est aussi représenté pour chaque molécules.

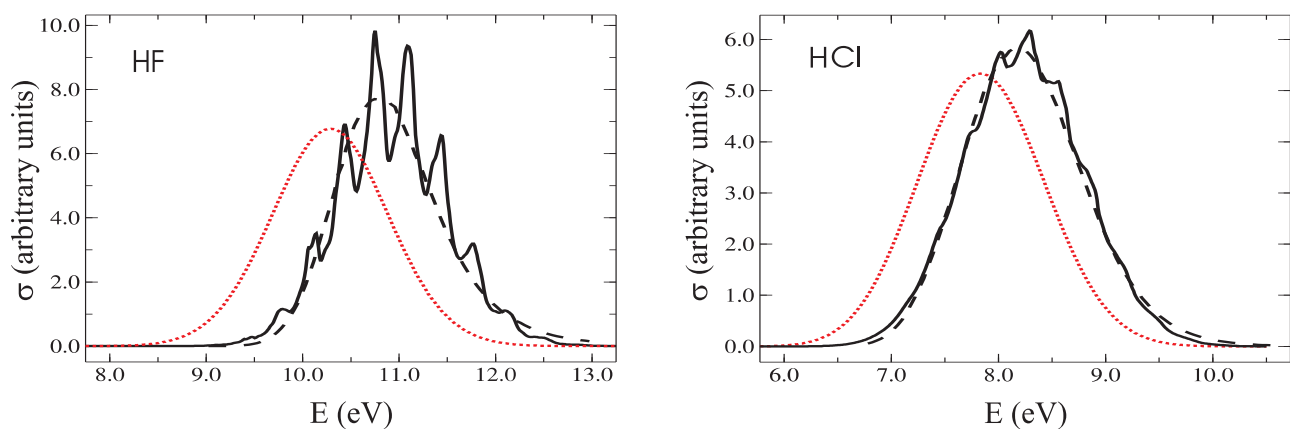


FIG. 3.7 – Sections efficaces totales de photodissociation des molécules adsorbées à la surface de glace, HF (à droite) et HCl (à gauche), à l'aide de l'approche quantique (traits pleins) et de l'approche classique (tirets). Les sections efficaces calculées à l'aide de l'approche quantique pour la phase gaz sont aussi représentées par les courbes en pointillés rouges.

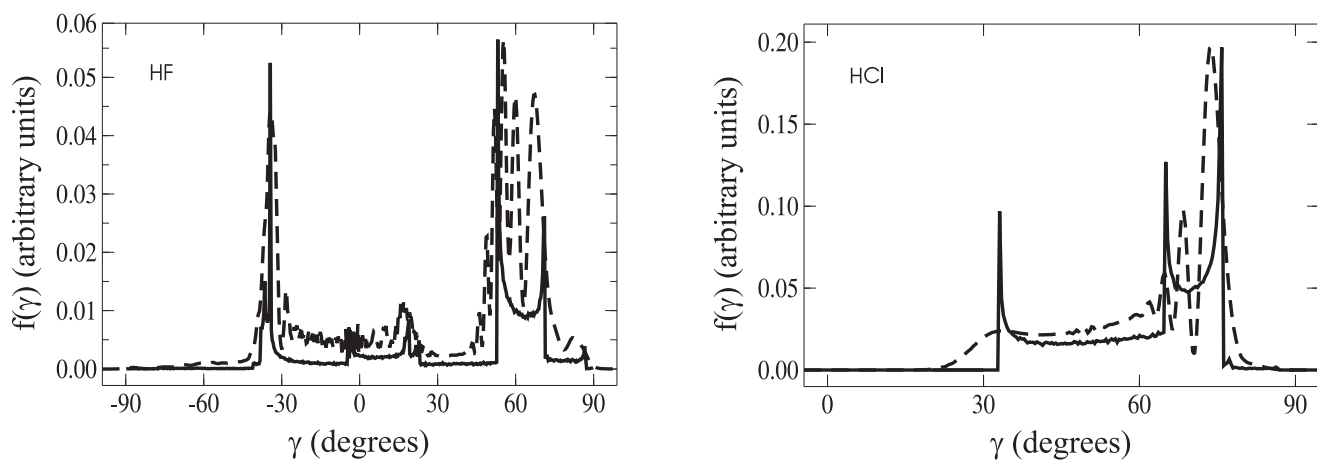


FIG. 3.8 – Distributions angulaires d'émission du fragment H pour les molécules, HF (à gauche) et HCl (à droite). L'angle γ est l'angle par rapport à la normale à la surface. Les courbes en traits pleins correspondent aux calculs classiques, alors que les courbes en tirets représentent les calculs quantiques.

Chapitre 4

Simulations numériques en physique statistique et en physique quantique

Sommaire

4.1	Introduction	48
4.2	Simulations en physique statistique	50
4.2.1	Simulation d'un gaz parfait monoatomique	50
4.2.2	Simulation de l'équilibre thermique entre deux gaz parfaits et entre un gaz parfait et un thermostat.	58
4.2.3	Simulation d'un système vérifiant la statistique de Maxwell Boltzmann	60
4.3	Simulations en physique quantique	61
4.4	Conclusion	61

4.1 Introduction

Le souhait de tout enseignant-chercheur est de pouvoir mener de front les deux facettes de son métier, à savoir l'enseignement et la recherche. Il pourra être pleinement satisfait et s'épanouir dans ce formidable métier, si en plus il réussit à établir des échanges constants entre ses deux fonctions. Le chercheur va abreuver d'interrogations, de réflexions et d'exemples l'enseignant dans ses activités et ce dernier va sans cesse remettre en cause les méthodes utilisées par le chercheur voire même les sujets qu'il aborde. En arrivant à l'Université des Sciences et Technologies de Lille en 1993, j'ai pu réaliser très rapidement ce souhait en m'investissant dans un module nouvellement créé de la Licence et de la maîtrise de Physique. Dans ce module, les étudiants devaient simuler des problèmes de physique en réalisant des programmes informatiques. J'ai donc proposé plusieurs sujets de simulation numérique originaux constituant des illustrations des cours de physique statistique et de mécanique quantique. Il est important de noter que dans l'enseignement français, ces matières fondamentales dans l'apprentissage et la compréhension de la physique, sont pénalisées par le manque de travaux pratiques. Ceci

à pour effet de priver les étudiants d'une vision plus "*palpable*" des notions et concepts importants, mais parfois difficiles à appréhender. Un des intérêts de la simulation numérique dans la formation de l'étudiant vient du fait que ce dernier peut à loisir "*visualiser*" et "*manipuler*" ces concepts et surtout modifier à souhait les paramètres jusqu'à pousser les modèles physiques dans leurs limites. Pendant les années où j'ai enseigné dans ce module, j'ai donc proposé plusieurs sujets en physique statistique comme par exemple :

- La simulation de la distribution des vitesses d'un gaz parfait monoatomique.
- La simulation de l'équilibre thermique entre deux gaz parfaits et entre un gaz parfait et un thermostat.
- La simulation d'un système obéissant à la statistique de Maxwell Boltzmann.
- La simulation d'un système possédant des températures négatives.
- La simulation du cristal d'Einstein : Capacité calorifique des solides.

Concernant la mécanique quantique, j'ai aussi proposée plusieurs sujets comme :

- La propagation d'un paquet d'ondes dans un potentiel à une dimension.
- La détermination des états liés d'une molécule diatomique à l'aide d'approches quantiques dépendante et indépendante du temps.
- La photodissociation d'une molécule diatomique.
- L'application de la méthode de Hartree à la détermination des niveaux d'énergie de l'atome d'hélium.

Même si ces travaux ne peuvent pas être considérés comme une activité de recherche "pure", ils ont été si fortement suscités par mon type de recherche que je considère qu'ils ont fait partie intégrante de mon travail de recherche. Ces travaux n'ayant pas fait l'objet de publication, je souhaite présenter dans ce manuscrit quelques sujets, notamment ceux qui traitent du gaz parfait monoatomique. En effet, ce sujet représente à mes yeux un élément important dans l'enseignement de la physique statistique car, après plusieurs années passées à enseigner la thermodynamique et la physique statistique il m'est apparu qu'en dépit du fait que la théorie cinétique des gaz soit simple à établir du point de vue mathématique, les étudiants ne sont pas pleinement conscients de la réalité physique contenue dans les expressions mathématiques décrivant la distribution des vitesses à l'équilibre. Ceci est probablement dû au fait que les cours de thermodynamique ainsi que de physique statistique enseignés dans les premier et deuxième cycles universitaires ne parlent que des systèmes à l'équilibre thermodynamique et non des systèmes hors équilibres. Le but recherché dans ces simulations n'est pas d'introduire l'approche hors équilibre à ce niveau d'étude mais, simplement de faciliter la compréhension de concepts qui sont manipulés à ce niveau. Je ne suis pas par exemple convaincu que les étudiants aient parfaitement compris que la distribution des vitesses d'un gaz parfait à l'équilibre, obtenue à l'aide des hypothèses statistiques et du formalisme mathématique, soit la conséquence d'un processus dynamique dans lequel les collisions jouent un rôle fondamental. En fait, très souvent les étudiants confondent les notions d'équilibre statique et d'équilibre statistique. Ils oublient que :

1. Même quand le gaz est à l'équilibre thermodynamique, les molécules constituant ce gaz, chan-

geant de vitesse après chaque collisions, sont animées de mouvements incessants. Ce sont ces mouvements qui constituent l'agitation thermique.

2. La courbe lisse de la distribution des vitesses représente en fait une moyenne et non une grandeur instantanée.
3. Les propriétés macroscopiques du gaz sont obtenues en considérant des moyennes sur le comportement microscopique des molécules.

Par le biais de cette simulation j'ai voulu montrer aux étudiants comment un gaz isolé, initialement hors équilibre, tend vers l'équilibre thermodynamique en ne considérant que les chocs entre particules et les échanges d'énergie cinétique qui en découlent. Avec cette simulation, on peut voir en "temps réel", comment les distributions des vitesses instantanées hors équilibre $f(v_x, t)$, $f(v_y, t)$, $f(v_z, t)$, et $f(v, t)$, convergent vers les distributions d'équilibre données la théorie cinétique des gaz.

4.2 Simulations en physique statistique

4.2.1 Simulation d'un gaz parfait monoatomique

La distribution des vitesses de Maxwell Boltzmann est obtenue à l'aide des propriétés du gaz parfait et d'hypothèses statistiques. Le gaz parfait monoatomique est un modèle thermodynamique décrivant le comportement de tous les gaz réels à basse pression et est basé sur trois hypothèses :

1. Les molécules sont considérées comme des sphères dures de diamètre négligeable devant la distance entre molécules. Ceci permet de négliger le volume propre des molécules face au volume du contenant. Très souvent les molécules du gaz sont considérées comme des points matériels.
2. Il n'existe aucune interaction entre les molécules du gaz excepté les collisions élastiques inter moléculaires et les collisions entre les constituants du gaz et les parois.
3. Le "chaos moléculaire" se traduit par le fait qu'à l'équilibre, les vecteurs position et vitesse de chaque molécule sont complètement aléatoires.

Les hypothèses statistiques sont les suivantes :

1. Uniformité de la densité moléculaire : dans un gaz à l'équilibre, l'homogénéité de l'espace a pour conséquence que les molécules du gaz occupent uniformément tout le volume disponible.
2. Homogénéité de la distribution des vitesses : Les molécules ont la même distribution des vitesses quelle que soit leur position dans le volume.
3. Isotropie de la distribution des vitesses : Dans l'espace, les trois composantes de la vitesse sont équiprobables.

En utilisant ces hypothèses on montre que la probabilité dP de trouver une particule dont le vecteur vitesse est compris entre $\vec{v}$ et $\vec{v} + d\vec{v}$ est donnée par :

$$dP = \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{3/2} \exp \left[-mv^2 / 2k_B T \right] v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$$

Dans notre simulation, on considère N_p particules de masse $m = 1$ caractérisées par un vecteur vitesse $\vec{v}_i$. Le gaz est initialement préparé dans deux états hors équilibre dont l'énergie interne est fixée à $U_0 = \frac{1}{2}N_p$. Dans le premier état, appelé état_1, tous les vecteurs vitesse des particules ont le même module $v_0 = 1$, avec une orientation aléatoire. Pour une telle distribution initiale, l'énergie interne vaut $U_0 = \frac{1}{2}N_p m v_0^2 = \frac{1}{2}N_p$. Connaissant l'énergie interne U_0 on peut donc déduire le module initial v_0 . Dans le deuxième état noté état_2, à la fois le module et l'orientation des vecteurs vitesse sont aléatoires. Les vitesses sont alors multipliées par un facteur afin de fixer l'énergie interne à $U_0 = \frac{1}{2}N_p$.

Le principe de la simulation est très simple puisqu'aucune trajectoire n'est propagée. On suppose que les particules sont dans un volume fini et qu'elles ont toutes une probabilité égale à un d'échanger de l'énergie cinétique avec une autre particule lors d'une collision élastique. Afin de simplifier au maximum la simulation, on ne considère que des collisions élastiques binaires entre particules et on néglige les collisions avec les parois du récipient. Afin de réaliser cette simulation, l'étudiant doit simplement appliquer les lois de conservation d'un choc élastique. L'algorithme de la simulation est donc le suivant :

1. Deux particules 1 et 2 de vitesse, $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ sont choisies aléatoirement parmi les N_p .
2. Le vecteur vitesse $\vec{v}_G$ du centre de masse ainsi que le module v_r du vecteur vitesse relative $\vec{v}_r = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ sont calculés.
3. L'orientation du vecteur vitesse relative est choisie aléatoirement.
4. les nouveaux vecteurs vitesses $\vec{v}'_1$ et $\vec{v}'_2$ sont calculés.

L'évolution du gaz parfait en fonction du nombre de collisions est réalisée en répétant cette procédure de choc élastique N_c fois, où N_c est le nombre total de collisions. Le calcul des distributions des différentes composantes ainsi que du module du vecteur vitesse s'effectue à l'aide d'une procédure de tri en classe. Par exemple, pour le module v , on coïncide les N_{classe} classes de vitesse définies comme les N_{classe} intervalles de longueur égale $\Delta v = \frac{v_{max} - v_{min}}{N_c}$ entre v_{min} et v_{max} . Pour un nombre donné de collisions, le nombre de particules contenu dans chaque classe de vitesse est alors calculé. Cette opération est réalisée toutes les 1000 collisions afin d'avoir une animation fluide.

Les figures 4.1.a à 4.1.f, représentent l'évolution, en fonction du nombre de collisions, de la distribution du module de la vitesse correspondant à l'état initial état_1. La distribution avant collision de cet état particulier est représentée sur la figure 4.2.a . Il apparaît très clairement que le système dans cet état n'est pas à l'équilibre car la distribution ne correspond pas du tout à celle donnée par la théorie cinétique de Maxwell Boltzmann qui est aussi représentée. En effet, toutes les molécules ont le même

module $v_0 = 1$, ce qui conduit à un pic de hauteur N_p . Après 5000 collisions, figure.4.1.b, il y a eu une redistribution de l'énergie cinétique puisque d'autres classes de vitesse sont maintenant peuplées. Au fil des collisions, figure.4.1.b à figure4.1.e, la hauteur de la distribution diminue et par conséquent la distribution s'élargit. Après 30000 collisions, figure 4.1.c, le système n'a toujours pas atteint l'équilibre car il existe encore une différence notable entre la distribution théorique de Maxwell Boltzmann et celle calculée numériquement. Cette dernière est encore légèrement décalée vers les plus grandes énergies. On peut aussi constater qu'il y a encore trop de particules dont le module de la vitesse est égal à v_0 . Après 80000, figure.4.1.d et 200000 collisions, figure.4.1.d, les distributions numériques et théoriques sont en parfait accord. En fait, les différences observées entre la théorie et la simulation proviennent des fluctuations dues à l'agitation thermique des molécules. Au cours du temps, ces molécules ne cessent d'entrer en collisions les unes avec les autres et échangent de l'énergie cinétique entraînant de ce fait, une modification de leur vitesse.

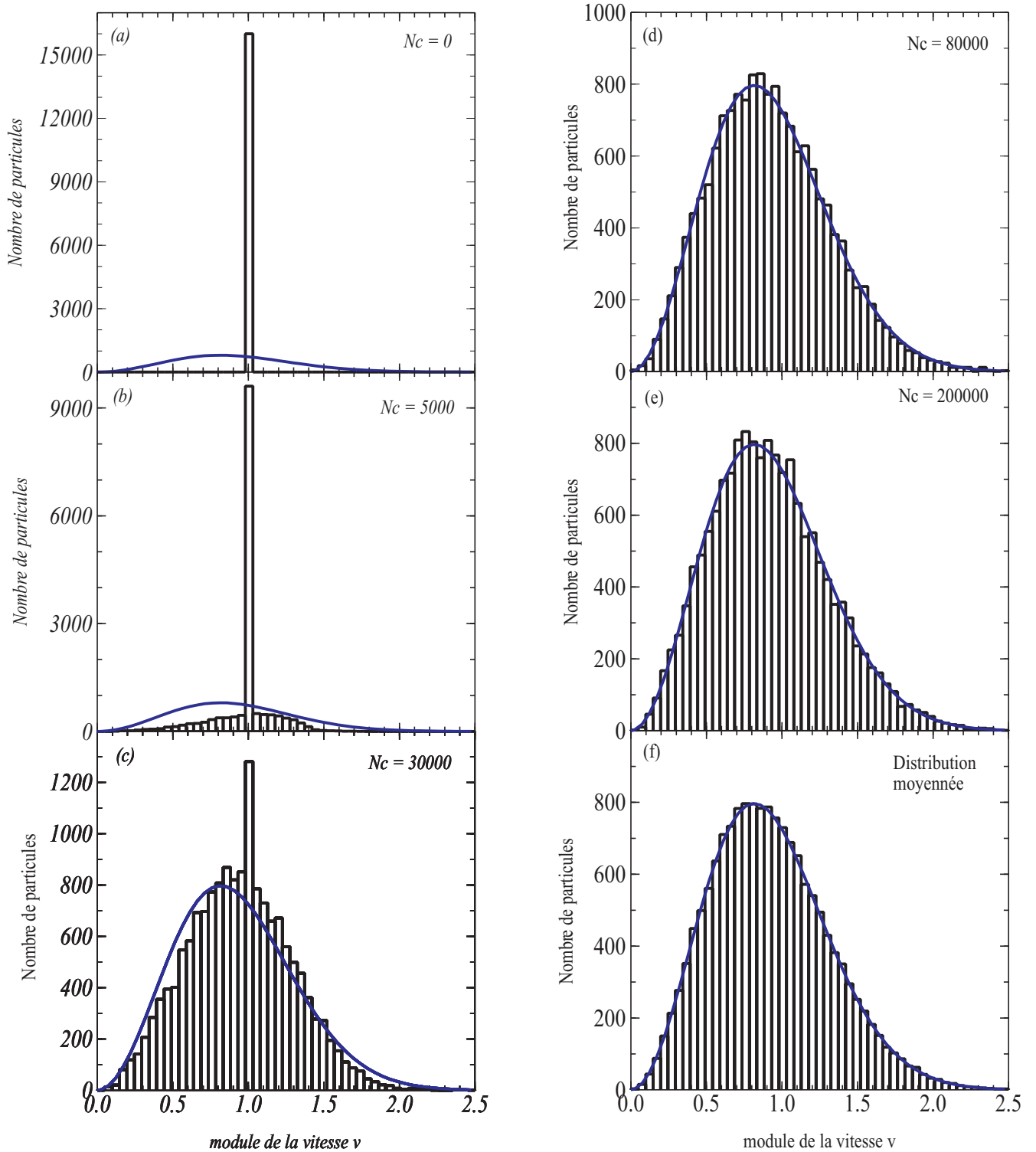


FIG. 4.1 – Distribution du module du vecteur vitesse pour l'état initial état_1, pour cinq valeurs du nombre de collisions : (a) $N_c = 0$, (b) $N_c = 5000$, (c) $N_c = 30000$, (d) $N_c = 80000$ et (e) $N_c = 200000$. La distribution donnée par la théorie cinétique des gaz est représentée par la courbe alors que les distributions numériques sont représentées par des histogrammes. Les histogrammes du graphe (f) représentent la distribution moyennée sur les 100000 dernières collisions.

Afin d'illustrer le fait que la distribution théorique d'équilibre est une grandeur moyenne et non une grandeur instantanée comme la distribution numérique calculée pour un nombre donné de collisions,

on peut moyenner la distribution calculée sur les dernières collisions. La figure.4.1.f représente cette distribution obtenue par une moyenne sur les 100000 dernières collisions pour un nombre total de collision de 200000. Le résultat moyenné est en parfait accord avec la distribution théorique puisque toutes les différences dues aux fluctuations ont disparu.

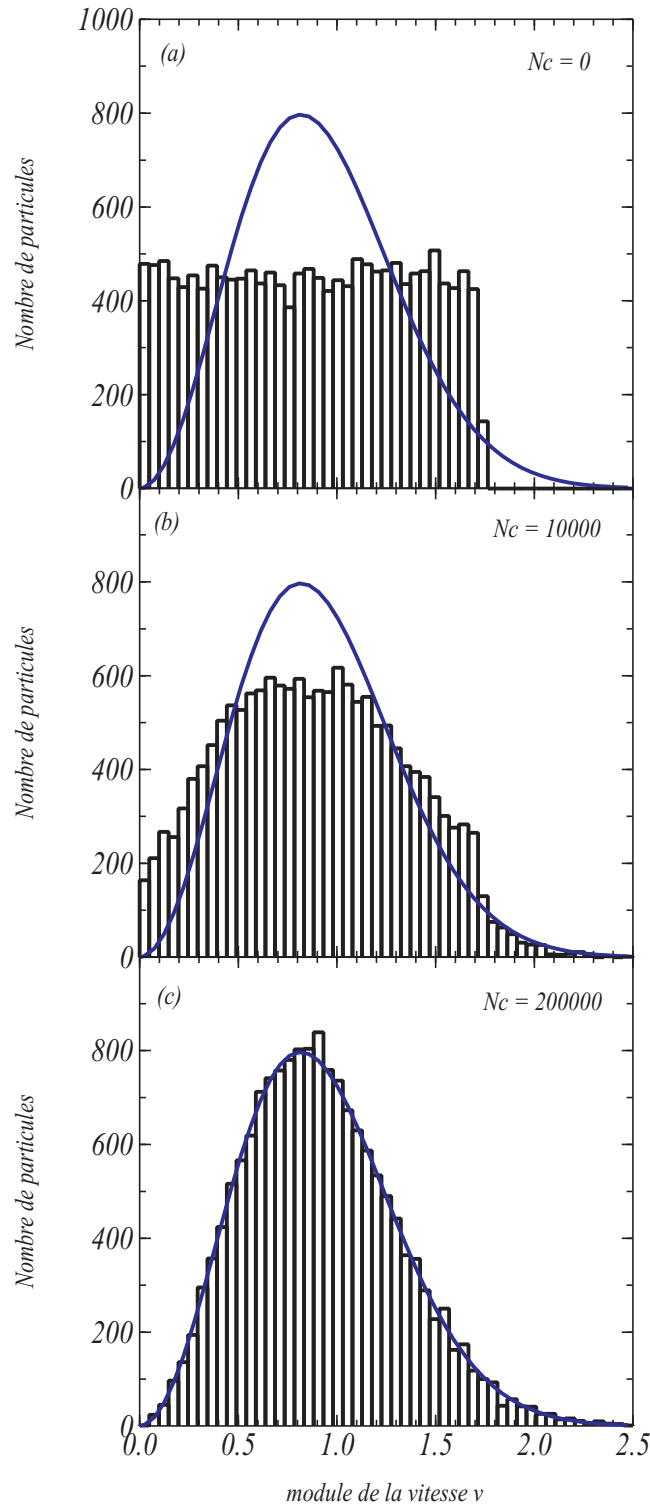


FIG. 4.2 – Distribution du module du vecteur vitesse pour l'état initial état_2 pour trois valeurs du nombre de collisions N_c . (a) $N_c = 0$, (b) $N_c = 10000$ et (c) $N_c = 200000$. La distribution donnée par la théorie cinétique des gaz est représentée par la courbe alors que les distributions numériques sont représentées par des histogrammes.

Une autre possibilité offerte par cette simulation consiste à montrer aux étudiants que l'état d'équilibre est unique une fois que le système est parfaitement défini en fixant le nombre et la masse des particules ainsi que son énergie interne U_0 . Pour ce faire, on considère un autre état initial noté état_2,

qui possède la même énergie interne U_0 , mais une distribution des vitesses différente. Ici l'orientation mais aussi le module de chaque vecteur vitesse est aléatoire. La figure 4.2.a représente la distribution initiale obtenue pour l'état état_2. On voit très clairement que ce dernier est différent du précédent et qu'il n'est pas non plus l'état d'équilibre. En augmentant le nombre de collisions, le système comme précédemment évolue vers son état d'équilibre on retrouve donc après 200000 collisions une distribution (figure 4.2.c), pratiquement identique aux fluctuations près, à celle de la figure 4.1.e. Le système partant d'un état initial différent, a évolué vers le même état d'équilibre. Ce dernier point important en physique statistique peut être facilement visualisé avec la simulation. On peut aussi représenter l'évolution de la distribution d'une des composantes du vecteur vitesse et montrer que là aussi, après un certain nombre de collisions, les deux distributions numérique et théorique sont en parfait accord, (figures 4.3.a à 4.3.c).

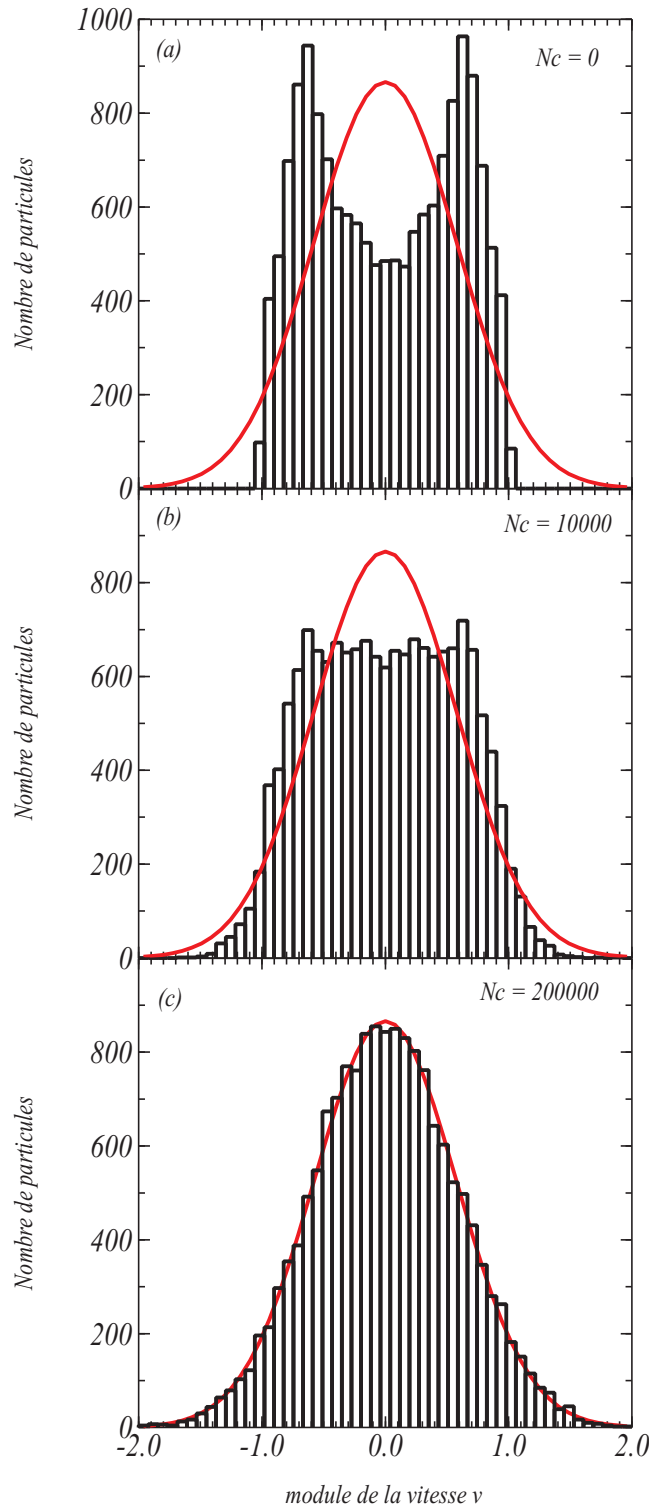


FIG. 4.3 – Distribution de la composante v_x du vecteur vitesse pour l'état initial état_1 pour trois valeurs du nombre de collisions N_c . (a) $N_c = 0$, (b) $N_c = 30000$ et (c) $N_c = 200000$. La distribution donnée par la théorie cinétique des gaz est représentée par la courbe alors que les distributions numériques sont représentées par des histogrammes.

On peut comparer la température obtenue par la distribution moyennée (*en fittant cette dernière à l'aide d'une méthode des moindres carrés*) et celle donnée par la théorie cinétique des gaz. On obtient une température de l'ordre de $0.338 k_B$ pour l'état état_1 et de l'ordre de $0.335 k_B$ pour l'état

état_2 à comparer avec la température théorique qui vaut $T = \frac{1}{3}k_B$ pour cette simulation. Les valeurs moyennes des composantes du vecteur vitesse ainsi que la vitesse quadratique moyenne calculées numériquement sont, ici encore, en très bon accord avec la théorie.

Ces résultats sont très intéressants sur le plan pédagogique car ils permettent d'illustrer des points importants de la physique statistique comme :

1. la différence entre les notions d'équilibre statistique et d'équilibre statique,
2. la notion de fluctuation.

De mon point de vue, cette simulation est un outil très performant et parfaitement adapté à l'enseignement. En effet, en visualisant l'évolution de la distribution numérique en fonction du nombre de collisions ainsi que les oscillations autour de la distribution théorique, il me semble que les étudiants peuvent beaucoup mieux appréhender ces deux notions.

4.2.2 Simulation de l'équilibre thermique entre deux gaz parfaits et entre un gaz parfait et un thermostat.

Ce sujet de simulation a initié d'autres projets comme par exemple la simulation de l'équilibre thermique entre deux gaz parfaits et entre un gaz parfait et un thermostat. Dans l'étude de l'équilibre entre deux gaz parfaits, on modifie la simulation précédente en considérant deux gaz constitués de particules de masses différentes m_1 et m_2 , à des températures T_1 et T_2 différentes. Comme précédemment, on amène chaque gaz séparément à l'équilibre puis, on les met en contact thermique. Ce contact thermique est réalisé en considérant des chocs entre les particules du gaz 1 et les particules du gaz 2. On choisit aléatoirement deux particules, une du gaz 1, puis l'autre du gaz 2 et on applique l'algorithme décrit dans le sous chapitre précédant. Les chocs entre les particules d'un même gaz sont aussi maintenus afin de répartir l'énergie. Le système n'étant pas à l'équilibre pendant l'évolution, il est préférable de considérer comme grandeur pertinente l'énergie moyenne par particule plutôt que la température qui statistiquement est plus difficile à définir. A l'équilibre, ces deux grandeurs seront confondues. Comme le montre les figures 4.4.a et 4.4.b, les deux énergies moyennes par particule convergent en fonction du nombre de collisions vers une même valeur. On met en évidence la notion de fluctuation puisque les oscillations des températures T_1 et T_2 autour de la température d'équilibre sont beaucoup moins importantes pour le système contenant 7500 particules que pour le système constitué de 1000 particules. Les étudiants comprennent alors que pour les systèmes à la limite thermodynamique c'est à dire des systèmes contenant un nombre de molécules de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro, les fluctuations autour de la température d'équilibre sont totalement négligeables. On peut aussi simuler un contact thermique avec un thermostat. Dans ce cas on sélectionne à chaque fois au hasard, la particule 2 avec une distribution des vitesses donnée par celle de l'équilibre, puis on fait le choc élastique. La figure 4.5 montre que la température du gaz tend vers celle du thermostat. On, peut noter encore une fois que les fluctuations sont plus faibles car le nombre de particules utilisé dans cette simulation est plus grand (15000).

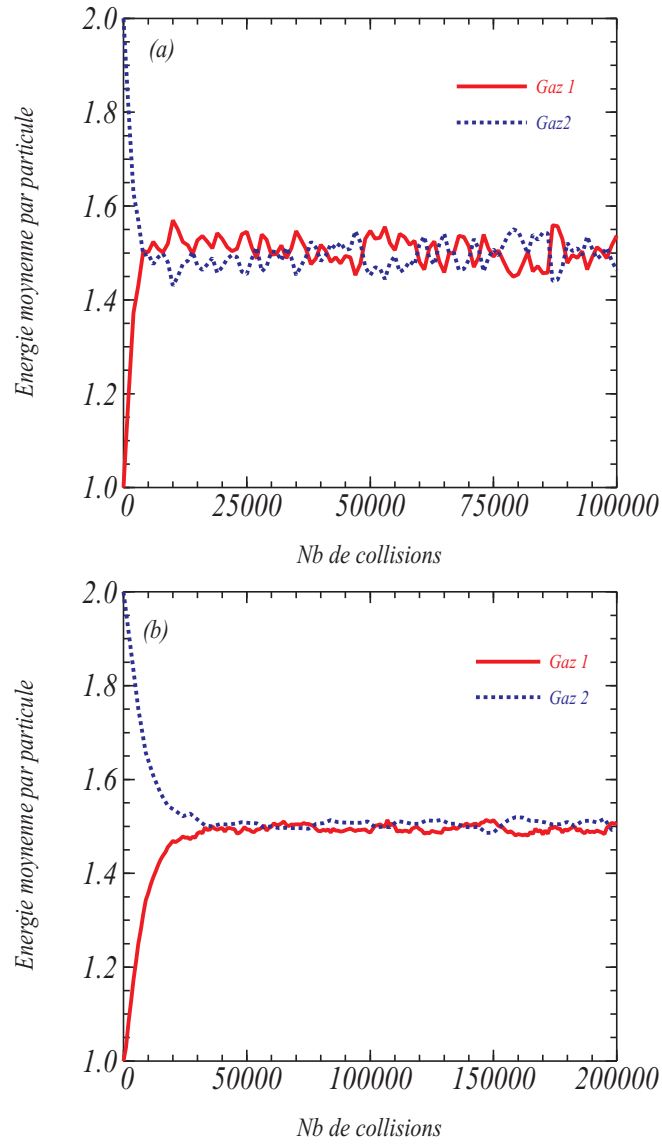


FIG. 4.4 – Évolution de l'énergie moyenne par particule des gaz 1 et 2, en fonction du nombre de collisions pour deux valeurs du nombre de particules (a) $N_p = 1000$, (b) $N_p = 7500$. Le gaz 1 est initialement à la température $T_1 = 1/k_B$ alors que le gaz 2 est à la température $T_2 = 2/k_B$.

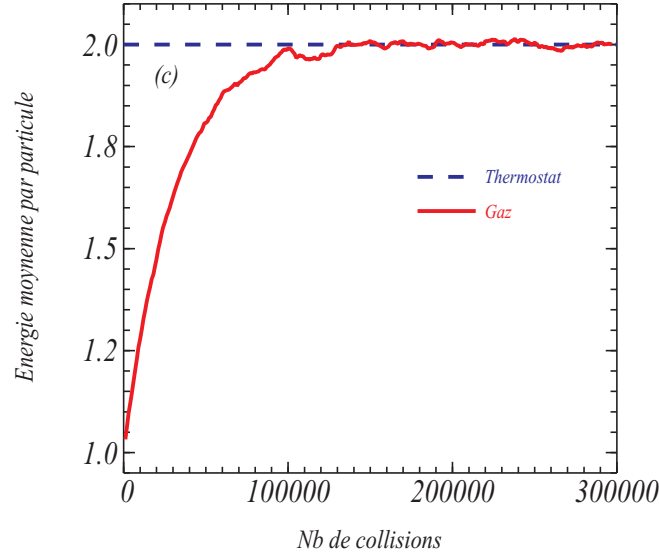


FIG. 4.5 – Évolution de l'énergie moyenne par particule du gaz en fonction du nombre de collisions pour un nombre de particules $N_p = 15000$. Le gaz est initialement à la température $T_1 = 1/k_B$, alors que le thermostat est à la température $T_1 = 2/k_B$.

4.2.3 Simulation d'un système vérifiant la statistique de Maxwell Boltzmann

En utilisant le même principe que précédemment, on peut simuler un système de N_p particules sur N_E niveaux d'énergie E_i équidistants, vérifiant la statistique de Maxwell Boltzmann. Pour un tel système à l'équilibre, le nombre N_i de particules sur le niveau d'énergie E_i est donné par :

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp(-E_i/k_B T),$$

où T est la température canonique ou microcanonique du système et $Z = \sum_{i=1}^{N_E} \exp(-E_i/k_B T)$ la fonction de partition.

Afin de réaliser cette simulation on considère un système isolé constitué de N_p particules initialement réparties sur les N_E niveaux d'énergie équidistants. On choisit une répartition qui ne correspond pas à la distribution d'équilibre. Par exemple, toutes les particules sont sur un seul niveau d'énergie E_m . On considère alors l'algorithme suivant :

- Deux particules 1 et 2 sont choisies aléatoirement parmi les N_p .
- Si la particule 1 n'est pas sur le dernier niveaux d'énergie E_{N_E} et si la particule 2 n'est pas sur le niveaux fondamental E_1 , alors les particules échangent de l'énergie. La particule 1 gagne un quanta d'énergie alors que la particule 2 en perd un.

L'évolution de la distribution en fonction du nombre d'échanges est obtenue en répétant cet algorithme N fois. La encore, à l'aide de cette simulation, les étudiants visualisent comment le système dans la distribution initiale hors équilibre tend, grâce aux échanges d'énergie, vers celle d'équilibre.

Les étudiants se rendent compte que la distribution d'équilibre théorique obtenue après des calculs très souvent laborieux en utilisant le formalisme des multiplicateurs de Lagrange s'obtient ici en considérant simplement des échanges d'énergie entre les particules du système.

4.3 Simulations en physique quantique

Les sujets que j'ai proposé en physique quantique (voir l'introduction du chapitre), étant très proches des sujets de recherche que je vais présenter dans ce manuscrit, il ne me semble pas nécessaire d'en parler en détail ici. Je tiens simplement à dire que ces sujets ont permis aux étudiants :

- D'utiliser des techniques modernes de propagation de paquet d'ondes, leur permettant de se faire une idée du travail de recherche pouvant être réalisé dans les équipes de physico-chimie théorique.
- De visualiser l'influence de la forme du potentiel sur la diffusion d'une particule.
- De mettre en évidence des résonances dans la probabilité de transition d'une barrière de potentiel.
- De "*visualiser*" la relation de fermeture en calculant les états liés d'un système à une dimension à l'aide d'une approche quantique dépendante du temps.
- De mettre en pratique la méthode autocohérente de Hartree afin de déterminer les niveaux d'énergie de l'atome d'hélium.

4.4 Conclusion

J'espère avoir montré par ces quelques exemples comment mon activité de recherche basée sur l'utilisation de la simulation en physique moléculaire a fortement influencé mon activité d'enseignant. Elle m'a permis de créer, d'imaginer afin de proposer des sujets de simulation originaux et simples mais qui permettent aux étudiants de mieux comprendre des notions et des concepts difficiles dans les matières fondamentales comme la physique statistique et la physique quantique. J'espère aussi avoir montré aux étudiants, la puissance de la simulation dans sa capacité à obtenir des résultats impossibles à déduire par une approche purement analytique, et dans sa capacité à ouvrir des perspectives passionnantes tant dans l'enseignement de la physique que dans la recherche.

Conclusion et Perspectives

Ce mémoire retrace mes activités de recherche depuis mon stage post-doctoral dans l'équipe de dynamique du Professeur Vincenzo Aquilanti à Pérouse puis au sein du LDMP qui deviendra par la suite une composante du laboratoire PhLAM. Engagé dans l'étude de processus dynamiques mettant en jeu des molécules simples, l'équipe de dynamique du laboratoire s'est largement orientée ces dernières années vers l'étude de processus mettant en jeu des systèmes plus complexes. Ce rapport témoigne en partie de cette évolution. Malgré les progrès technologiques constants en particulier au niveau des performances des ordinateurs, la volonté de traiter des systèmes de plus en plus complexes, nécessite toujours le développement de nouvelles méthodes et de nouveaux formalismes. La période que couvre ce rapport a été particulièrement riche et fructueuse pour ce qui est de ces développements méthodologiques dans le domaine de la Dynamique Quantique. J'ai tenté de montrer dans ce mémoire, à quel point mon goût pour ces développements méthodologiques et numériques a toujours été présent et comment il a influencé le choix de mes sujets de recherche. Plusieurs des thèmes abordés dans ce mémoire seront pourvus.

L'axe de recherche sur le thème des collisions réactives, que j'ai initié en arrivant à Lille est amené à se développer de manière importante par des collaborations avec d'autres groupes de recherche :

1. Pour caractériser de façon plus rigoureuse le comportement chaotique observé sur les probabilités d'état à état et sur la fraction vibrationnelle pour des puits fortement anisotropes, une collaboration sera engagée avec Jean-Michel Launay de l'Université de Rennes et avec Pascal Honvault de l'Université de Besançon qui ont utilisé une approche basée sur l'analyse des éléments de la matrice de diffusion [219, 220, 221].
2. Dans l'étude de la formation de la molécule SiO, nous proposons de réaliser un travail complet sur la dynamique de la réaction $\text{Si} + \text{OH} \longrightarrow \text{SiO} + \text{H}$. Dans un premier temps, le groupe de Chimie Quantique de notre équipe déterminera les surfaces de potentiel *ab initio*, impliquées dans le processus. Dans un deuxième temps, plusieurs approches complémentaires de dynamique seront comparées : la méthode quantique des paquets d'ondes, la méthode des trajectoires quasi-classiques, la méthode statistique semi-classique basée sur la théorie de l'état de transition [59, 60, 61, 62, 63, 64] et enfin la méthode statistique quantique basée sur la capture adiabatique [222, 223].
3. Sur un plan plus fondamental, je me suis engagé dans une collaboration avec Laurent Bonnet de l'Université de Bordeaux I sur l'étude de la dynamique des processus de dissociation unimoléculaire à trois corps. Il s'agit de tester la méthode statistique semi-classique citée précédemment, sur ces processus en la comparant dans le cadre d'une étude systématique de l'influence de plusieurs paramètres (masses atomiques, topologie du puits,), à une approche quantique exacte dépendante du temps. Ce travail nécessitera la modification des programmes informatiques que j'ai développés dans le cadre des études sur les processus de photodissociation.
4. Sur le thème du calcul des constantes de vitesse, nous disposons maintenant d'un outil efficace permettant de déterminer à l'aide d'une approche purement quantique, la probabilité de réaction cumulée $N(E)$. Nous devons maintenant nous rapprocher d'autres groupes, disposant de

surfaces de potentiel pour des réactions à trois corps et désireux de calculer la constante de vitesse pour ces réactions. Ceci permettra d'ouvrir le groupe à d'autres collaborations extérieures.

Le thème Réactivité à la surface de la glace sera lui aussi poursuivi. Limité dans sa phase d'émergence à l'étude de la photodissociation de molécules d'hydrures d'halogène adsorbées sur une surface de glace fixe, ce projet doit être étendu au cadre plus général de la problématique des interactions gaz / glace par l'étude de la photodissociation d'autres composés particulièrement impliqués dans la chimie atmosphérique, tels que CH_3Cl , CH_3Br , Cl_2 et l'ion nitrate NO_3^- . Ce thème s'intègre dans le Programme National du CNRS : "Les Enveloppes Fluides et l'Environnement - Chimie Atmosphérique (LEFE-CHAT)". L'ensemble des projets sera mené en étroite collaboration, d'une part, avec un groupe de théoriciens et d'expérimentateurs de l'Académie des Sciences de Prague et d'autre part, un groupe d'expérimentateurs de l'Université de Kyoto, groupes très impliqués dans l'étude des processus qui touchent à l'atmosphère terrestre. Parallèlement, le thème HX/glace sera poursuivi en incluant, par une méthode hybride classique-quantique, la relaxation de l'énergie et les effets de température responsables du mouvement des molécules d'eau de la surface de glace.

Par la diversité des thèmes abordés, les différentes approches théoriques utilisées et le développement de codes numériques adaptés, je pense avoir acquis pendant toutes ces années une bonne expertise dans le traitement quantique de la Dynamique Collisionnelle. Cette expertise, j'ai tenté de la partager par des encadrements ou des co-encadrements d'étudiants en DEA ou en thèse à Lille. D'autre part, mon expérience dans le traitement de la dynamique à l'aide du formalisme quantique dépendant du temps ainsi que dans les méthodes de grille, m'a permis de former des étudiants d'autres laboratoires extérieurs à l'Université de Lille. Les différents sujets traités ont aussi bénéficié de contacts ou de collaborations avec des groupes de recherche français et étrangers, possédant des compétences scientifiques complémentaires.

Je conclurai ce mémoire en indiquant que l'Habilitation à Diriger des Recherches ne constitue pas pour moi un aboutissement. Elle est bien sur une reconnaissance de la maturité que j'ai acquise dans ma capacité à encadrer des étudiants, mais elle est surtout, sans conteste, une ouverture qui me permettra de poursuivre et d'élargir mes activités de recherche dans ce domaine passionnant de la dynamique collisionnelle.

Bibliographie

- [1] R. B. Bernstein and R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (Oxford University Press, New-York, 1987).
- [2] P. Casavecchia, "Chemical reaction dynamics mechanisms with molecular beams", *Rep. Prog. Phys.*, **63** : 355, 2000.
- [3] E. H. Taylor and S. Datz, "Study of chemical reaction mechanisms with molecular beams. the reaction of k with hbr", *J. Chem. Phys.*, **23** : 1711, 1955.
- [4] N. Balucani, D. Skouteris, L. Cartechini, G. Capozza, E. Segoloni, P. Casavecchia, M.H. Alexander, G. Capecchi, and H. J. Werner, "calculations on coupled ab initio potential energy surfaces and scattering experiments for $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{H}_2$ reactions", *Phys. Rev. Lett.*, **91** : 013201, 2003.
- [5] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. Hayden, and Y. T. Lee, "Molecular beam studies of the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction", *J. Chem. Phys.*, **82** : 3045, 1985.
- [6] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. Hayden, R. Shobatake, R. K. Sparks, T. P. Shafer, and Y. T. Lee, "Molecular beam studies of the $\text{F} + \text{H}_2$ and $\text{F} + \text{HD}$ reaction", *J. Chem. Phys.*, **82** : 3067, 1985.
- [7] X. Liu, J. J. Lin, S. Harich, G. C. Schatz, and X. Yang, "A quantum state-resolved insertion reaction : $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2(J = 0) \rightarrow \text{OH}(v, n) + \text{H}(^2\text{S})$ ", *Sciences*, **289** : 1536, 2000.
- [8] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma, "Exchange reactions with activation energy. I. simple barrier potential for (H, H_2) ", *J. Chem. Phys.*, **43** : 3259, 1965.
- [9] J. M. Launay and M. Le Dourneuf, "Quantum-mechanical calculation of integral cross sections for the reaction $\text{F} + \text{H}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{FH}(v'j') + \text{H}$ by the hyperspherical method", *Chem. Phys. Lett.*, **169** : 473, 1990.
- [10] M. H. Alexander, H. J. Werner, and D. E. Manolopoulos, "Spin-orbit effects in the reaction of $\text{F}(2\text{P})$ with H_2 ", *J. Chem. Phys.*, **109** : 5710, 1998.
- [11] M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, and H. J. Werner, "An investigation of the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction based on a full ab initio description of the open-shell character of the $\text{F}(2\text{P})$ atom", *J. Chem. Phys.*, **113** : 11084, 2000.
- [12] Y.-R. Tzeng and M. H. Alexander, "Angular distributions for the $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ reaction : The role of the f spin-orbit excited state and comparison with molecular beam experiments", *J. Chem. Phys.*, **121** : 5812, 2004.

- [13] S.C. Althorpe, “Plane wave packet study of direct and time-delayed mechanisms in the F + HD reaction”, *Chem. Phys. Lett.*, 2003.
- [14] S.C. Althorpe, “Quantum scattering with energy-filtered plane wave packets : visualising the F + HD ‘ridge’ mechanism”, *J. Phys. Chem. A*, 2003.
- [15] N. Balucani, L. Cartechini, G. Capozza, E. Segoloni, P. Casavecchia, G. G. Volpi, F. J. Aoiz, L. Banabares, P. Honvault, and J. M. Launay, “Quantum effects in the differential cross sections for the insertion reaction $\text{N}(2\text{D}) + \text{H}_2$ ”, *Phys. Rev. Lett.*, **89** : 013201, 2002.
- [16] S. Y. Lin, L. Banabares, and H. Guo, “Differential and integral cross sections for the $\text{N}(2\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$ reaction from exact quantum and quasi-classical trajectory studies.”, *J. Phys. Chem. A*, **111** : 2376, 2007.
- [17] F. J. Aoiz, L. Banabares, J. F. Castillo, M. Brouard, W. Denzer, C. Vallance, P. Honvault, J. M. Launay, A. J. Dobbyn, and P. Knowles, “Insertion and abstraction pathways in the reaction $\text{O}(^1\text{D}_2) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ ”, *Phys. Rev. Lett.*, **86** : 1729, 2001.
- [18] E. M. Goldfield and A. J. H. M. Meijer, “Time-dependent quantum mechanical calculations on $\text{H} + \text{O}_2$ for total angular momentum $J > 0$. III. total cross sections”, *J. Chem. Phys.*, **113** : 11055, 2000.
- [19] P. Honvault, S. Y. Lin, D. Xie, and H. Guo, “Differential and integral cross sections for the $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{O}$ combustion reaction”, *J. Phys. Chem. A*, **111** : 5349, 2007.
- [20] A. Loettgers, A. Untch, H.-M. Keller, R. Schinke, H.-J. Werner, C. Bauer, and P. Rosmus, “Ab initio study of the photodissociation of HCO in the first absorption band : 3d wave packet calculations including $X^2A_1 - \tilde{A}^2A$ the renner-teller coupling”, *J. Chem. Phys.*, **106** : 3186, 1997.
- [21] R. v. Harrevelt, M. C. v. Hemert, and G. c. Schatz, “A comparative classical-quantum study of the photodissociation of water in the $\tilde{b}$ band”, *J. Phys. Chem.*, **105** : 11480, 2001.
- [22] M. N. Daud, G. G. Balint-Kurti, and A. Brown, “Ab initio potential energy surfaces, total absorption cross sections, and product quantum state distributions for the low-lying electronic states of N_2O ”, *J. Chem. Phys.*, **122** : 054305, 2005.
- [23] Claude Leforestier, Frédéric LeQuéré, Koichi Yamashita, and Keiji Morokuma, “Theoretical study of the ultraviolet photodissociation of ozone. comparison with experiments”, *J. Chem. Phys.*, **101** (5) : 3806–3818, 1994.
- [24] S. Yu. Grebenshchikov, R. Schinke, Z. W. Qu, and H. Zhu, “Absorption spectrum and assignment of the chappuis band of ozone”, *J. Chem. Phys.*, **124** : 204313, 2006.
- [25] Z. W. Qu, H. Zhu, S. Yu. Grebenshchikov, and R. Schinke, “The photodissociation of ozone in the hartley band : A theoretical analysis”, *J. Chem. Phys.*, **123** : 074305, 2005.
- [26] O. Roncero, J.A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, “Photofragmentation of the $\text{Ne}\cdots\text{ICl}$ complex : A three-dimensional quantum mechanical study”, *J. Chem. Phys.*, **92** : 3348, 1990.

- [27] T. Schröder, R. Schinke, M. Mandziuk, and Z. Bačić, “Resonances in the UV photodissociation of the Ar...HCl van der Waals complex ? an exact quantum 3D wave packet study”, *Chem. Phys. Lett.*, **235** : 316, 1995.
- [28] J. C. Juanes-Marcos and A. García-Vela, “Photodissociation of Ar-HCl : An energy-resolved study of the dynamics of total fragmentation into H + Ar + Cl”, *J. Chem. Phys.*, **112** : 4983, 2000.
- [29] M. Monnerville and B. Pouilly, “First quantum investigation of the photodissociation of the Ar-HBr complex : three-dimensional time-dependent approach”, *Chem. Phys. Lett.*, **294** : 473, 1998.
- [30] B. Lepetit and D. Lemoine, “State-to-state ArHBr photodissociation quantum dynamics”, *J. Chem. Phys.*, **117** : 8676, 2002.
- [31] J. Trin, M. Monnerville, B. Pouilly, and H. D. Meyer, “Photodissociation of the ArHBr complex investigated with the multiconfiguration time-dependent hartree approach”, *J. Chem. Phys.*, **118** : 600, 2003.
- [32] R. Prosmiti and A. García-Vela, “Wave packet study of the Ar-HBr photolysis : Stereodynamical effects”, *J. Chem. Phys.*, **118** : 8268, 2003.
- [33] C. Meier and U. Manthe, “Full-dimensional quantum study of the vibrational predissociation of the I₂Ne₂ cluster”, *J. Chem. Phys.*, **115** : 5477, 2001.
- [34] S. Iópez Iópez and A. García-Vela, “Photodissociation dynamics of the Kr-HBr cluster : The effect of the rare gas atom substitution”, *J. Chem. Phys.*, **120** : 660, 2003.
- [35] S. Iópez Iópez, R. Prosmiti, and A. García-Vela, “Quantum treatment of the Ar-HI photodissociation dynamics”, *J. Chem. Phys.*, **121** : 1802, 2004.
- [36] O. Roncero and S.K. Gray, “Quantum dynamics of ArI₂ vibrational predissociation including low total angular momenta : The role of intramolecular vibrational energy redistribution”, *J. Chem. Phys.*, **104** : 4999, 1996.
- [37] A. Buchachenko, N. Halberstadt, B. Lepetit, and O. Roncero, “Ar...I₂ : A model system of complex dynamics”, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **22** : 153, 2003.
- [38] B. Lepetit, O. Roncero, and A. A. Buchachenko, “Electronic and vibrational predissociation in ArI₂ photodissociation dynamics”, *J. Chem. Phys.*, **116** : 8367, 2002.
- [39] O. Roncero, N. Halberstadt, and J.A. Beswick, “A three-dimensional wave packet study of Ar...I₂(B) → Ar + I + I electronic predissociation”, *J. Chem. Phys.*, **104** : 7554, 1996.
- [40] A. García-Vela, “A full-dimensional quantum dynamical approach to the vibrational predissociation of Cl₂-He₂”, *J. Chem. Phys.*, **122** : 014312, 2005.
- [41] A. García-Vela and K. C. Janda, “Quantum dynamics of Ne-Br₂ vibrational predissociation : The role of continuum resonances as doorway states”, *J. Chem. Phys.*, **124** : 034305, 2006.
- [42] O. Roncero, G. Delgado-Barrio J. Campos-Martínez, M. I. Hernández, P. Villarreal, and J. Rubayo-Soneira, “Photodissociation of NeBr₂(B) below and above the dissociation limit of Br₂(B)”, *J. Chem. Phys.*, **115** : 2566, 2001.

- [43] B. Pouilly, M. Monnerville, F. Gatti, and H. D. Meyer, "Wave packet study of the UV photo-dissociation of the Ar_2HBr complex", *J. Chem. Phys.*, **122** : 184313, 2005.
- [44] C. Crespos, H.-D. Meyer, R. C. Mowrey, and G. J. Kroes, "Multiconfiguration time-dependent hartree method applied to molecular dissociation on surfaces : $\text{H}_2+\text{Pt}(111)$ ", *J. Chem. Phys.*, **124** : 074706, 2006.
- [45] S. Nave, D. Lemoine, M. F. Somers, S. M. Kingma, and G.-J. Kroes, "Six-dimensional quantum dynamics of $(v = 0, j = 0)\text{D}_2$ and of $(v = 1, j = 0)\text{H}_2$ scattering from $\text{Cu}(111)$ ", *J. Chem. Phys.*, **122** : 214709, 2005.
- [46] X. Sha, B. Jackson, D. Lemoine, and Bruno Lepetit, "Quantum studies of H atom trapping on a graphite surface", *J. Chem. Phys.*, **122** : 014709, 2005.
- [47] P. Nieto, E. Pijper, D. Barredo, G. Laurent, R. A. Olsen, E.-J. Baerends, G.-J. Kroes, and D. Farías, "Reactive and nonreactive scattering of H_2 from a metal surface is electronically adiabatic", *Sciences*, **312** : 5770, 2006.
- [48] G.-J. Kroes, E. Pijper, and A. Salin, "Dissociative chemisorption of H_2 on the $\text{cu}(110)$ surface : A quantum and quasiclassical dynamical study", *J. Chem. Phys.*, **127** : 164722, 2007.
- [49] C. Meier and J. A. Beswick, "Femtosecond pump-probe spectroscopy of I_2 in a dense rare gas environment : A mixed quantum classical study of vibrational decoherence", *J. Chem. Phys.*, **121** : 4550, 2004.
- [50] A. García-Vela, R. B. Gerber, and J. J. Valentini, "Effects of solvation by a single atom on photodissociation : Classical and quantum/classical studies of HCl photolysis in $\text{Ar}...\text{HCl}$ ", *J. Chem. Phys.*, **97** : 3297, 1992.
- [51] A. García-Vela and R.B. Gerber, "Hybrid quantum/semiclassical wave packet method for molecular dynamics : Application to photolysis of $\text{Ar}...\text{HCl}$ ", *J. Chem. Phys.*, **98** : 427, 1993.
- [52] P. Slavíček, P. Žďánská, P. Jungwirth, R. Baumfalk, and U. Buck, "Size effects on photodissociation and caging of hydrogen bromide inside or on the surface of large inert clusters : From one to three icosahedral argon layers", *J. Phys. Chem. A*, **104** : 7793, 2000.
- [53] P. Žďánská, P. Slavíček, and P. Jungwirth, " HCl photodissociation on argon clusters : Effects of sequential solvation and librational preexcitation", *J. Chem. Phys.*, **112** : 10761, 2000.
- [54] P. Žďánská, B. Schmidt, and P. Jungwirth, "Photolysis of hydrogen chloride embedded in the first argon solvation shell : Rotational control and quantum dynamics of photofragments", *J. Chem. Phys.*, **110** : 6246, 1999.
- [55] S. Fernandez-Alberti, J. Echave, V. Engel, N. Halberstadt, and J. A. Beswick, "Hybrid quantum/classical study of ICN in an Ar matrix : Photofragmentation and cage exit", *J. Chem. Phys.*, **113** : 1027, 2000.
- [56] J. Helbing, M. Chergui, S. Fernandez-Alberti, J. Echave, N. Halberstadt, and J. A. Beswick, "Caging and excited state emission of ICN trapped in cryogenic matrices : experiment and theory", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** : 4131, 2000.

- [57] M. Hintenender, F. Rebentrost, R. Kosloff, and R. B. Gerber, "Mixed quantum/classical simulation of the photolysis of HCl on MgO(001)", *J. Chem. Phys.*, **105** : 11347, 1996.
- [58] L. Wang and D. C. Clary, "Time-dependent wave-packet studies on the sticking of HCl to an ice surface", *J. Chem. Phys.*, **104** : 5663, 1996.
- [59] L. Bonnet and J.-C. Rayez, "Some key factors of energy distributions in the products of complex-forming elementary reactions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** : 2383, 1999.
- [60] P. Larrégaray, L. Bonnet, and J.-C. Rayez, "Validity of phase space theory for atom–diatom insertion reactions", *J. Phys. Chem. A*, **110** : 1552, 2006.
- [61] L. Bonnet and J.-C. Rayez, "On the key factors of angular correlations in complex-forming elementary reactions", *Eur. Phys. J. D*, **38** : 65, 2006.
- [62] L. Bonnet, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, and T. Gonzalez-Lezana, "Parity conservation and polarization of differential cross sections in complex-forming chemical reactions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** : 3951, 2006.
- [63] P. Larrégaray L. Bonnet and J.-C. Rayez, "On the theory of complex–forming chemical reactions : effect of parity conservation on the polarization of differential cross section", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** : 3228, 2007.
- [64] P. Larrégaray, L. Bonnet, and J.-C. Rayez, "Mean potential phase space theory of chemical reactions", *J. Chem. Phys.*, **127** : 084308, 2007.
- [65] H. Tal-Ezer and R. Kosloff, "An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent schrödinger equation", *J. Chem. Phys.*, **81** : 3967, 1984.
- [66] R. Kosloff, "Time–dependent quantum–mechanical methods for molecular dynamics", *J. Phys. Chem.*, **92** : 2087, 1988.
- [67] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff, "A comparison of different propagation schemes for the time dependent schrödinger equation", *J. Comput. Phys.*, **94** : 59, 1991.
- [68] D. Neuhauser and M. Baer, "The application of wave packets to reactive atom diatom systems : A new approach", *J. Chem. Phys.*, **91** : 4651, 1989.
- [69] D. Neuhauser, "Time-dependent scattering in the presence of narrow resonance : Avoiding long propagation time", *J. Chem. Phys.*, **95** : 4927, 1991.
- [70] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. C. Cederbaum, "The multi–configuration time–dependent hartree approach", *Chem. Phys. Lett.*, **165** : 73, 1990.
- [71] U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. C. Cederbaum, "Wave–packet dynamics within the multiconfiguration hartree framework : General aspects and application to NOCl", *J. Chem. Phys.*, **97** : 3199, 1992.
- [72] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer, "The multiconfiguration time–dependent hartree method : A highly efficient algorithm for propagating wavepackets", *Phys. Rep.*, **324** : 1, 2000.

- [73] J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light, "Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory", *Chem. Phys. Lett.*, **89** : 483, 1982.
- [74] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, "Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics", *J. Chem. Phys.*, **82** : 1400, 1985.
- [75] C. Cerjan, *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation* (Kluwer, Dordrecht, 1993).
- [76] J. C. Light, "Discrete variable representations and their utilization", *Adv. Chem. Phys.*, **114** : 263, 2000.
- [77] D. Neuhauser, "Circumventing the heisenberg principle : A rigorous demonstration of filter-diagonalization on a LiCN model", *J. Chem. Phys.*, **100** : 5076, 1994.
- [78] D. Neuhauser, "Bound state eigenfunctions from wave packets : Time $\rightarrow$ energy resolution", *J. Chem. Phys.*, **93** : 2611, 1990.
- [79] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, "A simple recursion polynomial expansion of the green's function with absorbing boundary conditions. application to the reactive scattering", *J. Chem. Phys.*, **103** : 2903, 1995.
- [80] T. P. Grozdanov, V. A. Mandelshtam, and H. S. Taylor, "Recursion polynomial expansion of the green's function with absorbing boundary conditions : Calculations of resonances of HCO by filter diagonalization", *J. Chem. Phys.*, **103** : 7990, 1995.
- [81] V. A. Mandelshtam, T. P. Grozdanov, and H. S. Taylor, "Bound states and resonances of the hydroperoxyl radical HO₂ : An accurate quantum mechanical calculation using filter diagonalization", *J. Chem. Phys.*, **103** : 10074, 1995.
- [82] G. Jolicard and E. J. Austin, "Optical potential stabilisation method for predicting resonance levels", *Chem. Phys. Lett.*, **121** : 106, 1985.
- [83] G. Jolicard and E. J. Austin, "Optical potential method of calculating resonance energies and widths", *Chem. Phys.*, **103** : 295, 1986.
- [84] G. Jolicard, C. Leforestier, and E. J. Austin, "Resonance states using the optical potential model. study of feshbach resonances and broad shape resonances", *J. Chem. Phys.*, **88** : 1026, 1988.
- [85] R. Kosloff and D. Kosloff, "Absorbing boundaries for wave propagation problems", *J. Comp. Phys.*, **63** : 363, 1986.
- [86] D. Neuhauser and M. Baer, "The time-dependent schrödinger equation : Application of absorbing boundary conditions", *J. Chem. Phys.*, **90** : 4351, 1989.
- [87] D. Neuhauser, M. Baer, and D.J. Kouri, "The application of optical potentials for reactive scattering : A case study", *J. Phys. Chem.*, **93** : 2499, 1990.
- [88] D. Neuhauser and M. Baer, "A new time-independent approach to the study of atom diatom reactive collisions : Theory and application", *J. Phys. Chem.*, **94** : 185, 1990.

- [89] T. Seideman and W. H. Miller, “Quantum mechanical reaction probabilities via a discrete variable representation-absorbing boundary condition green’s function”, *J. Chem. Phys.*, **97** : 2499, 1992.
- [90] W.-Ü L. Tchang-Brillet, P. S. Julienne, J.-M. Robbe, C. Letzelter, and F. Rostas, “A model of the $B^1\Sigma^+ - D^1\Sigma^+$ rydberg – valence predissociating interaction in the CO molecule”, *J. Chem. Phys.*, **96** : 6735, 1992.
- [91] J. Baker, W.-Ü L. Tchang-Brillet, and Paul S. Julienne, “First observation of the $v = 3$ level of the $B^1\Sigma^+$ rydberg state of CO”, *J. Chem. Phys.*, **102** : 3956, 1995.
- [92] J. C. Light and D. H. Zhang, “The quantum transition state wavepacket method”, *Faraday Discuss.*, **110** : 105, 1998.
- [93] C.J. Ashton, M.S. Child, and J.M. Hutson, “Rotational predissociation of the Ar...HCl van der Waals complex : Close-coupled scattering calculations”, *J. Chem. Phys.*, **78** : 4025, 1983.
- [94] J.M. Hutson and R.J. Le Roy, “Predissociation of HD...Ar van der Waals molecules by internal rotation”, *J. Chem. Phys.*, **78** : 4040, 1983.
- [95] N. Halberstadt, J.A. Beswick, and K.C. Janda, “Three–dimensional quantum mechanical study of Ne...Cl₂ vibrational predissociation”, *J. Chem. Phys.*, **87** : 3966, 1987.
- [96] J.A. Beswick, G. Delgado-Barrio, and J. Jortner, “Vibrational predissociation lifetimes of the van der Waals molecule HeI₂”, *J. Chem. Phys.*, **70** : 3895, 1979.
- [97] S. K. Gray and C. E. Wozny, “Fragmentation mechanisms from three-dimensional wave packet studies : Vibrational predissociation of NeCl₂, HeCl₂, NeICl and HeICl”, *J. Chem. Phys.*, **94** : 2817, 1991.
- [98] P. Villarreal, S. Miret-Artés, O. Roncero, G. Delgado-Barrio, J.A. Beswick, N. Halberstadt, and R.D. Coalson, “A wave packet golden rule treatment of vibrational predissociation”, *J. Chem. Phys.*, **94** : 4230, 1991.
- [99] D.H. Zhang and J.Z.H. Zhang, “An efficient time–dependent golden rule treatment for three-dimensional vibrational predissociation of helium diiodide”, *J. Phys. Chem.*, **96** : 1575, 1992.
- [100] D.H. Zhang, J.Z.H. Zhang, and Z. Bačić, “A time–dependent calculation for vibrational predissociation of H₂HF”, *J. Chem. Phys.*, **97** : 3149, 1992.
- [101] D. H. Zhang and J. C. Light, “The cumulative reaction probability for the H₂ + OH reaction”, *J. Chem. Phys.*, **106** : 551, 1996.
- [102] A.U. Hazi and H.S. Taylor, “Stabilization method of calculating resonance energies : Model problem”, *Phys. Rev. A*, **104** : 1109, 1970.
- [103] V.A. Mandelshtam, T.R. Ravuri, and H.S. Taylor, “Calculation of the density of resonance states using the stabilization method”, *Phys. Rev. A*, **70** : 1932 and references therein, 1993.
- [104] V.A. Mandelshtam, T.R. Ravuri, and H.S. Taylor, “ L^2 stabilization theory of dynamics : Dissociative photoabsorption”, *Phys. Rev. A*, **48** : 818, 1993.

- [105] V. A. Mandelshtam, H. S. Taylor, V. Ryaboy, and N. Moiseyev, “Stabilization theory for computing energies and widths of resonances”, *Phys. Rev. A*, **50** : 2764, 1994.
- [106] J. Aguilar and J. M. Combes, “A class of analytic perturbations for one-body schrödinger hamiltonians”, *Commun. Math. Phys.*, **22** : 265, 1971.
- [107] E. Balslev and J. M. Combes, “Spectral properties of many-body schrödinger operators with dilatation–analytic interactions”, *Commun. Math. Phys.*, **22** : 280, 1971.
- [108] N. Moiseyev, “Quantum theory of resonances : Calculating energies, widths and cross-sections by complex scaling”, *Physics Reports*, **302** : 211, 1998.
- [109] D. Wang and J. M. Bowman, “ L^2 calculations of resonances and final rotational distributions for $\text{HCO} \rightarrow \text{H}+\text{CO}$ ”, *J. Chem. Phys.*, **100** : 1021, 1994.
- [110] M. Monnerville and J.-M. Robbe, “Optical potential coupled to discrete variable representation for calculations of quasibound states : Application to the $\text{CO}(\text{B}^1\Sigma^+ - \text{D}^1\Sigma^+)$ predissociating interaction”, *J. Chem. Phys.*, **101** : 7580, 1994.
- [111] M. Monnerville and J.-M. Robbe, “Optical potential discrete variable representation method in the adiabatic representation : Application to the $\text{CO}(\text{B}^1\Sigma^+ - \text{D}^1\Sigma^+, J = 0)$ predissociation process”, *Eur. Phys. J. D*, **5** : 381, 1999.
- [112] Z. Bačić and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **85** : 4594, 1986.
- [113] Z. Bačić and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **87** : 4008, 1987.
- [114] M. Monnerville and J.-M. Robbe, “Optical potential discrete variable representation method applied to the three-dimensional calculations of NeICl predissociation resonances”, *Chem. Phys.*, **211** : 249, 1996.
- [115] V. Ryaboy, N. Moiseyev, V. A. Mandelshtam, and H. S. Taylor, “Resonance positions and widths by complex scaling and modified stabilization methods : van der Waals complex NeI-Cl ”, *J. Chem. Phys.*, **101** : 5677, 1994.
- [116] C. Lanczos, “An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators”, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **45** : 255, 1950.
- [117] T. Yamamoto, “Quantum statistical mechanical theory of the rate of exchange chemical reactions in the gas phase”, *J. Chem. Phys.*, **33** : 281, 1960.
- [118] W. H. Miller, “Quantum mechanical transition state theory and a new semiclassical model for reaction rate constants”, *J. Chem. Phys.*, **61** : 1823, 1974.
- [119] W. H. Miller, S. D. Schwartz, and J. W. Tromp, “Quantum mechanical rate constants for bimolecular reactions”, *J. Chem. Phys.*, **79** : 4889, 1983.
- [120] U. Manthe and W. H. Miller, “The cumulative reaction probability as eigenvalue problem”, *J. Chem. Phys.*, **99** : 3411, 1993.
- [121] U. Manthe, T. Seideman, and W. H. Miller, “Full–dimensional quantum mechanical calculation of the rate constant for the $\text{H}_2+\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}+\text{H}$ reaction”, *J. Chem. Phys.*, **99** : 10078, 1993.

- [122] B. Poirier, "Quantum reactive scattering for three-body systems via optimized preconditioning, as applied to the $\text{O} + \text{HCl}$ reaction", *J. Chem. Phys.*, **108** : 5216, 1998.
- [123] F. Matzkies and U. Manthe, "Accurate reaction rate calculations including internal and rotational motion : A statistical multi-configurational time-dependent hartree approach", *J. Chem. Phys.*, **110** : 88, 1999.
- [124] C. Leforestier and W. H. Miller, "Quantum mechanical calculation of the rate constant for the reaction $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ ", *J. Chem. Phys.*, **100** : 733, 1994.
- [125] A. Viel, C. Leforestier, and W. H. Miller, "Quantum mechanical calculation of the rate constant for the reaction $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ ", *J. Chem. Phys.*, **108** : 3489, 1998.
- [126] R. T. Pack, "Accurate three-dimensional quantum probabilities and collision lifetimes of the $\text{H} + \text{O}_2$ combustion reaction", *J. Chem. Phys.*, **102** : 5998, 1995.
- [127] F. Huarte-Larranaga and U. Manthe, "Full dimensional quantum calculations of the $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ reaction rate", *J. Chem. Phys.*, **113** : 5115, 2000.
- [128] F. Huarte-Larranaga and U. Manthe, "Accurate quantum dynamics of a combustion reaction : Thermal rate constants of $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{CH}_4(X^1A_1) \rightarrow \text{OH}(X^2\Pi) + \text{CH}_3(X^2A''_2) + \text{H}_2$ ", *J. Chem. Phys.*, **117** : 4635, 2002.
- [129] U. Manthe, "Reaction rates : Accurate quantum dynamical calculations for polyatomic systems", *J. Theo. Comput. Chem.*, **1** : 153, 2002.
- [130] F. Huarte-Larranaga and U. Manthe, "Quantum mechanical calculation of the $\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$ reaction rate : Full-dimensional accurate, centrifugal sudden, and j -shifting results", *J. Chem. Phys.*, **118** : 8261, 2003.
- [131] D. C. Clary, "Rates of chemical reactions dominated by long-range intermolecular forces", *Mol. Phys.*, **53** : 3, 1984.
- [132] D. C. Clary, "Rates of chemical reactions dominated by long-range intermolecular forces", *An. Rev. Phys. Chem.*, **41** : 61, 1990.
- [133] T. Stoecklin, C. E. Dateo, and D. C. Clary, "Rate constant calculations on fast diatom-diatom reactions", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87** : 1667, 1991.
- [134] T. Seideman and W. H. Miller, "Calculation of the cumulative reaction probability via a discrete variable representation with absorbing boundary conditions", *J. Chem. Phys.*, **96** : 4412, 1992.
- [135] F. Woittequand, M. Monnerville, and S. Briquez, "Iterative time independent calculation of the cumulative reaction probability within a basis adapted preconditioner", *Chem. Phys. Lett.*, **417** : 492, 2006.
- [136] F. Woittequand, *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille* (2004).
- [137] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran* (Cambridge university press, 1994).
- [138] Y. Saad and M. H. Schultz, "Gmres : A generalized residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems", *J. Sci. Stat. Comput.*, **7** : 856, 1986.

- [139] H. Du and J. P. Hessler, "Rate coefficient for the reaction $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$: Results at high temperatures, 2000 to 5300 K", *J. Chem. Phys.*, **96** : 1077, 1992.
- [140] V. Ebert, C. Schulz, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, and P. Monkhouse, "Laser diagnostics of combustion processes : From chemical dynamics to technical devices", *Isr. J. Chem.*, **39** : 1, 1999.
- [141] M. A. Bajeh, E. M. Goldfield, A. Hanf, C. Kappel, A. J. H. M. Meijer, H.-R. Volpp, and J. Wolfrum, "Dynamics of the $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ chain-branching reaction : Accurate quantum mechanical and experimental absolute reaction cross sections", *J. Phys. Chem. A*, **105** : 3359, 2001.
- [142] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales, J. Brandao, and A. J. C. Varandas, "Recalibration of a single-valued double many-body expansion potential energy surface for ground-state hydroperoxy and dynamics calculations for the oxygen atom + hydroxyl .fwdarw. oxygen + hydrogen atom reaction", *J. Phys. Chem.*, **94** : 8073, 1990.
- [143] A. J. C. Varandas, J. Brandao, and M. R. Pastrana, "Quasiclassical trajectory calculations of the thermal rate coefficients for the reactions $\text{H}(\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}(\text{D}) + \text{O}$ and $\text{O} + \text{OH}(\text{D}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}(\text{D})$ as a function of temperature", *J. Chem. Phys.*, **96** : 5137, 1992.
- [144] A. J. H. M. Meijer and E. M. Goldfield, "Time-dependent quantum mechanical calculations on $\text{H} + \text{O}_2$ for total angular momentum $j > 0$: Comparing different dynamical approximations", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** : 2811, 2001.
- [145] D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, "Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems and the application to anharmonic oscillators", *J. Chem. Phys.*, **43** : 1515, 1965.
- [146] V. Aquilanti and S. Cavalli, "Discrete analogs of hyperspherical harmonics and their use for the quantum mechanical three body problem", *Few-Body Probl. Phys. suppl.*, **6** : 573, 1992.
- [147] V. Aquilanti, S. Cavalli, C. Coletti, D. De Fazio, and G. Grossi, *New Methods in Quantum Theory* (Kluwer, Dordrecht, 1996), p 233.
- [148] V. Aquilanti, S. Cavalli, and D. De Fazio, "Hyperquantization algorithm. I. theory for triatomic systems", *J. Chem. Phys.*, **109**, 1998.
- [149] L. M. Delves, "Tertiary and general-order collisions (II)", *Nucl. Phys.*, **20** : 275, 1960.
- [150] F. T. Smith, "A symmetric representation for three-body problems. I. motion in a plane", *J. Math. Phys.*, **3** : 735, 1962.
- [151] R. C. Whitten and F. T. Smith, "Symmetric representation for three-body problems. II. motion in space", *J. Math. Phys.*, **9** : 1103, 1968.
- [152] V. Aquilanti, S. Cavalli, and G. Grossi, "Hyperspherical coordinates for molecular dynamics by the method of trees and the mapping of potential energy surfaces for triatomic systems", *J. Chem. Phys.*, **85** : 1362, 1986.
- [153] V. Aquilanti, S. Cavalli, G. Grossi, and R. W. Anderson, "Representation in hyperspherical and related coordinates of the potential-energy surface for triatomic reactions", *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **86** : 1681, 1990.

- [154] A. Kuppermann, *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions* (Marcel Dekker, New York, 1996), p 411.
- [155] J. M. Launay and M. Le Dourneuf, "Hyperspherical close-coupling calculation of integral cross sections for the reaction $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$ ", *Chem. Phys. Lett.*, **163** : 178, 1989.
- [156] B. Lepetit and J. M. Launay, "Quantum mechanical study of the reaction $\text{He}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^++\text{H}$ with hyperspherical coordinates", *J. Chem. Phys.*, **95** : 5159, 1991.
- [157] R. T. Pack and G. A. Parker, "Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. theory", *J. Chem. Phys.*, **87** : 3888, 1987.
- [158] R. T. Pack and G. A. Parker, "Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. III. small behavior and corrigenda", *J. Chem. Phys.*, **90** : 3511, 1989.
- [159] G. A. Parker and R. T. Pack, "Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. VI. analytic basis method for surface functions", *J. Chem. Phys.*, **98** : 6883, 1993.
- [160] F. T. Smith, "Generalized angular momentum in many-body collisions", *Phys.Rev.*, **120** : 1058, 1960.
- [161] S. Karlin and J. L. Mc Gregor, "The hahn polynomials, formulas, and an application", *Scripta Math*, **26** : 33, 1961.
- [162] A. F. Nikiforov, S. K. Suslov, and V. B. Uvarov, *Classical Orthogonal Polynomials of a discrete variable* (Springer Verlag, 1991), p 1400.
- [163] F. B. Brown, R. Steckler, D. W. Schwenke, and D. G. Truhlar, "An improved potential energy surface for $\text{F}+\text{H}_2 \rightarrow \text{HF}+\text{H}$ and $\text{H}+\text{HF} \rightarrow \text{HF}+\text{H}$ ", *J. Chem. Phys.*, **82** : 188, 1985.
- [164] R. Steckler, D. G. Truhlar, and B. C. Garrett, "Variational transition state theory calculations of the reaction rates of F with H_2 , D_2 , and HD and the intermolecular and intramolecular kinetic isotope effects", *J. Chem. Phys.*, **82** : 5499, 1985.
- [165] V. Aquilanti, S. Cavalli, D. De Fazio, A. Volpi, A. Aguilar, X. Giménez, and J. M. Lucas, "Hyperquantization algorithm. II. implementation for the $\text{F}+\text{H}_2$ reaction dynamics including open-shell and spin-orbit interactions", *J. Chem. Phys.*, **109** : 3805, 1998.
- [166] F. Dayou, *Thèse de l'Universite de P. et M. Curie Paris VI* (2002).
- [167] F. Dayou and A. Spielfiedel, "Ab initio calculation of the ground ($^1\text{A}'$) potential energy surface and theoretical rate constant for the $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$ reaction", *J. Chem. Phys.*, **119** : 4237, 2003.
- [168] S. D. Le Picard, A. Canosa, G. Pineau des Forêts, C. Rebrion-Rowe, and B. R. Rowe, "The $\text{Si}(^3\text{P}_J) + \text{O}_2$ reaction : A fast source of SiO at very low temperature ; cresu measurements and interstellar consequences", *Astron. Astrophys.*, **372** : 1064, 2001.
- [169] F. Dayou, W.-Ü. L. Tchang-Brillet, and M. Monnerville, "Quasi-classical trajectory study of $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$ reaction", *J. Chem. Phys.*, **123** : 084306, 2005.

- [170] J. C. Polany, "Some concepts in reaction dynamics", *Acc. Chem. Res.*, **5** : 181, 1972.
- [171] J. C. Polany, "Some concepts in reaction dynamics", *Sciences*, **236** : 680, 1987.
- [172] J. C. Rayez, P. Halvick, M. T. Rayez, and B. Duguay, "Three-atom indirect exchange reactions. I. 1D QCT study of the topological factors influencing the energetic distribution on the products", *Chem. Phys.*, **101** : 401, 1986.
- [173] P. Halvick, J. C. Rayez, M. T. Rayez, and B. Duguay, "Three-atom indirect exchange reactions. II. dynamical behaviours explained by a simple model", *Chem. Phys.*, **114** : 375, 1987.
- [174] M. Monnerville, *Thèse de l'Université de Bordeaux I* (1991).
- [175]
- [176] M. Monnerville, P. Halvick, and J.-C. Rayez, "Time-dependent calculation of the energy resolved state-to-state transition probabilities for three-atom exchange reactions", *Chem. Phys.*, **159** : 227, 1992.
- [177] M. Monnerville, P. Halvick, and J.-C. Rayez, "Collinear quantum wave packet study of exothermic A + BC reactions involving an intermediate complex of linear geometry. application to the C + NO reaction", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **159** : 227, 1993.
- [178] Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, and T. Ibuki, "Photodissociation of hydrogen chloride and hydrogen bromide", *J. Chem. Phys.*, **93**, 1990.
- [179] M. H. Alexander, B. Pouilly, and T. Duhoo, "Spin-orbit branching in the photofragmentation of HCl", *J. Chem. Phys.*, **99**, 1993.
- [180] T. Duhoo and B. Pouilly, "Analytical semiclassical calculation of photodissociation of the HCl molecule", *J. Chem. Phys.*, **103** : 182, 1995.
- [181] J. Zhang, M. Dulligan, and C. Wittig, "Photodissociation of HCl at 193.3 nm : Spin-orbit branching ration", *J. Chem. Phys.*, **107**, 1997.
- [182] H. M. Lambert, P. J. Dagdigian, and M. H. Alexander, "Spin-orbit branching ration in the photofragmentation of HCl at long wavelength", *J. Chem. Phys.*, **108**, 1998.
- [183] P. M. Regan, D. Ascenzi, A. Brown, G. G. Balint-Kurti, and A. J. Orr-Ewing, "Ultraviolet photodissociation of HCl in selected rovibrational states : Experiment and theory", *J. Chem. Phys.*, **112** : 10259, 2000.
- [184] A. Brown and G. G. Balint-Kurti, "Spin-orbit branching in the photodissociation of HF and DF. I. a time-dependent wave packet study for excitation from $v = 0$ ", *J. Chem. Phys.*, **113**, 2000.
- [185] A. Brown and G. G. Balint-Kurti, "Spin-orbit branching in the photodissociation of HF and DF. II. a time-dependent wave packet study of vibrationally mediate", *J. Chem. Phys.*, **113**, 2000.
- [186] A. G. Smolin, O. S. Vasyutinskii, G. G. Balint-Kurti, and A. Brown, "Measurement of br photofragment orientation and alignment from hbr photodissociation : Production of highly spin-polarized hydrogen atoms", *J. Phys. Chem. A*, **110** : 5371 et le référence incluses, 2006.

- [187] Z. Xu, B. Koplitz, and C. Wittig, "Determining reaction pathways and spin-orbit populations in the photodissociation of hydrogen bromide and hydrogen iodide using velocity-aligned doppler spectroscopy", *J. Phys. Chem.*, **92** : 5518, 1988.
- [188] A. García-Vela, R. B. Gerber, and J. J. Valentini, "Dynamics of molecular photodissociation in clusters : a study of Ar...HCl", *Chem. Phys. Lett.*, **186** : 223, 1991.
- [189] J. Segall, Y. Wen, R. Singer, C. Wittig, A. García-Vela, and R.B. Gerber, "Evidence for a cage effect in the uv photolysis of hbr in Ar-HBr. theoretical and experimental results", *Chem. Phys. Lett.*, **207** : 504, 1993.
- [190] R. Prosmiti and A. García-Vela, "Stereodynamics and control effects in the ultraviolet photolysis of ar-hbr", *J. Chem. Phys.*, **117** : 100, 2002.
- [191] T. Schröder, R. Schinke, Z. Bačić, C. Jaques, L. Valachovic, S. Ionov, Y. Wen, E. Böhmer, J. Segall, and C. Wittig, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89** : 504, 1993.
- [192] T. Schröder, R. Schinke, M. Mandziuk, and Z. Bačić, "Resonances in the UV photodissociation of the Ar...HCl van der Waals complex : How prominent are they", *J. Chem. Phys.*, **100** : 7239, 1994.
- [193] T. Schröder, R. Schinke, S. Liu, Z. Bačić, and J. W. Moskowitz, "Photodissociation of HF in Ar_nHF (*n* = 1-14,54) van der Waals clusters : Effects of the solvent cluster size on the solute fragmentation dynamics", *J. Chem. Phys.*, **103** : 9228, 1995.
- [194] M. Y. Niv, A. I. Krylov, and R. B. Gerber, "Photodissociation, electronic relaxation and recombination of HCl in Ar_n(HCl) clusters : Nonadiabatic molecular dynamics simulations", *Faraday Discuss.*, **108** : 243, 1997.
- [195] M. Y. Niv, A. I. Krylov, R. B. Gerber, and U. Buck, "Photodissociation of HCl adsorbed on the surface of an Ar₁₂ cluster : Nonadiabatic molecular dynamics simulations", *J. Chem. Phys.*, **110** : 11047, 1999.
- [196] R. Baumfalk, N. H. Nahler, U. Buck, M. Y. Niv, and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.*, **113** : 329, 2000.
- [197] R. Baumfalk, N. H. Nahler, and U. Buck, "Photodissociation and caging of HBr and HI molecules on the surface of large rare gas clusters", *Faraday Discuss.*, **118** : 247, 2001.
- [198] M. Hintenender, F. Rebentrost, R. B. Gerber, and R. Kosloff, "Molecular dynamics simulation of the photodissociation of adsorbed HCl on a MgO(001) surface", *J. Chem. Phys.*, **102** : 578, 1995.
- [199] S. Woittequand, C. Toubin, B. Pouilly, M. Monnerville, S. Briquez, and H.-D. Meyer, "Photodissociation of a HCl molecule adsorbed on ice", *Chem. Phys. Lett.*, **406** : 202, 2005.
- [200] S. Woittequand, S. Briquez, M. Monnerville, B. Pouilly, C. Toubin, and S. Picaud, "Photodissociation of a HCl molecule adsorbed on ice at T = 210 K", *Surf. Sci.*, **601** : 3034, 2007.
- [201] S. Woittequand, D. Duflot, M. Monnerville, B. Pouilly, C. Toubin, S. Briquez, and H.-D. Meyer, "Classical and quantum studies of the photodissociation of a HX (X=Cl,F) molecule adsorbed on ice", *J. Chem. Phys.*, **127** : 164717, 2007.

- [202] D. E. Manolopoulos and M. H. Alexander, "Quantum flux redistribution during molecular photodissociation", *J. Chem. Phys.*, **97**, 1992.
- [203] M. H. Alexander, C. Rist, and D. E. Manolopoulos, "The study of flux redistribution during molecular photodissociation : Adiabatic and diabatic analyses and application to the dissociation of CH_3I ", *J. Chem. Phys.*, **97**, 1992.
- [204] T. Kinugawa and T. Arikawa, "Three-dimensional velocity analysis combining ion imaging with doppler spectroscopy : Application to photodissociation of HBr at 243 nm", *J. Chem. Phys.*, **96**, 1992.
- [205] R. Baumfalk, U. Buck, C. Frischkorn, N. H. Nahler, and L. Hüwel, "Photodissociation of HBr molecules and clusters : Anisotropy parameters, branching ratios, and kinetic energy distributions", *J. Chem. Phys.*, **111** : 2595, 1999.
- [206] A. García-Vela, R. B. Gerber, D. G. Imre, and J. J. Valentini, "Resonances in the photolysis of HCl in $\text{Ar}-\text{CHI}$: Imaging of a resonance wave function in the photofragment angular distribution", *Phys. Rev. Lett.*, **71** (6) : 931, 1993.
- [207] A. García-Vela, R. B. Gerber, D. G. Imre, and J. J. Valentini, "Quantum resonances and interference effects in the uv photodissociation of $\text{Ar} \dots \text{HCl}$ ", *Chem. Phys. Lett.*, **202** (6) : 473, 1993.
- [208] A. Jäckle and 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** : 6778, 1996.
- [209] Z. Kisiel, B. A. Pietrewicz, and L. Pszczółkowski, "The observation and characterization by rotational spectroscopy of the weakly bound trimer Ar_2HBr ", *J. Chem. Phys.*, **117** : 8248, 2002.
- [210] M.J. Molina, T.L. Tso, L.T. Molina, and F.C.Y. Wang, "Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice : release of active chlorine", *Science*, **238** : 1253, 1987.
- [211] J. P. D. Abbatt, "Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces : Adsorption and reaction", *Chem. Rev.*, **103** : 4783, 2003.
- [212] R. Bianco and J. T. Hynes, "Heterogeneous reactions important in atmospheric ozone depletion : A theoretical perspective", *Acc. Chem. Res.*, **32** : 159, 2006.
- [213] C. Girardet and C. Toubin, "Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice : a theoretical survey", *Surf. Sci. Rep.*, **44** : 159, 2001.
- [214] V. Buch, J. Sadlej, N. A. Uras, and J. P. Devlin, "Solvation and ionization stages of hcl on ice nanocrystals", *JPCA*, **106** : 9374, 2002.
- [215] P. Parent and C. Laffon, "Adsorption of hcl on the water ice surface studied by x-ray absorption spectrum", *JPCB*, **109** : 1547, 2005.
- [216] V. Poteriyá, M. Farnik, P. Slavicek, U. Buck, and V. Kresin, "Photodissociation of hydrogen halide molecules on free ice nanoparticles", *JCP*, **126** : 071101, 2007.

- [217] A. Yabushita, D. Kanda, N. Kawanaka, and M. Kawasaki, “Vacuum ultraviolet photodissociation and surface morphology change of water ice films dosed with hydrogen chloride”, *JCP*, **127** : 154721, 2007.
- [218] S. Woittequand, *Thèse de l’Universite des Sciences et Technologies de Lille* (2006).
- [219] R. Blümel and U. Smilansky, “Classical irregular scattering and its quantum-mechanical implications”, *Phys. Rev. Lett.*, **477** : 480, 1988.
- [220] R. Blumel, B. Dietz, C. Jung, and U. Smilansky, “On the transition to chaotic scattering”, *J. Phys. A*, **25** : 1483, 1992.
- [221] P. Honvault and J. M. Launay, “Quantum chaos in atom-diatom reactive collisions”, *Chem. Phys. Lett.*, **329** : 233, 2000.
- [222] E. J. Rackham, F. Huarte-Larranaga, and D. E. Manolopoulos, “Coupled-channel statistical theory of the $N(2D) + H_2$ and $O(1D)+H_2$ insertion reactions”, *Chem. Phys. Lett.*, **343** : 356, 2001.
- [223] E. J. Rackham, T. Gonzalez-Lezana, and D. E. Manolopoulos, “A rigorous test of the statistical model for atom-diatom insertion reactions”, *Chem. Phys. Lett.*, **119** : 12895, 2003.

ANNEXE 1

CURRICULUM VITAE

Identification

Nom patronymique : MONNERVILLE

Prénom : Maurice

Grade : Maître de conférences classe normale.

Établissement : Université des Sciences et Technologies de Lille : Laboratoire PhLAM UMR CNRS 8523.

Déroulement de carrière

1987 : DEA de Physique de l'Université de Bordeaux I.

1991 : Doctorat de l'Université de Bordeaux I sous la direction de Jean-Claude Rayez.

Prix Aquitain de thèse de la société Française de chimie.

1992 : Stage post-doctoral au Dipartimento di chimica de l'Université de Pérouse, dirigé par le Professeur Vincenzo AQUILANTI.

1993 : ATER à Université des Sciences et Technologies de Lille laboratoire LDMP.

1993 : Maître de Conférence à Université des Sciences et Technologies de Lille laboratoire LDMP.

Thèmes de recherche développés

1. Spectroscopie moléculaire théorique : Calcul d'états liés et d'états quasi-liés (résonances quantiques)

- Détermination d'états quasi-liés : résonances quantiques : Application à la prédissociation des molécules CO, NeICl.
- Etats rovibrationnels de molécules : Application à la molécule HO_2^+ .
 - Élaboration de trois programmes informatiques permettant de calculer les résonances quantiques ainsi que les états liés.

2. Étude théorique de la dynamique des collisions réactives à trois atomes

- L'algorithme d'hyperquantisation : Utilisation des analogues discrets des harmoniques hypersphériques dans la description des collisions réactives à trois corps.
- Étude de l'influence de la topologie de la surface d'énergie potentielle sur la dynamique des collisions réactives indirectes à trois corps du type $\text{A} + \text{BC} \mapsto \text{ABC} \mapsto \text{AB} + \text{C}$.
- Contribution à la détermination théorique de la probabilité de réaction cumulée dans le cadre du calcul de la constante de vitesse d'une collision réactive.
- Étude de la collision réactive $\text{Si} + \text{O}_2 \mapsto \text{SiO} + \text{O}$.
 - Élaboration de trois programmes informatiques permettant de simuler la dynamique quantique des processus étudiés.

3. Étude théorique de la dynamique des processus de photodissociation de molécules isolées en phase gazeuse ou en présence d'un environnement

- Etude de la photodissociation des molécules isolées HBr et SiO.
- Étude de la photodissociation des molécules ArHBr et Ar_2HBr .
- Études quantique et classique du processus de photodissociation des molécules HCl et HF absorbées à la surface de la glace.
 - Élaboration de cinq programmes informatiques permettant de simuler la dynamique quantique des processus étudiés.

4. Modélisation théorique de la photodésorption de molécules sur des surfaces de métal

- Application à CO sur une surface de cuivre.
 - Élaboration d'un programme informatique permettant de simuler la dynamique quantique dépendante du temps.

Collaborations

- Georges Raseev et Donia Bejan du laboratoire PPM d'Orsay.
- Philippe Halvick, Laurent Bonnet du LPCM de Bordeaux
- Fabrice Dayou, W. -Ü Lidia. Tchang-Brillet, Nicole Feautrier du LERMA de l'Observatoire de Meudon.
- Hans-Deiter Meyer du theoretical Chemistry Group Heidelberg (Allemagne)
- Fabien Gatti du LSDSMS de Montpellier.

Expertise scientifique

- Expertise d'un projet scientifique, proposé par le conseil scientifique du Centre Franco-Indien pour la Promotion de la Recherche Avancée (CERFIPRA), concernant le traitement quantique des collisions réactives .

Encadrements

1. Formation pendant plusieurs semaines de deux étudiants aux méthodes quantiques dépendantes du temps : Donia Bejan (PPM en 1997) et Fabrice Dayou (LERMA en 2000 et 2002).
2. Deux co-encadrements de DEA : Nicolas Chabert en 1997 et Jérôme Trin en 1998.
3. Une direction de thèse, 1994 -1997, Taux d'encadrement 100% : Gérald Péoux, soutenue en juillet 1997.
4. Une direction de DEA, 1999-2000, Taux d'encadrement 100% : Fabrice Woittequand en 1999.
5. Une direction de thèse : 2000-2004 Taux d'encadrement 70% : Fabrice Woittequand, soutenue en novembre 2004.
6. Un co-encadrement de thèse 2003-2007, Taux d'encadrement 30% : Sylvain Woittequand, soutenue en mars 2007.
7. **Prime d'Encadrement Doctorale et de Recherche (PEDR), obtenue en 1998 et renouvelée en 2002.**

Membre de Jury de thèse.

1. Gérald Péoux en 1997 à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
2. Jérôme Trin en 2001 à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
3. Fabrice Dayou soutenue en 2002 à l'Observatoire de Paris Meudon.
4. Liza Mouret soutenue en 2002 à l'Université de Rennes I , en tant que rapporteur nommé par le conseil scientifique de l'Université de Renne I.
5. Fabrice Woittequand en 2004 à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Activités d'enseignement

1. TD et TP en L1 et L2 : Physique générale, à l'Université du Littoral, ainsi qu'à l'UST de Lille.
2. CTD et TP en L1 : Informatique (Excel, VBA, Pascal).
3. TD et TP en L2 : Informatique (Maple).
4. TD et TP en L3 de Physique fondamentale et Physique-Chimie : Thermodynamique.
5. TD en L3 Physique fondamentale : Mécanique Quantique, Physique Statistique.
6. TP en L3 Maîtrise des Sciences et Techniques (Mesures et Contrôles) : Statistiques, Analyse de données, Informatique.
7. Suivis de Stages en entreprise d'étudiants en Maîtrise des Sciences et Techniques (Mesures et Contrôles) .
8. Présentations d'expériences de Physique dans les collèges et les Lycées de la région : Physique Itinérante.
9. Encadrement de projets de simulation numérique en L3 et M1 de la Licence de Physique fondamentale.

Responsabilités Administratives et collectives

1. Membre élu du Conseil d'administration de l'UFR de Physique de l'UST de Lille (1994-2002).
2. Membre élu titulaire de la Commission de Spécialistes (28,30,37) de l'UST de Lille jusqu'en 2004.
3. Membre nommé des Commissions de Spécialistes des Universités d'Artois et de Rennes I.
4. Directeur des études du parcours "Sciences Physique Informatique" , devenu "Physique Instrumentale ", de la Licence Sciences et Technologies de l'Université de Lille I depuis 2004.
5. Responsable depuis 6 ans de l'organisation des TP de Thermodynamique au S5 de la Licence Sciences et Technologies de l'Université de Lille I pour les trois parcours Physique fondamentale, Physique Chimie et Physique Instrumentale.
6. Responsable pendant 8 ans des TP de statistique en 1er année de la Maîtrise des sciences et technique spécialité Mesure et Contrôle de l'UST de Lille.
7. Participation à la commission de sélection des dossiers d'inscription en DEA de physique : LASERS MOlécules et RAYonnement Atmosphérique (LAMORA) 1995-1997.

Publications

- 20 publications dans des revues à comités de lecture.

- 1 acte de congrès paru dans : ." NATO ARW Proceedings on "Numerical Grid Methods and Their Applications to Schrödinger's Equation."

Communications

- 18 communications orales dans des congrès nationaux et internationaux.
- 43 communications écrites dans des congrès nationaux et internationaux.
- 3 séminaires dans des laboratoires français.

Publications écrites

[P1] M. MONNERVILLE and J.-M. ROBBE

"Optical potential coupled to discrete variable representation for calculations of quasibound states : Application to the $CO(B^1 \Sigma^+ - D^1 \Sigma^+)$ predissociating interaction".

J. Chem. Phys., **101**, 7580-7591, (1994)

[P2] M. MONNERVILLE, and J. M. ROBBE

"Optical potential discrete variable representation method in the adiabatic representation".

Eur. Phys. J. D, **5**, 381-387, (1999)

[P3] M. MONNERVILLE and J.-M. ROBBE

"Optical potential discrete variable representation method applied to the three-dimensional calculation of NeICl predissociation resonances".

Chem. Phys., **211**, 249-264, (1996)

[P4] J. M. ROBBE, M. MONNERVILLE, G. CHAMBAUD, P. ROSMUS, and P. J. KNOWLES

"Theoretical spectroscopic data of the H ion".

Chem. Phys., **252**, 9-16, (2000)

[P5] F. WOITTEQUAND, M. MONNERVILLE and S. BRIQUEZ

"Iterative time independent calculation of the cumulative reaction probability within a basis adapted preconditioner".

Chem. Phys. Letters, **417**, 492-497, (2006)

[P6] V. AQUILANTI, S. CAVALLI, M. MONNERVILLE

"The Hyperquantization Algorithm : The Use of Discrete Analogs of Hyperspherical Harmonics for Reactive Scattering".

In NATO ARW Proceedings on "Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation.", p 25-48, edited by C. Cerjan (Kluve Academic, The Netherlands, 1993)

[P7] F. DAYOU, L. TCHANG-BRILLET and M. MONNERVILLE

"Quasi-Classical Trajectory study of Si+O₂ ? SiO+O reaction".

J. Chem. Phys., **123**, 84306 (2005)

[P8] M. MONNERVILLE, B. DUGUAY and J.-C. RAYEZ

"Quantum time-dependent methods usable in reaction dynamics : Application to the reaction C + NO".

J. Chim. Phys., **87**, 843-874, (1990)

[P9] M. MONNERVILLE, P. HALVICK and J.-C. RAYEZ

"Time-dependent calculation of the energy resolved state-to-state transition probabilities for three-atom exchange reactions".

Chem. Phys., **159**, 227-234, (1992)

[P10] M. MONNERVILLE, P. HALVICK and J.-C. RAYEZ

"Collinear quantum wave packet study of exothermic A + BC reactions involving an intermediate complex of linear geometry : Application to the C + NO reaction".

J. Chem. Soc. Faraday Trans., **89**, 1579-1585, (1993)

[P11] M. MONNERVILLE, G. PÉOUX, S BRIQUEZ, and P. HALVICK

"Three-dimensional time-dependent study of an indirect reaction involving three different Heavy atoms and a very deep well : Application to the $C + NO \mapsto CNO \longrightarrow CN + O$ exchange reaction".

Chem. Phys. Letters, **322**, 157-165, (2000)

[P12] G. PÉOUX, M. MONNERVILLE and J.P. FLAMENT

"Exact analytical polynomial formulation of the exponential of fully 3 x3 matrices".

J. Phys. B : At. Mol. OPt. Phys., **29**, 6031-6047 (1996).

[P13] G. PÉOUX, M. MONNERVILLE, T. DUHOO and B. POUILLY

"Spin-orbit branching in the photodissociation of HBr : time-independent, time-dependent and semiclassical calculations".

J. Chem. Phys., **107**, 70-82, (1997)

[P14] B. POUILLY, and M. MONNERVILLE

"New investigation of photodissociation of the HBr molecule : Total cross section, assymetry parameter, and vibrational dependence ".

Chem. Phys., **238**, 437-444, (1998)

[P15] M. MONNERVILLE, and B. POUILLY

"First quantum investigation of the photodissociation of the Ar-HBr complex : Three-dimensional time-dependent approach".

Chem. Phys. Letter, **294**, 473-479, (1998)

[P16] J. TRIN, M. MONNERVILLE, B. POUILLY and H. D. MEYER

"Photodissociation of the ArHBr complex investigated with the multiconfiguration time-dependent Hartree approach".

J. Chem. Phys., **118**, 600-610, (2003)

[P17] B. POUILLY, M. MONNERVILLE, F. GATTI and H. D. MEYER

"Wave packet study of the UV photodissociation of the Ar₂HBr complex ".

J. Chem. Phys., **118**, 184313, (2005)

[P18] S. WOITTEQUAND, C. TOUBIN, B. POUILLY, M. MONNERVILLE, S. BRIQUEZ and H. D. MEYER

"Photodissociation of a HCl molecule adsorbed on ice ".

Chem. Phys. Letter, **406**, 202-209, (2005)

[P19] S. WOITTEQUAND , C. TOUBIN, B. POUILLY, M. MONNERVILLE, S. BRIQUEZ and S. PICAUD

"Photodissociation of a HCl molecule adsorbed on ice at T = 210 K".

Surface Science, **601**, 3034-3041, (2007)

[P20] S. WOITTEQUAND, D. DUFLOT, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, C. TOUBIN, S. BRIQUEZ and H.-D. Meyer

"Classical and quantum studies of the photodissociation of a HX (X=Cl,F) molecule adsorbed on ice"

J. Chem. Phys., **127**, 164717-164728, (2007)

[P21] D. BEJAN, G. RASEEV and M. MONNERVILLE

"Desorption induced by hot electrons : wave packet calculation of CO on Cu surfaces"

Surface Scienc, **470**, 293-310, (2001)

communications orales

M. MONNERVILLE

"Discrete Analogs of Hyperspherical Harmonics for the Quantum Description of Molecular Collisions".

European Meeting on " Photon, Beams and Chemical Dynamics"

Orsay, (France)), 08 - 10 Juillet 1992

M. MONNERVILLE

"Discrete Analogs of Hyperspherical Harmonics for the Quantum Description of Molecular Collisions".

NATO Workshop on "Grid Methods in Atomic and Molecular Quantum Calculations"

Corte, (France), 27 septembre - 03 Octobre 1992

M. MONNERVILLE

"Méthodes de Grille Appliquées aux Calculs de Spectroscopie et de Dynamique Moléculaire".

2^{me} Journées Nationales des Jeunes Physico-Chimistes"

Bordeaux (France), 18 - 19 Juillet 1994

M. MONNERVILLE

"Études de Prédissociations Vibrationnelles dans les Molécules Diatomiques à l'aide d'une Approche Couplant un Potentiel Optique et la DVR".

Journées de Spectroscopie Moléculaires couplées au colloque DIAM

Albi (France), 18 - 21 Juillet 1994

G. PEOUX, M. MONNERVILLE, T. DUHOO, B. POUILLY

"Photodissociation de la molécule HBr : détermination par un traitement quantique de la section efficace totale et du rapport de branchement $[Br(^2P_{1/2}) / Br(^2P_{3/2})]$ ".

Journées de Spectroscopie Moléculaires couplées colloque DIAM

Bourges (France), 15 -18 Juillet 1996

M. MONNERVILLE

"Application de la méthode OP-DVR (optical potential discrete variable representation) au calcul tridimensionnel des résonances dans le complexe de Van der Waals NeICI".

5^{me} Réunion des Chimistes Théoriciens Français"

Arcachon (France), 21 - 25 Octobre 1996

M. MONNERVILLE et B. POUILLY

"Étude de la photodissociation du complexe de van der Waals, Ar-HBr, à l'aide d'une approche quantique dépendante du temps".

6^{me} Réunion des Chimistes Théoriciens Français"

Lille (France), 13 - 16 Octobre 1998

M. MONNERVILLE , G. PÉOUX, S BRIQUEZ, and P. HALVICK

"Three-dimensional time-dependent study of the indirect $C + NO \longrightarrow CNO \longrightarrow CN + O$ reaction".

Workshop on quantum reactive scattering

Perugia (Italie), 19 - 21 Juin 1999

W. U. L. TCHANG-BRILLET, F. DAYOU, A. SPIELFIEDEL, N. FEUTIER, M. MONNERVILLE

"Theoretical study of the photodissociation of SiO".

7 th Chinese National Conference on Chemical Reaction Kinetics

Zhangjiajie (Chine), 23 - 26 Août 2000

J. TRIN, M. MONNERVILLE, B. POUILLY and H. D. MEYER

"Application of the MCTDH (Multi-Configuration Time-dependent Hartree) method to the dissociation of HBr in $Ar_n (n = 1 - 3)$ ".

First workshop on the MCTHD method

Heidelberg (Allemagne), 24 - 26 Juillet 2001

F. DAYOU, M. MONNERVILLE

"Etudes classiques et quantiques de la collision réactive $Si + O_2 \longrightarrow SiO + O$ "

Conférence de la division Physique Atomique Moléculaire et Optique (PAMO) de la SFP

Bourges, (France), Juillet 2002

W. -Ü L. TCHANG-BRILLET, F. DAYOU, M. MONNERVILLE, A SPIELFIEDEL, N. FEAU-TRIER

"Theoretical Study of the reactive collision $Si + O_2 \longrightarrow SiO + O$ under Interstellar Conditions"

Workshop on Atomic and Molecular Dynamics

Beijing, (Chine), Septembre, 2004

F. DAYOU, W. -Ü L. TCHANG-BRILLET, M. MONNERVILLE, A SPIELFIEDEL, N. FEAU-TRIER

"Samples of theoretical studies on quantum chemistry and molecular dynamic"

Reduced Workshop on Quantum Chemistry and Astrophysics

Madrid, (Espagne), Octobre, 2004

S. BRIQUEZ, S. WOITTEQUAND, C. TOUBIN, M. MONNERVILLE B. POUILLY

"Photodissociation of HCl and HF molecules adsorbed on ice ".

Workshop on High dimensional quantum dynamics : challenges and opportunities

Leiden, (Pay bas), Octobre, 2005

S. WOITTEQUAND, S. BRIQUEZ, C. TOUBIN, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, H. D. MEYER

"Photodissociation de petites molécules adsorbées sur la glace : étude par méthode de paquet d'ondes quantiques".

Congrès général de la société Française de Physique et de la Belgian Physical Society (SFP 2005)

Lille, (France), Août - Septembre 2005

M. MONNERVILLE, S. WOITTEQUAND, C. TOUBIN, B. POUILLY, S. BRIQUEZ and H. D. MEYER

"HX photodissociation on ice : classical and quantum wave packets studies"

Fourth International Meeting on Photodynamics,

Havane (Cuba) février 2006

C. TOUBIN, M. MONNERVILLE, S. WOITTEQUAND, B. POUILLY, S. BRIQUEZ and H. D. MEYER

"HX photodissociation on ice : classical and quantum wave packets studies"

Stereodynamics, Arcachon (France) - novembre 2006

C. TOUBIN, M. MONNERVILLE, S. WOITTEQUAND, B. POUILLY, S. BRIQUEZ and H. D. MEYER

"HX photodissociation on ice : classical and quantum wave packets studies"

ECONET Meeting, Modern techniques in atmospheric physics and chemistry,

Szeged (Hongrie)- Mai 2007.

communications écrites

M. MONNERVILLE, B. DUGUAY, J.-C. RAYEZ

"Étude quantique en 1D, par la méthode de propagation d'un paquet d'ondes, de la dynamique de processus collisionnels du type $A + BC \longrightarrow AB + C$: Application à la réaction $C + NO$ ".

4^{ème} Réunion des chimistes théoriciens Français.

Chantilly (France), 17 - 19 Octobre 1989

M. MONNERVILLE, P. HALVICK, J.-C. RAYEZ

"Étude quantique en 1D, par la méthode de propagation d'un paquet d'ondes, de la dynamique de processus collisionnels du type $A + BC \longrightarrow AB + C$: Application à la réaction $C + NO$ ".

Réunion annuelle du G.R.E.C.O. 87 "Dynamique des Collisions Moléculaires."

Meudon (France), -04 janvier 1991

M. MONNERVILLE, P. HALVICK, J.-C. RAYEZ

"Time-Dependent 1D Quantum Calculations for Exoergic Indirect Reactions $A + BC \longrightarrow AB + C$ ".

Satellite Meeting "Recent Methodological Advances in Dynamical & Correlation Calculation" 7th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC)

Peyresq (France), - 04 juin 1991

V. AQUILANTI, S. CAVALLI, M. MONNERVILLE

"Utilisation de l'Equivalent Discret des Harmoniques Hypersphériques dans la Description des Collisions Moléculaires".

Colloque sur la Dynamique des Ions, des Atomes et des Molécules (DIAM),

Bourges (France), 01 - 03 juillet 1991

V. AQUILANTI, S. CAVALLI, G. GROSSI, M. MONNERVILLE

"Discrete Analogs of Hyperspherical Harmonics for the Quantum Description of Molecular Collisions".

Conférence MOLEC IX

Prague, (République Tchèque), 30 Août - 04 Septembre 1992

M. MONNERVILLE, P. HALVICK, J.-C. RAYEZ

"Time-Dependent 1D Quantum Calculations for Exoergic Indirect Reactions $A + BC \longrightarrow AB + C$ ".

Conférence MOLEC IX

Prague, (République Tchéque), 30 Août - 04 Septembre 1992

R. W. ANDERSON, V. AQUILANTI, S. CAVALLI, M. MONNERVILLE

"Stereodirected Representation in Inelastic and Reactive Collisions".

Workshop on "Orientation and Polarization Effects in Chemical Reaction Dynamics"

Assise (Italie), 20 - 25 Novembre 1992

M. MONNERVILLE, P. HALVICK, J.-C. RAYEZ

"Time-Dependent 1D Quantum Calculations for Exoergic Indirect Reactions $A + BC \longrightarrow AB + C$ ".

Workshop on "Orientation and Polarization Effects in Chemical Reaction Dynamics"

Assise (Italie), 20 - 25 Novembre 1992

V. AQUILANTI, S. CAVALLI, M. MONNERVILLE

"Utilisation de l'équivalent discret des harmoniques hypersphériques dans la description des collisions moléculaires".

Colloque sur la Dynamique des Ions, des Atomes et des Molécules (DIAM),

Bourges (France), 01 - 03 Septembre 1993

M. MONNERVILLE, J.-M. ROBBE

"Étude de Prédissociations dans CO et N₂ à l'aide de Techniques de Grilles".

Colloque sur la Dynamique des Ions, des Atomes et des Molécules (DIAM),

Bourges (France), 01 - 03 Septembre 1993

V. AQUILANTI, S. CAVALLI, C. COLETTI, D. DE FAZIO, G. GROSSI, M. MONNERVILLE

"Hyperspherical Coordinates and Harmonics for Atoms and Molecules".

Conférence MOLEC X

Salamanque (Espagne), 28 Août - 02 Septembre 1994

M. MONNERVILLE, J.-M. ROBBE

"Optical Potential Coupled to Discrete Variable Representation for Calculations of Quasibound States : Application to the $CO(B^1 \Sigma^+ - D^1 \Sigma^+)$ predissociating interaction".

Conférence MOLEC X

Salamanque (Espagne), 28 Août - 02 Septembre 1994

G. PEOUX, J. P. FLAMENT et J. M. ROBBE, T. DUHOO, M. MONNERVILLE, B. POUILLY

"Spin-Orbiting Branching in Photodissociation of HBr molecule : quantum calculations and semiclassical approach"

Deuxième colloque européen Molecular Beams and Dynamics Group

Kaiserslautern (Allemagne), 10 - 12 juillet 1995

M. MONNERVILLE et J.-M. ROBBE

"Détermination des résonances $B(v = 2, J = 0)$ dans le complexe de van der Waals à l'aide de la méthode OP-DVR (Optical Potential Discrete Variable Representation)".

Conférence JSM-DIAM

Bourge (France), 15 -18 juillet 1996

M. MONNERVILLE et J.-M. ROBBE

"Optical potential discrete variable representation method applied to the three-dimensional calculation of NeICl predissociation resonances".

CHARLES COULSON Summer school in Theoretical Chemistry

Oxford (Angleterre), 08-18 septembre 1996

G. PEOUX, M. MONNERVILLE, T. DUHOO, B. POUILLY

"Photodissociation de la molécule HBr : détermination par un traitement quantique de la section efficace totale et du rapport de branchement $[Br(^2P_{1/2}) / Br(^2P_{3/2})]$ ".

5 ème Réunion des Chimistes Théoriciens Français"

Arcachon (France), 21 - 25 Octobre 1996

G. PEOUX, M. MONNERVILLE, P. HALVICK

"Three-dimensional time-dependent study of the indirect $C + NO \longrightarrow CNO \longrightarrow CN + O$ reaction."

Conférence MOLEC XII

Bristol (Angleterre), 06 - 11 Septembre 1998

M. MONNERVILLE, B. POUILLY

"Three-dimensional time-dependent study of photodissociation of the Ar-HBr complex".

Conférence MOLEC XII

Bristol (Angleterre), 06 - 11 Septembre 1998

G. PEOUX, M. MONNERVILLE, P. HALVICK

"Three-dimensional time-dependent study of the indirect $C + NO \longrightarrow CNO \longrightarrow CN + O$ reaction."

6 ème Réunion des Chimistes Théoriciens Français"

Lille (France), 13 - 16 Octobre 1998

S. BRIQUEZ, M. MONNERVILLE, P. HALVICK

"The $C + NO \longrightarrow CNO \longrightarrow CN + O$ indirect reaction : A three-dimensional time-dependent study".

5 th Workshop on quantum reactive scattering

Perugia (Italie), 25 - 27 Juin 1999

F. DAYOU, W. U. L. TCHANG-BRILLET, M. MONNERVILLE, A. SPIELFIEDEL, N. FEUTIER

"Nonadiabatic effect in the photodissociation of SiO".

COMET XVI

Assisi (Italie), 20 - 25 Juin 1999

F. DAYOU, W. U. L. TCHANG-BRILLET, A. SPIELFIEDEL, N. FEUTIER, M. MONNERVILLE

"Photodissociation de SiO : Effets non adiabatiques".

7 eme RCTF

Gruissan (France), 09 - 13 Octobre 2000

F. DAYOU, W. U. L. TCHANG-BRILLET, A. SPIELFIEDEL, N. FEUTIER, M. MONNERVILLE

"Nonadiabatic effect in the photodissociation of SiO".

IAU 24 th General Assembly, joint Discussion JDI

Manchester (Angleterre), 07 - 18 Août 2000

F. DAYOU, W. U. L. TCHANG-BRILLET, A. SPIELFIEDEL, N. FEUTIER, M. MONNERVILLE

"Photodissociation de SiO : Effets non adiabatiques".

Colloque PAMO

Lyon (France), 10 - 13 Juillet 2000

F. DAYOU, W. U. L. TCHANG-BRILLET, A. SPIELFIEDEL, N. FEUTIER, M. MONNERVILLE

"Méthodes indépendante et dépendante du temps pour la photodissociation : Application à SiO".

Colloque générale PN PCMI

Orsay (France), 05 - 07 Juillet 2000

F. DAYOU, A. SPIELFIEDEL, W. U. L. TCHANG-BRILLET, N. FEUTIER, J. M. ROBBE, M. MONNERVILLE

"Surface d'énergie potentielle pour l'étude des réactions de formation de la molécule SiO dans le MIS".

Colloque générale PN PCMI

Orsay (France), 05 - 07 Juillet 2000

S. BRIQUEZ, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, and J. TRIN

"Photodissociation de molécules adsorbées sur la glace : Application de la méthode MCTDH "

GDR Réactivité à la surface de la glace

Marseille (France), 17 - 21 Septembre 2001

J. TRIN , M. MONNERVILLE, B. POUILLY, and H-D. MEYER

"Photodissociation of the Ar-HBr complex within the Multi-Configuration-Time-Dependent-Hartree (MCTDH) method "

Workshop on Time-Dependent Quantum Dynamics (CCP6)

Bristol (Angleterre) , 09 - 12 Avril 2001

F. DAYOU, M. MONNERVILLE, A. SPIELFIEDEL, W. U. L. TCHANG-BRILLET

"Theoretical Study of the Reactive Collision $Si + O_2 \longrightarrow SiO + O$ "

MOLEC XIV

Istambul (Turquie), 31 Août - 6 septembr 2002

F. DAYOU, M. MONNERVILLE

"Etudes classique et quantique de la collision réactive $Si + O_2 \longrightarrow SiO + O$ "

PAMO 2002

Bourges, 1-4 Juillet 2002

B. POUILLY, M. MONNERVILLE and H-D. MEYER

"Photodissociation des complexes Ar_n-HBr ($n = 1 - 3$) par la méthode MCTDH (Multi Configuration Time-dependent Hartree "

PAMO 2002

Bourges, 1-4 Juillet 2002

B. POUILLY, M. MONNERVILLE and H-D. MEYER

"Photodissociation des complexes Ar_n-HBr ($n = 1 - 3$) par la méthode MCTDH (Multi Configuration Time-dependent Hartree "

8 ème Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones

Strasbourg, 16-20 Septembre 2002

S. WOITTEQUAND, S. BRIQUEZ, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, C. TOUBIN

"Photodissociation of small molecules adsorbed on ice : first results "

GDR Réactivité à la surface de la glace

Les Houches, 6-10 Janvier 2003

S. WOITTEQUAND, C. TOUBIN, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, S. BRIQUEZ

"Photodissociation of HCl adsorbed on ice"

International Meeting of the Belgian Physical Society

Mons , Belgique, Mai 2004

S. WOITTEQUAND, C. TOUBIN, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, S. BRIQUEZ

"Photodissociation of HCl adsorbed on ice"

Chemical Physics Conference, Perspectives and Prospects for the Future

Orsay , France, Juillet 2004

S. WOITTEQUAND, C. TOUBIN, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, S. BRIQUEZ and H-D. MEYER

"Photodissociation of HCl and HF molecules adsorbed on ice"

XX Conference on the dynamics of molecular collisions, Asilomar conference grounds Pacific Grove California, (Etats-Unis), Juillet 2005

S. BRIQUEZ, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, C. TOUBIN, S. WOITTEQUAND

"Photodissociation de petites molécules adsorbées sur la glace : étude par méthode de paquet d'ondes quantiques".

Congrès général de la société Française de Physique et de la Belgian Physical Society (SFP 2005)

Lille, (France), Août -Septembre 2005

S. WOITTEQUAND, M. MONNERVILLE, S. BRIQUEZ

"Rate Constant calculation of the $A+BC \longrightarrow (ABC)^* \longrightarrow AB + C$ chemical reaction with a time independent quantum method".

Congrès général de la société Française de Physique et de la Belgian Physical Society (SFP 2005)

Lille, (France), Août -Septembre 2005

S. WOITTEQUAND, M. MONNERVILLE, S. BRIQUEZ

"Influence of the topology of the intermediate well on the dynamics of a three body exchange reaction using a quantum time dependent wave packet approach".

Congrès général de la société Française de Physique et de la Belgian Physical Society (SFP 2005)

Lille, (France), Août - Septembre 2005

S. WOITTEQUAND, S. BRIQUEZ, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, C. TOUBIN, H.-D. MEYER

”Photodissociation de HCl et HF adsorbées sur la glace : étude par paquets d’ondes quantiques”

PAMO

Dijon (France) - juin 2006

S. WOITTEQUAND, S. BRIQUEZ, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, C. TOUBIN, H.-D. MEYER

”Photodissociation de HCl et HF adsorbées sur la glace : étude par paquets d’ondes quantiques”

RCTF

Nancy (France) - juin 2006

S. WOITTEQUAND, S. BRIQUEZ, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, C. TOUBIN, H.-D. MEYER

”HX photodissociation on ice : a quantum wave packets study”

Physics and Chemistry of ice (PCI)

Bremerhaven (Allemagne) - juillet 2006

S. WOITTEQUAND, S. BRIQUEZ, M. MONNERVILLE, B. POUILLY, C. TOUBIN, H.-D. MEYER

”Photodissociation de HCl et HF adsorbées sur la glace : étude par paquets d’ondes quantiques”

Ecole UEPCT 10 : école RFCT, Dynamique Réactionnelle

Porquerolles (France) - septembre 2007

Séminaires

M. MONNERVILLE

"Méthodes de grille en Dynamique moléculaire quantique".

"Application des méthodes de grille à la spectroscopie et à la dynamique collisionnelle".

Réunion du contrat PICS n29

Tunis (Tunisie), 16 - 19 Janvier 1998

M. MONNERVILLE

"Les processus dynamiques (collisions, photodissociations) dans le cadre de l'approche quantique dépendante du temps"

laboratoire de Physique des Atomes lasers molecules et surfaces

Rennes, 21 septembre 2000