

Orsay
n° d'ordre :

Université de Paris-Sud
Centre d'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCE

par

Jean-Marc L'HERMITE

Sujet :

**La collision réactive $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$:
étude expérimentale en jets croisés et
calculs de trajectoires classiques**

soutenue le 18 décembre 1990 devant la Commission d'Examen

MM. A. Beswick Président

J. Baudon

N. Billy

X. Gadea

G. Rahmat

R. Vetter

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué entre 1987 et 1990 au Laboratoire Aimé Cotton.

Gabriel Rahmat fut pour moi le Mentor avisé qui a suscité, mis en ordre et encouragé les idées qui en valaient la peine tout en sachant, tâche d'une grande ampleur, trouver la patience de me convaincre que j'étais dans l'erreur quand c'était le cas. Il m'a aussi appris à passer du "y'a qu'à" de l'étudiant à la réalisation concrète de l'expérimentateur. Qu'il trouve dans ce mémoire qui marque la fin de ses peines l'expression de ma sincère reconnaissance.

Si Raymond Vetter n'a pas eu cette lourde responsabilité, il n'en a pas moins dû me supporter durant la même période. J'ai eu la chance pendant ces trois ans de profiter de sa longue expérience, de son savoir-faire d'expérimentateur, et d'être contaminé par son inépuisable dynamisme. Je le remercie pour l'aide constante et constructive dont il n'a jamais été avare.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la contribution des ingénieurs et techniciens du Laboratoire. Leur disponibilité et leur compétence, jamais prises en défaut, ont toujours pallié efficacement mon ignorance ou ma paresse. Je dois remercier en particulier Danièle Garcès qui a participé à la plupart des expériences, Roger Leroux qui a réalisé et mis au point l'électronique des diodes laser et Alain Richard qui m'a appris à utiliser l'outil informatique.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et mon admiration aux membres de l'atelier qui ont accepté le défi et réussi l'exploit de fabriquer quelques pièces que j'avais dessinées.

Je ne saurais omettre de souligner ici la contribution de mon ami Carlos Fellows. Il m'a fait partager sa passion pour la physique à travers de fructueuses discussions et son inébranlable bonne humeur m'a permis d'affronter plus sereinement les périodes peu enthousiasmantes ou les moments de découragement inhérents à tout travail de recherche. Qu'il soit convaincu de ma gratitude.

Les membres du jury, enfin, et les rapporteurs en particulier, ont eu la lourde obligation de lire ce mémoire au delà de la page des remerciements. Je leur suis reconnaissant d'avoir accepté ce travail ingrat.

introduction

Il y a une trentaine d'année est née une discipline nouvelle à la frontière de la physique et de la chimie, dont l'objet est précisément de jeter un nouveau pont entre ces deux disciplines: la dynamique réactionnelle.

Au niveau microscopique, une réaction chimique se produit à travers une collision entre deux éléments initiaux au cours de laquelle les atomes se recombinent entre eux pour donner naissance à de nouveaux éléments. La dynamique réactionnelle se donne pour but de décrire l'évolution dans le temps d'un tel système lorsqu'il passe de la configuration des réactants à celle des produits, de comprendre les mécanismes élémentaires de réaction et d'examiner l'influence des paramètres de la collision sur ces mécanismes ainsi que sur la probabilité de réaction et sur l'état des produits.

Outre la nécessité de travailler en régime de collision unique, l'implication essentielle de ces exigences, du point de vue expérimental, se traduit en deux mots: *Haute résolution*. Il s'agit en effet de préparer les réactants dans un état bien défini d'excitation électronique, de vibration, de rotation, de translation, etc..., et de connaître ces mêmes paramètres en ce qui concerne les produits de réaction.

Une expérience de ce type a été réalisée au Laboratoire Aimé Cotton en vue d'étudier la réaction photochimique $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$: un jet supersonique d'hydrogène croise à angle droit un jet effusif de césium dans une enceinte sous vide. Les atomes de césium sont excités par laser (monomode continu) dans l'état $\text{Cs}(7P)$ afin de combler le déficit énergétique de la réaction; les produits CsH , quant à eux, sont détectés par fluorescence induite par laser (F.I.L.). L'aspect sélectif du dispositif expérimental apparaît déjà dans cette description schématique: le jet supersonique et le laser monomode continu définissent précisément l'énergie électronique, l'énergie de translation relative des réactants, ainsi que l'état rovibrationnel de l'hydrogène. La technique de F.I.L., qui utilise également un laser monomode continu, nous a permis non seulement de déterminer les distributions rotationnelles et leur variation avec l'énergie, mais aussi de mesurer indépendamment les sections efficaces différentielles des produits CsH dans chaque état rovibrationnel.

Dans le chapitre I sont rappelés les aspects théoriques de la réaction $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2 \rightarrow \text{CsH}+\text{H}$. Les surfaces de potentiel *ab initio* en géométrie colinéaire calculées au Laboratoire de Physique quantique de Toulouse et la mesure de sections efficaces de réaction différentes pour les deux niveaux de structure fine $\text{Cs}(7P_{1/2})$ et $\text{Cs}(7P_{3/2})$ ont permis de déterminer le mécanisme fondamental de la réaction, le *harponnage*, caractérisé par la transition du système d'un état initial covalent vers un état ionique dissociatif. Sur cette base, des calculs de dynamique hémiquantique ont prévu une variation de la section efficace de réaction avec la direction de la polarisation du laser lorsqu'on excite le césium sur certains niveaux de structure hyperfine. Cet "effet de structure hyperfine" a été vérifié expérimentalement, confirmant ainsi l'hypothèse de harponnage. A la fin du chapitre I sont reportées les sections efficaces totales et différentielles obtenues à l'Observatoire de Meudon par un calcul de dynamique quantique utilisant le "Rotating Linear Model".

Le dispositif expérimental (jets de particules et lasers) est décrit dans le deuxième chapitre où sont également passés en revue les problèmes posés par l'évaluation des sections efficaces de réaction absolues. Nous examinerons en particulier les effets de saturation cohérente de l'absorption des molécules d'hydrure de césium sur le signal de F.I.L. qui varie comme le champ électrique et non comme l'intensité du laser. Cette hypothèse a été confirmée par l'expérience d'absorption saturée décrite au chapitre III.

Dans le chapitre III, la section efficace de réaction *absolue*, intégrée sur tous les moments cinétiques de CsH, est estimée à 1\AA^2 pour une énergie de collision de 0.09eV. Les sections efficaces de réaction relatives ont été mesurées d'une part en fonction du nombre quantique de rotation de CsH, d'autre part en fonction de l'énergie de collision; de plus, les distributions angulaires des produits de réaction dans le repère du centre de masse ont été déduites par déconvolution de la forme des profils de fluorescence. Toutes ces mesures sont analysées et comparées aussi bien aux calculs théoriques qu'aux résultats concernant d'autres systèmes réactifs similaires, notamment les réactions impliquant un mécanisme de harponnage. La réaction $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2 \rightarrow \text{CsH}+\text{H}$ présente de nombreux points communs avec ces dernières, en particulier en ce qui concerne la distribution angulaire des produits CsH dans le repère du centre de masse, qui sont diffusés préférentiellement "vers l'avant", le long de la vitesse du césium. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du signal d'absorption saturée que l'on obtient en renvoyant le

faisceau du laser de détection sur lui même au volume de collision. Cette technique permet de séparer les produits diffusés dans un plan particulier et nous montrerons qu'on peut la généraliser à la sélection de n'importe quel angle de diffusion.

Le chapitre IV présente un calcul de trajectoires classiques qui a permis de rendre compte de nombreux résultats expérimentaux: distributions rotationnelles, distributions angulaires en fonction du moment cinétique de CsH, évolution de ces distributions avec l'énergie de collision... . Certains de ces résultats n'avaient pu être interprétés par les calculs quantiques et hémiquantiques présentés dans le chapitre I car ils sont limités à la géométrie colinéaire. Nous avons montré également que la surface de potentiel ne présentait vraisemblablement aucune barrière sur le chemin de réaction quelle que soit la géométrie du système.

Disposant de résultats relativement complets, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, sur la réaction $\text{Cs}(7P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$, il était tentant d'étudier l'influence de l'état électronique initial du césium sur la réactivité du système. Nous avons donc porté les atomes de césium dans les états Cs(8S,9S,6D,7D) en utilisant deux lasers, par une technique d'excitation à deux étages: $\text{Cs}(6S) \rightarrow \text{Cs}(6P)$, $\text{Cs}(6P) \rightarrow \text{Cs}(8S, \dots, 7D)$. Cette expérience est en cours de développement mais a déjà donné lieu à des résultats préliminaires qui font l'objet du dernier chapitre de ce mémoire.

LA REACTION $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$: ETUDE THEORIQUE.**introduction****I) LES SURFACES DE POTENTIEL****A) Surfaces de potentiel diabatiques et adiabatiques****B) Les surfaces de potentiel du système $\text{Cs} + \text{H}_2$**

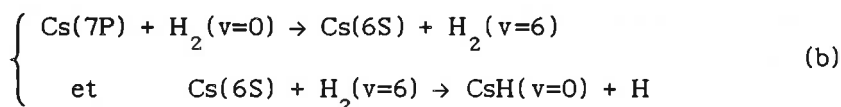
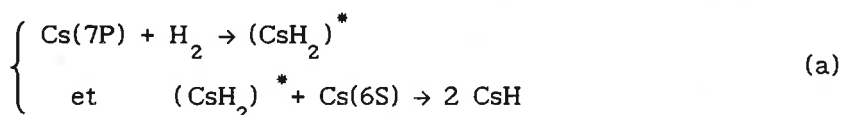
- 1) *Base d'orbitales atomiques.*
- 2) *Configuration minimale; orthogonalisation des orbitales.*
- 3) *Hamiltonien effectif.*
- 4) *Description des surfaces diabatiques.*
- 5) *Les couplages entre la surface ionique et les surfaces neutres.*

II) CALCULS DE DYNAMIQUE HEMIQUANTIQUE. EFFET DE STRUCTURE FINE.**III) EFFET DE STRUCTURE HYPERFINE.****IV) CALCULS QUANTIQUES DES SECTIONS EFFICACES TOTALES ET DIFFERENTIELLES.****A) Le "Rotating Linear Model" en coordonnées hypersphériques.****B) Application au système $\text{Cs}(7P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$.****V) CONCLUSION.**

Introduction.

La réaction $\text{Cs} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ est endoénergétique ($\Delta V = 2.67$ eV) lorsque les réactants sont dans leur état fondamental $\text{Cs}(6\text{S})$ et $\text{H}_2(v=0, J=0)$. Il est possible de combler cette endoénergéticité en excitant l'atome de césium dans l'état (7P), l'énergie du système étant alors très légèrement supérieure à celle de l'état fondamental des produits (de 0.0016 eV si l'on excite le césium vers le niveau $7\text{P}_{1/2}$, de 0.024 eV dans le cas du niveau $7\text{P}_{3/2}$) [1]. Différentes voies de réaction sont alors énergétiquement ouvertes, que l'on peut décomposer en deux catégories :

1) Le processus réactif implique *plusieurs collisions* :



2) Le produit CsH est formé en une *collision unique* :



Les deux types de réactions 1) et 2) ont été étudiées théoriquement [2][3] et expérimentalement, dans une expérience en cellule [4]; ces études ont montré que la section efficace réactive est du même ordre de grandeur pour les processus de type 1) et 2). Dans le dernier mécanisme (c) le système doit passer de la 11^{ème} surface de potentiel des réactants à l'état fondamental des produits et doit donc traverser 10 surfaces de potentiel lors d'une collision réactive. Dans une expérience en faisceaux croisés comme la nôtre, la probabilité pour que les réactants subissent deux collisions est infime; on ne peut donc observer que des produits formés par le mécanisme (c). Nous allons présenter ici les résultats théoriques concernant ce dernier mécanisme.

Des surfaces de potentiel *ab initio* ont été calculées en géométrie colinéaire (les trois atomes restent alignés au cours de la collision) [5]. Des calculs de dynamique *hémiquantique* sur ces surfaces colinéaires ont tout

d'abord confirmé l'hypothèse de harponnage déduite de calculs préliminaires [6]; ils ont également pu rendre compte de la différence de section efficace de réaction expérimentale selon qu'on excite le césium sur le niveau de *structure fine* $7P_{1/2}$ ou $7P_{3/2}$; d'autre part, un effet de *structure hyperfine* lié à la symétrie moléculaire des surfaces de potentiel asymptotiquement corrélées aux réactants dans l'état $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2$ a été prévu et vérifié expérimentalement : lorsqu'on excite le césium sur certains niveaux de *structure hyperfine*, la section efficace de réaction varie avec direction de la polarisation du laser par rapport à l'axe de collision.

Nous allons dans un premier temps décrire les surfaces de potentiels diabatiques qui ont servi de base à l'interprétation de la réaction et aux calculs de dynamique hémiquantiques, puis nous nous intéresserons aux résultats de ces calculs de dynamique qui montrent d'importants effets de symétrie des orbitales moléculaires (effets de structure fine et de structure hyperfine). Des calculs de dynamique *quantique*, réalisés par l'équipe de J.M.Launay sur les surfaces de potentiel citées plus haut, feront l'objet de la dernière partie de ce chapitre : le "Rotating Linear Model" a permis d'estimer les sections efficaces totales et différentielles en utilisant les surfaces de potentiel calculées en géométrie colinéaire [2].

I) LES SURFACES DE POTENTIEL.

A) Surfaces de potentiel diabatiques et adiabatiques.

La notion de diabaticité-adiabaticité des surfaces de potentiel revêt ici une importance capitale en raison du nombre élevé de surfaces que doit traverser le système avant d'aboutir à la formation des produits de réaction; Nous allons tout d'abord rappeler brièvement les points essentiels concernant la distinction diabatique-adiabatique dans le formalisme quantique (une image plus intuitive sera donnée dans le chapitre consacré au calcul de trajectoires classiques).

L'hamiltonien d'un système électronucléaire s'écrit d'une façon générale:

$$H = T_n(\vec{q}_n) + H^{el}(\vec{q}_e, \vec{q}_n)$$

où \vec{q}_n et \vec{q}_e désignent les coordonnées des noyaux et des électrons, T_n l'énergie cinétique des noyaux et H^{el} l'hamiltonien électronique qui inclut en outre la répulsion coulombienne des noyaux.

Si un nombre N_e de niveaux électroniques sont couplés, on peut décomposer la fonction d'onde totale $\Psi(\vec{q}_n, \vec{q}_e)$ sur la base électronique des N_e niveaux impliqués $\{\Phi_i(\vec{q}_e, \vec{q}_n) \ i=1..N_e\}$

$$\Psi(\vec{q}_n, \vec{q}_e) = \sum_{i=1}^{N_e} \Phi_i(\vec{q}_e; \vec{q}_n) F_i(\vec{q}_n)$$

Les vecteurs \vec{q}_n sont ici considérés dans l'expression des niveaux électroniques comme des paramètres fixes (approximation de Born-Oppenheimer). L'équation du mouvement du système s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{q}_n}^2 + H_{ii}^{el}(\vec{q}_n) - \frac{1}{2\mu} Q_{ii}^2(\vec{q}_n) - E \right] F_i(\vec{q}_n) = \sum_{i \neq j} \left[\frac{1}{\mu} P_{ij}^e(\vec{q}_n) \nabla_{\vec{q}_n} + \frac{1}{2\mu} Q_{ij}^e(\vec{q}_n) - H_{ij}^{el}(\vec{q}_n) \right] F_j(\vec{q}_n) \quad (1)$$

Le deuxième membre de l'équation (1) représente les couplages entre états électroniques. Ils sont de deux types :

1) Couplages *cinétiques* :

$$P_{ij}^e(\vec{q}_n) = \langle \Phi_i(\vec{q}_e; \vec{q}_n) | \nabla_{\vec{q}_n} | \Phi_j(\vec{q}_e; \vec{q}_n) \rangle$$

$$Q_{ij}^e(\vec{q}_n) = \langle \Phi_i(\vec{q}_e; \vec{q}_n) | \nabla_{\vec{q}}^2 | \Phi_j(\vec{q}_e; \vec{q}_n) \rangle$$

Ces deux termes tiennent compte du fait que le mouvement des noyaux peut faire transiter le système d'un état électronique $|\Phi_i\rangle$ vers un autre état $|\Phi_j\rangle$

2) Couplages électroniques :

$$H_{ij \neq i}^{el} = \langle \Phi_i(\vec{q}_e; \vec{q}_n) | H^{el}(\vec{q}_e; \vec{q}_n) | \Phi_j(\vec{q}_e; \vec{q}_n) \rangle$$

Ces couplages résultent d'éléments non diagonaux non nuls de l'hamiltonien électronique dans la base choisie.

Ce sont les éléments diagonaux $H_{ii}^{el}(\vec{q}_n)$ qui définissent les *surfaces de potentiel* du système. La détermination de ces surfaces de potentiel et des couplages entre états électroniques constitue la première étape de la résolution du système (1). Il est nécessaire pour cela d'avoir déterminé au préalable une base de fonctions électroniques $\{|\Phi_i\rangle\}$; On peut classer les bases possibles en deux catégories fondamentales :

i) La base dite adiabatique : l'ensemble des fonctions électroniques est choisi de telle sorte que tous les éléments non diagonaux H_{ij}^{el} sont nuls. Notons que cette base est unique puisqu'elle s'obtient par diagonalisation de l'hamiltonien électronique.

ii) Les bases dites diabatiques : On impose $P_{ij}^e=0$ et $Q_{ij}^e=0$ si $i \neq j$. Les états diabatiques ne sont plus couplés par le mouvement des noyaux, mais apparaissent des couplages électroniques entre ces états. Il existe une infinité de bases diabatiques.

Le choix d'une base diabatique ou adiabatique dépend du problème considéré et du but recherché. Lorsqu'on doit traiter un problème de dynamique, il est souvent préférable d'utiliser une base diabatique, plus difficile à calculer que la base adiabatique mais qui évite le problème délicat de l'évaluation des couplages cinétiques $\langle \Phi_i | \nabla_{\vec{q}_n} | \Phi_j \rangle$ qui varient rapidement au voisinage des croisements évités où l'on doit calculer un grand nombre de points pour obtenir une précision satisfaisante.

B) Les surfaces de potentiel du système Cs+H₂.

En réalité, la construction d'une base rigoureusement diabatique (tous les couplages cinétiques sont alors exactement nuls) n'est possible que dans le cas de systèmes diatomiques. En général, on doit se contenter de bases "approximativement" diabatiques, ou "quasi-diabatiques", dans lesquelles on impose des couplages cinétiques faibles et variant peu avec la géométrie des noyaux. Nous allons expliciter dans cette partie la méthode de diabatisation (c'est à dire le calcul des surfaces de potentiel diabatiques à partir des surfaces adiabatiques) adoptée dans notre cas. Les surfaces de potentiel ont été déterminées pour environ 170 géométries des noyaux, en faisant varier les

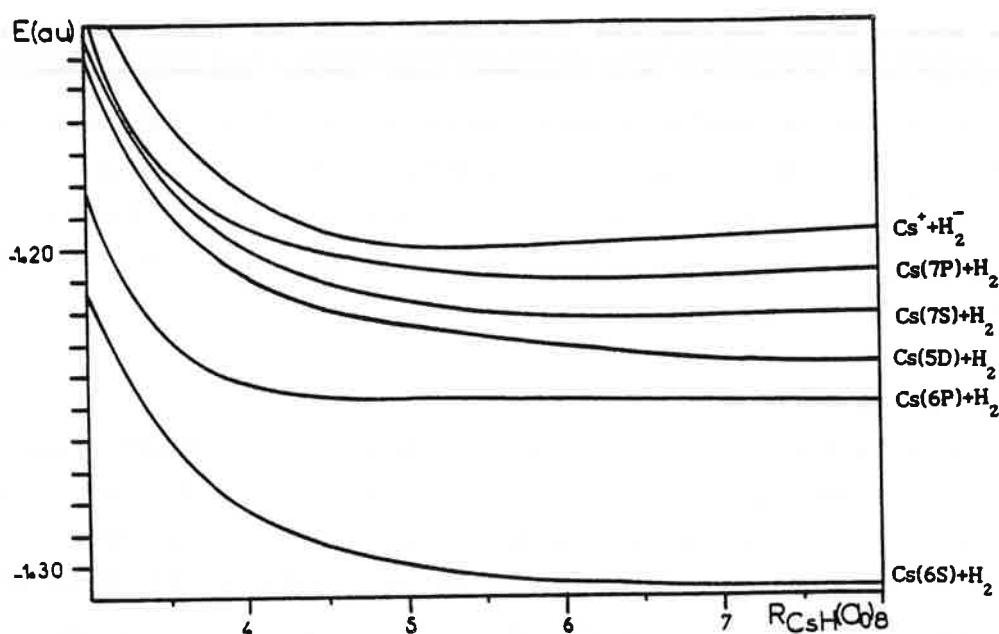


fig.1: potentiels adiabatiques du système CsH_2 en géométrie colinéaire (Cs-H-H) dans la voie d'entrée ($r_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ u.a.}$). Dans l'ordre d'énergie croissante, les six surfaces sont corrélées à: $\text{Cs}(6s)+\text{H}_2$, $\text{Cs}(6p)+\text{H}_2$, $\text{Cs}(5d)+\text{H}_2$, $\text{Cs}(7s)+\text{H}_2$, $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2$ et $\text{Cs}^+ + \text{H}_2^-$ [5].

deux distances interatomiques $R(\text{Cs}-\text{H}_1)$ et $R(\text{H}_1-\text{H}_2)$. La fonction d'onde des produits $\text{CsH}+\text{H}$, de symétrie moléculaire $^2\Sigma^+$, est couplée aux états de symétrie $^2\Pi$ uniquement par spin-orbite, très faible pour l'atome de césium : les traitements adiabatique aussi bien que diabatique ne s'intéressent qu'aux surfaces de symétrie Σ , sauf dans la voie d'entrée où le couplage spin-orbite entre deux états de symétries Σ et Π , tous deux corrélés asymptotiquement à $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2$, donne lieu à des effets de structure fine et hyperfine du césium.

Le calcul des surfaces adiabatiques (fig.1) a permis dans un premier temps de dégager les aspects essentiels du mécanisme réactif : d'une part, on voit que le système doit passer de la surface très excitée des réactants, corrélée à $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2$, à la surface fondamentale $\text{Cs}(6s)+\text{H}_2$ corrélée adiabatiquement à $\text{CsH}+\text{H}$, et doit donc transiter par de nombreuses surfaces intermédiaires (corrélées à $\text{Cs}(6s,6p,5d,7s)+\text{H}_2$) fortement couplées entre elles avant de se dissocier pour former les produits CsH et H ; d'autre part, il

apparaît que le complexe CsH_2 possède un fort caractère ionique en géométrie compacte. L'idée originale de la méthode de diabatisation est d'introduire dans la base d'états électroniques diabatiques, outre des états moléculaires "spectroscopiques" (c'est à dire corrélés aux états spectroscopiques de l'atome de césium), un état moléculaire *ionique* qui décrit le complexe $(\text{Cs}^+\text{H}_2^-)$ et se dissocie en $\text{Cs}^+\text{H}^- + \text{H}$; le mécanisme de *harponnage* est alors décrit par le passage des réactants de la surface neutre $\text{Cs}(7P) + \text{H}_2$ sur cette surface ionique qui conduit asymptotiquement à la formation des produits H et CsH dont l'état fondamental est essentiellement ionique (Cs^+H^-) .

1) Base d'orbitales atomiques.

La première étape du calcul consiste à déterminer les orbitales atomiques (O.A.) qui vont servir à construire les bases moléculaires de fonctions d'onde électroniques. Le problème est tout d'abord circonscrit aux trois électrons de valence : le cœur du césium est décrit par un pseudopotentiel déduit d'un calcul Hartree-Fock relativiste pour tous les électrons, et l'interaction cœur-valence, importante pour les alcalins, est traitée perturbativement au second ordre.

La base d'états de valence du césium ainsi calculée comprend 10 O.A. (4 de type s, 4 de type p et 2 de type d), et un ensemble de 5 O.A. décrit chaque atome d'hydrogène. L'ensemble des déterminants définis à partir de ces orbitales constitue l'espace total des fonctions d'onde utilisées pour décrire le système CsH_2 .

2) Choix de la "configuration minimale". Orthogonalisation des orbitales.

La première étape de la technique de diabatisation consiste à choisir *a priori* une base diabatique de référence $\{\Phi_1\}$ dite "minimale" susceptible de décrire qualitativement le système et basée sur des critères physiques simples. Outre les orbitales atomiques du césium présentées au paragraphe précédent, on introduit la description minimale suivante des orbitales moléculaires de H_2 et H_2^- :

$$\Psi_{\text{H}_2} = \lambda \sigma_g^2 + \mu \sigma_u^2$$

$$\Psi_{\text{H}_2^-} = \alpha \sigma_g^2 \sigma_u + \beta \sigma_u^2 \sigma_g$$

Les six états diabatiques de référence sont les suivants :

$$\Phi_{6S}^r = |6S \Psi_{H_2} |$$

$$\Phi_{6p}^r = |6P \Psi_{H_2} |$$

$$\Phi_{5d}^r = |5D \Psi_{H_2} |$$

$$\Phi_{7s}^r = |7S \Psi_{H_2} |$$

$$\Phi_{7p}^r = |7P \Psi_{H_2} |$$

$$\Psi_{ion}^r = \Psi_{H_2}^-$$

Les orbitales atomiques et moléculaires ont été orthogonalisées hiérarchiquement de façon à affecter le moins possible celles qui présentent le sens physique le plus marqué :

i) Les O.A. du césium des six états de référence sont orthogonalisées par rapport à l'O.M. σ_g , puis symétriquement orthogonalisées entre elles.

ii) L'orbitale moléculaire σ_u est orthogonalisée par rapport au sous espace $\{\sigma_g, 6S, \dots, 7P\}$.

iii) finalement, toutes les autres O.A. du césium et de l'hydrogène sont orthogonalisées par rapport au sous espace $\{\sigma_g, 6S, \dots, 7P, \sigma_u\}$, puis symétriquement orthogonalisées entre elles. Ces dernières orbitales n'ont pas de réel sens physique, mais permettront de représenter les effets de corrélation et de polarisation.

On dispose à ce stade de la base complète de déterminants utilisée dans le calcul des surfaces de potentiel diabatiques à l'aide de la théorie des hamiltoniens effectifs.

3) *Hamiltonien effectif diabatique.*

Il s'agit de construire un hamiltonien effectif [3] dans une base réduite d'états diabatiques proches des états de références du paragraphe précédent (cette base sous-tend un sous espace S), dont les éléments diagonaux qui représentent les énergies de ces états permettent de construire les surfaces de potentiel diabatiques, les éléments non diagonaux donnant les couplages entre ces états.

La description minimale du paragraphe précédent constitue une image physique mais grossière incapable de décrire correctement le système. Pour mieux représenter chacun des six états diabatiques, on choisit un ensemble restreint de déterminants (5 déterminants pour chaque état neutre, 23 pour

l'état ionique) qui comprend, outre l'état de référence Φ_1 , les déterminants les plus fortement couplés à cet état de référence. La diagonalisation de H à l'intérieur de chacun de ces six sous espaces S_i de S détermine des états diabatiques à l'ordre 0 $\Psi_{i=1,\dots,6}^0$; parmi les vecteurs propres d'un sous espace S_i , Ψ_i^0 est l'état qui a la projection la plus importante sur l'état de référence Φ_1 , conservant ainsi au maximum le sens physique de la représentation.

L'hamiltonien effectif (6x6) H^{eff} est alors déterminé par la condition suivante : si P^0 est le projecteur sur l'espace "modèle" $S^0 \equiv \{\Psi_{i=1,\dots,6}^0\}$ et $\{\Psi_m, E_m\}$ les solutions adiabatiques exactes de H (obtenues en diagonalisant H dans l'espace entier), on doit avoir :

$$H^{\text{eff}} |P^0 \Psi_m\rangle = E_m |P^0 \Psi_m\rangle$$

pour les six (pour nous) états Ψ_m qui ont la plus forte composante sur l'espace modèle S^0 .

Les valeurs propres de H^{eff} doivent donc être égales aux valeurs propres adiabatiques exactes, et les vecteurs propres correspondants à la projection des vecteurs propres adiabatiques dans l'espace modèle S^0 . La méthode de détermination de H^{eff} (méthode de Des Cloiseaux) est présentée en détail dans la référence [3]; mentionons simplement que les déterminants de l'espace S et un certain nombre d'autres déterminants ($\approx 10^3$) couplés de façon significative à ceux de l'espace S sont traités à un ordre infini de perturbation, tandis que l'effet des autres déterminants n'est calculé qu'au second ordre de perturbation.

Finalement, si H^{eff} est exprimé dans la base des six états quasi-diabatiques $\{\Psi_i^0\}$, l'ensemble des éléments diagonaux pour toutes les géométries calculées donnent les six surfaces de potentiel quasi-diabatiques recherchées. Les éléments non diagonaux représentent les couplages (électroniques) entre ces états et on peut vérifier que dans la base quasi-diabatique les couplages dynamiques $\langle \Psi_i | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_j \rangle$ sont insignifiants et varient peu avec la géométrie nucléaire.

4) Description des surfaces adiabatiques.

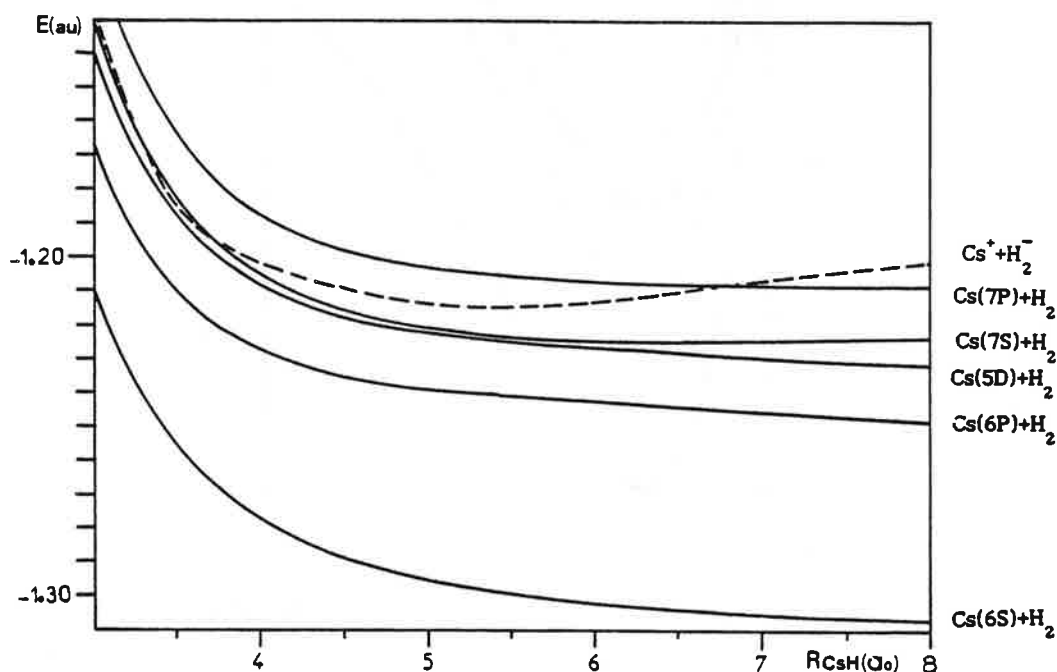


fig.2: potentiels adiabatiques du système colinéaire Cs-H-H dans la voie d'entrée ($r_{\text{H-H}}=1.5$ u.a.); Dans l'ordre d'énergie croissante, les six surfaces sont corrélées à : Cs(6s)+H₂, Cs(6p)+H₂, Cs(5d)+H₂, Cs(7s)+H₂, Cs(7p)+H₂ et Cs⁺+H₂⁻ (en pointillé) [5].

Les cinq surfaces neutres, de formes très similaires comme on peut le voir sur les figures 2 et 3, sont de simples vallées fermées qui en particulier conservent partout l'ordre spectroscopique asymptotiquement corrélé à chacune d'entre elles (ces surfaces ne se croisent pas). Nous désignerons dans la suite ces cinq surfaces par l'état spectroscopique du césium (6S,...,7P) auxquelles elles sont corrélées.

La surface ionique conduit de façon régulière à la vallée des produits CsH+H, sans barrière de potentiel dans la voie d'entrée ou de sortie, et présente un puits de faible profondeur dont le minimum apparaît pour une géométrie "compacte" du système triatomique, $R(\text{CsH})\approx 4.8$ u.a. et $R(\text{HH})\approx 1.55$ u.a. La surface adiabatique ionique croise successivement les surfaces neutres 7P, 7S, 5D, 6D et 6S en allant de la voie d'entrée à la voie de sortie.

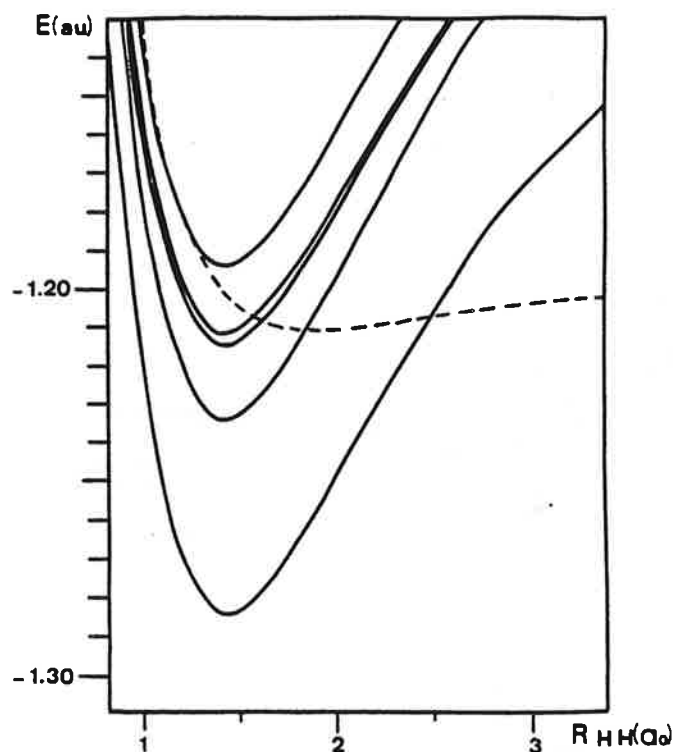


fig.3: potentiels diabatiques du système CsH_2 en géométrie colinéaire dans la voie de sortie ($r_{Cs-H} = 4.2$ u.a.) [5].

Un point important concerne le croisement de la surface ionique et de la surface des réactants (7P). C'est ce passage du système d'une configuration neutre CsH_2 à une configuration ionique $Cs^+H_2^-$ qui justifie le nom de "harponnage" donné à ce type de réaction : en effet, tout se passe comme si le césium projetait son électron de valence comme un harpon vers la molécule d'hydrogène à la distance R_0 , l'interaction coulombienne résultante formant le complexe $Cs^+H_2^-$, favorisant ainsi la recombinaison atomique qui caractérise le processus réactif. Si la distance $R(HH)$ est égale à sa valeur d'équilibre, le croisement se produit pour une distance $R_0(CsH) \approx 7$ a₀, et l'énergie potentielle à cette distance est de 0.035eV supérieure à la valeur asymptotique de la surface des réactants $Cs(7P)+H_2$. Les croisements de la surface ionique avec les autres surfaces neutres sont évidemment tous situés au dessous de cette limite asymptotique.

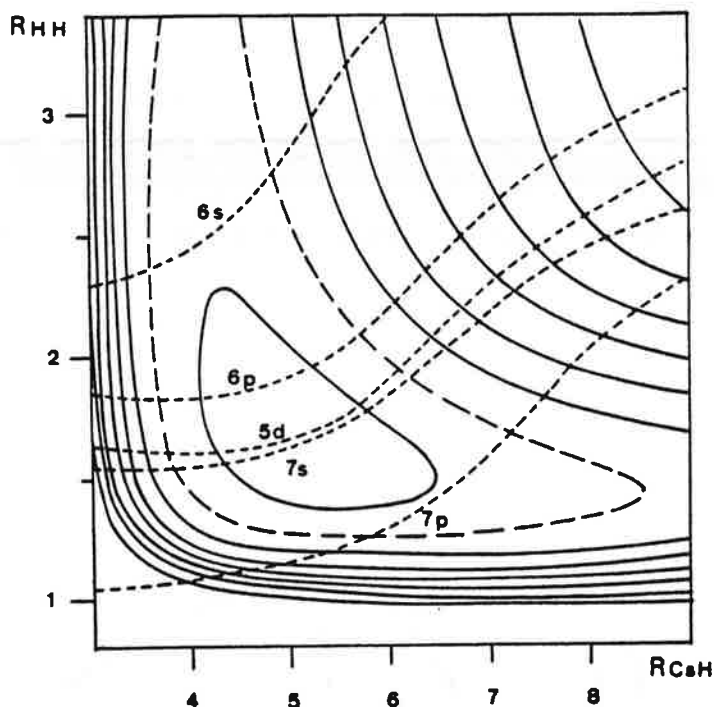


fig.4: représentation sous forme d'équipotentielles de la surface diabatique ionique. La courbe en tirets correspond à une énergie de -0.120 hartree et les courbes sont séparées de 0.01 hartree. Les courbes en pointillé représentent les intersections avec les surfaces neutres [5].

5) Les couplages entre les surfaces neutres et la surface ionique.

Le couplage entre les surfaces neutres et la surface ionique est essentiellement gouverné par le recouvrement entre les orbitales atomiques du césium et l'orbitale moléculaire antiliante σ_u de H_2 . La figure 5 montre de façon qualitative l'évolution du couplage dans la voie d'entrée de la collision.

L'intersection de la surface neutre (7P) et de la surface ionique coïncide avec un maximum de l'intégrale de recouvrement $\langle \Psi_{7s} | H^{eff} | \Psi_{ion} \rangle$: on peut donc s'attendre à une probabilité de passage sur la surface ionique, et donc une section efficace de réaction, très importante. Le système doit cependant traverser les quatre surfaces neutres (7S,...,6S) avant d'aboutir à la formation des produits CsH et H, et la désexcitation vers ces états neutres ("quenching") est particulièrement efficace en ce qui concerne les états (7s) et (5d) qui croisent la surface ionique dans la voie d'entrée; la probabilité de désexcitation est moins importante dans la voie de sortie vers les états

(6S) et 6p).

En résumé, la plupart des réactants initialement sur la surface (7P), transitent vers la surface ionique, puis une grande partie se désexcite vers les niveaux (7s) et (5d); la majorité des trajectoires évoluant encore à ce stade sur la surface ionique conduit alors à la formation des produits CsH et H.

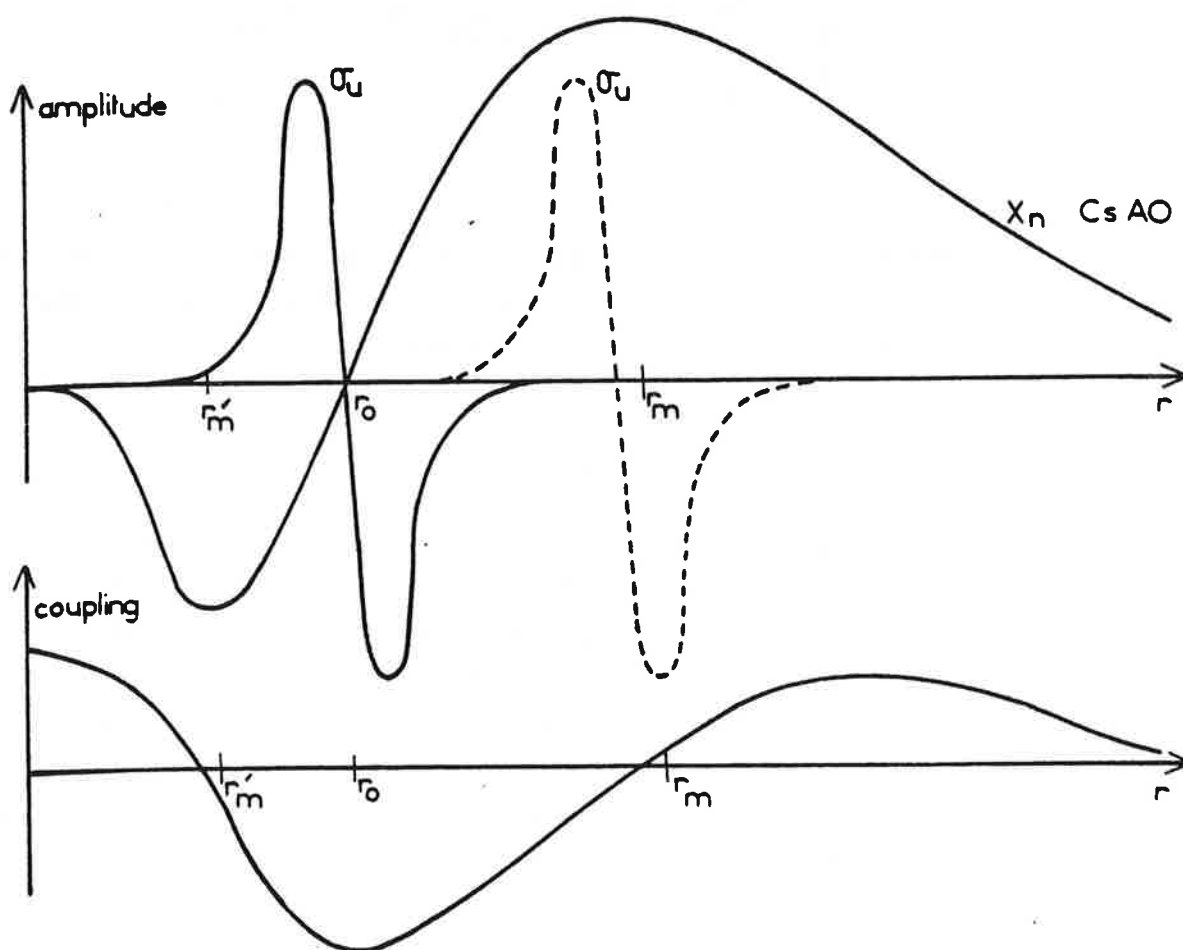


fig.5: variation qualitative du couplage entre la surface des réactants et la surface ionique dans la voie d'entrée [5].

II) CALCULS DE DYNAMIQUE HÉMIQUANTIQUE. EFFET DE STRUCTURE FINE.

Des calculs de dynamique hémiquantique en géométrie colinéaire ont été réalisés à partir des surfaces de potentiel diabatiques présentées plus haut. Ces calculs, limités à la voie d'entrée de la collision, ont pour but d'étudier le passage du système de l'état covalent des réactants à l'état ionique des produits. L'importance d'un état moléculaire de symétrie Π corrélé à l'état initial des réactants $\text{Cs}(7P)\pi+\text{H}_2$, jusqu'ici négligée, est mise en évidence : nous avons vu que seuls les états de symétrie Σ sont électroniquement couplés à l'état ionique, lui même de symétrie Σ ; cependant, l'effet spin-orbite couple dans la voie d'entrée (avant le croisement avec la surface ionique) les états de symétries Π et Σ asymptotiquement corrélés à l'état initial des réactants $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2$: l'étude de la réactivité du système passe donc nécessairement par la prise en compte de ces deux états dans la voie d'entrée de la collision.

La méthode hémiquantique est basée sur la résolution simultanée de l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour les coordonnées électroniques et des équations de hamilton pour les coordonnées nucléaires. Cette méthode a été adaptée aux problèmes impliquant plusieurs surfaces de potentiel couplées entre elles [7] et appliquée au système $\text{Cs}+\text{H}_2$ [8]; les conclusions sont ici comparées à nos résultats expérimentaux.

Dans une représentation $|\Lambda, \Omega\rangle$ pour les états moléculaires de CsH_2 et $|J, m_j\rangle$ pour les états atomiques de Cs, l'état initial des réactants s'écrit de la manière suivante (rappelons que $\Omega=\Lambda+\Sigma$ où Λ désigne la projection du moment cinétique orbital sur l'axe internucléaire et Σ la projection du spin électronique sur le même axe) :

$$|J, m_j\rangle \quad |\Lambda, \Omega\rangle$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{(Cs)}|3/2, \pm 3/2\rangle = |\underset{(\Pi^0)}{1}, 3/2\rangle \\ \text{(Cs)}|3/2, \pm 1/2\rangle = \sqrt{2/3} \overset{(\Sigma)}{|0, 1/2\rangle} + \sqrt{1/3} \overset{(\Pi)}{|1, 1/2\rangle} \\ \text{(Cs)}|1/2, \pm 1/2\rangle = \sqrt{1/3} \overset{(\Sigma)}{|0, 1/2\rangle} - \sqrt{2/3} \overset{(\Pi)}{|1, 1/2\rangle} \end{array} \right.$$

Notons $\{|R_1\rangle, |R_2\rangle, |R_3\rangle, |R_4\rangle\}$ la base des états moléculaires qui décrivent la voie d'entrée de la collision :

$|R_1\rangle$: état ionique de symétrie $^2\Sigma^+$ corrélé à $Cs^+ + H_2^-$

$|R_2\rangle = |0, 1/2\rangle$ (en représentation $|\Lambda, \Omega\rangle$) : état covalent de symétrie $^2\Sigma^+$ corrélé à $Cs(7P_{1/2, 3/2}) + H_2$

$|R_3\rangle = |1, 1/2\rangle$: état covalent de symétrie $^2\Pi^+$ corrélé à $Cs(7P_{1/2, 3/2}) + H$

$|R_4\rangle = |1, 3/2\rangle$: état covalent de symétrie $^2\Pi^+$ corrélé à $Cs(7P_{3/2}) + H$

Les potentiels correspondants sont représentés sur la figure (6).

Seuls les états pour lesquels $\Omega=1/2$ sont considérés dans le calcul puisque seul l'état $|R_2\rangle$ de symétrie Σ est électroniquement couplé à l'état ionique de même symétrie et l'interaction spin-orbite ne couple que des états de même Ω ; par conséquent, le calcul de dynamique ne tient pas compte de l'état $|R_4\rangle$ pour lequel $\Omega=3/2$, dont le poids dans la voie d'entrée sera toutefois pris en considération lors de l'évaluation de la section efficace de réaction à partir du niveau $Cs(7P_{3/2})$.

La probabilité de passage sur la surface ionique a été calculée à différentes énergies de collision comprises entre 0.03 eV et 0.13 eV; l'atome de césium est initialement dans un des deux états spectroscopiques $Cs(7P, ^2P_{1/2}^0)$ ou $Cs(7P, ^2P_{3/2}^0)$ et la distance internucléaire $R(Cs-H)$ est égale à 20 u.a.. L'évolution du système est calculée jusqu'à une valeur de $R(Cs-H)$ égale à 5.4 u.a. (qui correspond au minimum du potentiel de l'état $|R_1\rangle$) et on suppose que la section efficace de réaction est proportionnelle au carré du poids de la composante $|R_1\rangle$ à cette distance. Outre la probabilité de transition sur la surface ionique en géométrie colinéaire, la section efficace de réaction a été estimée en calculant un ensemble de trajectoires associées à différents paramètres d'impact b , échantillonnées d'après le nombre quantique de rotation J du rotateur linéaire $Cs-H-H$ (c'est à dire que le poids statistique d'un paramètre d'impact b_0 associé au moment cinétique J_0 est $(2J_0+1)$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} b = \{J(J+1) - \Omega^2\}^{1/2} / \mu v_0 \\ \mu : \text{masse réduite des réactants.} \\ v_0 : \text{vitesse relative initiale des réactants.} \end{array} \right.$$

On tient compte de l'énergie centrifuge E_R correspondante à travers un potentiel effectif V_{eff} :

$$\begin{cases} E_R(J) = \{J(J+1) - \Omega^2\} / 2I \\ I : \text{moment d'inertie du système linéaire Cs-H-H.} \\ V_{\text{eff}}(R) = V(R) + E_R(J) \end{cases}$$

La figure (7) montre l'évolution typique du poids des trois composantes au cours de la collision (ici représentée lorsque l'atome de césium est initialement dans l'état $7P_{1/2}$) : jusqu'à une distance internucléaire $R(\text{Cs-H})$ égale à environ 11 u.a., le système se comporte adiabatiquement, puis le couplage spin-orbite mélange les états $|R_2\rangle$ et $|R_3\rangle$ jusqu'à ce que $R(\text{Cs-H})$ atteigne 8.0 u.a., distance à partir de laquelle le poids de la composante $|R_2\rangle$ est presque totalement transféré sur l'état ionique $|R_1\rangle$; la probabilité de réaction est donc gouvernée par le poids de la composante $|R_2\rangle$ (de symétrie Σ) juste avant le croisement avec la surface ionique.

Le tableau I donne la variation de la section efficace de réaction avec l'énergie de collision pour les deux composantes $\text{Cs}(7P_{1/2})$ et $\text{Cs}(7P_{3/2})$. Le calcul de ces sections efficaces tient compte du poids initial de la composante non réactive $|R_4\rangle$.

énergie de collision	section efficace		rapport $\sigma_{1/2} / \sigma_{3/2}$
	$\sigma_{1/2}$	$\sigma_{3/2}$	
0.03	341	10	68
0.05	325	18	36
0.07	308	28	22
0.09	281	36	15 (5)
0.11	232	45	10
0.13	191	51	8

Tableau I: Sections efficaces de réaction à différentes énergies de collision pour les deux composantes de structure fine du césium; entre parenthèses, la valeur expérimentale de $\sigma_{1/2} / \sigma_{3/2}$ à 0.09 eV. (d'après [8])

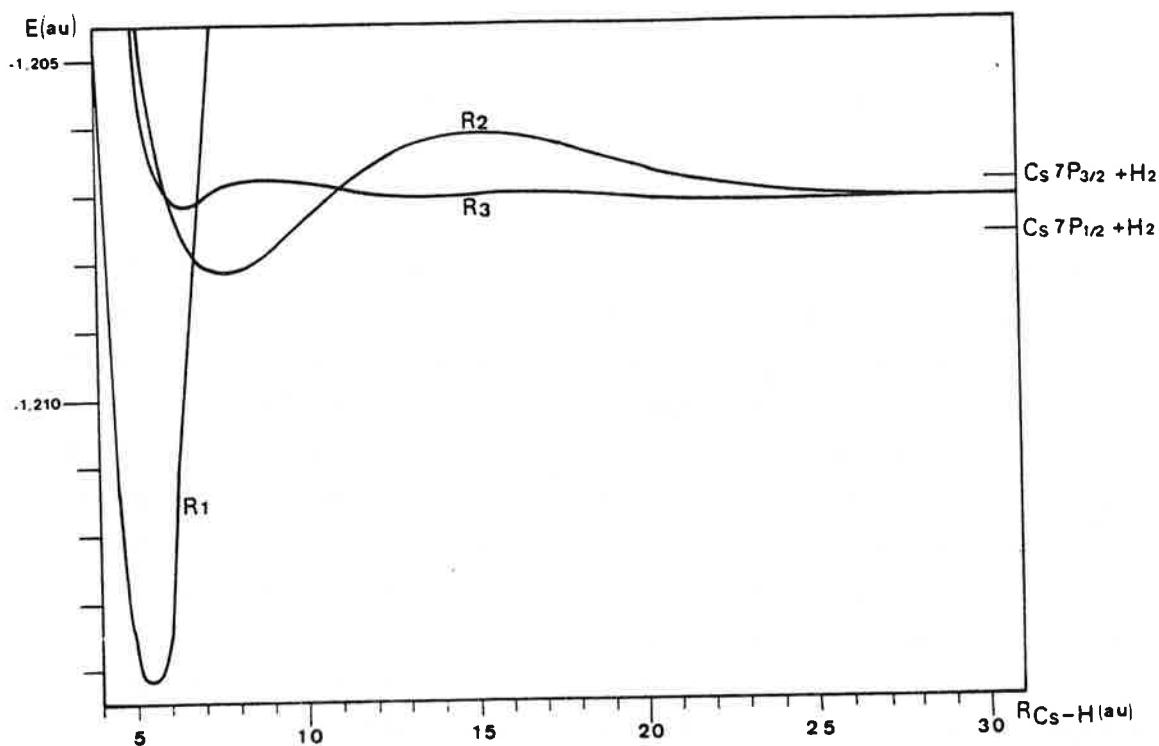


fig.6: Courbes de potentiel dans la voie d'entrée (on n'a pas tenu compte ici du couplage spin-orbite) [8].

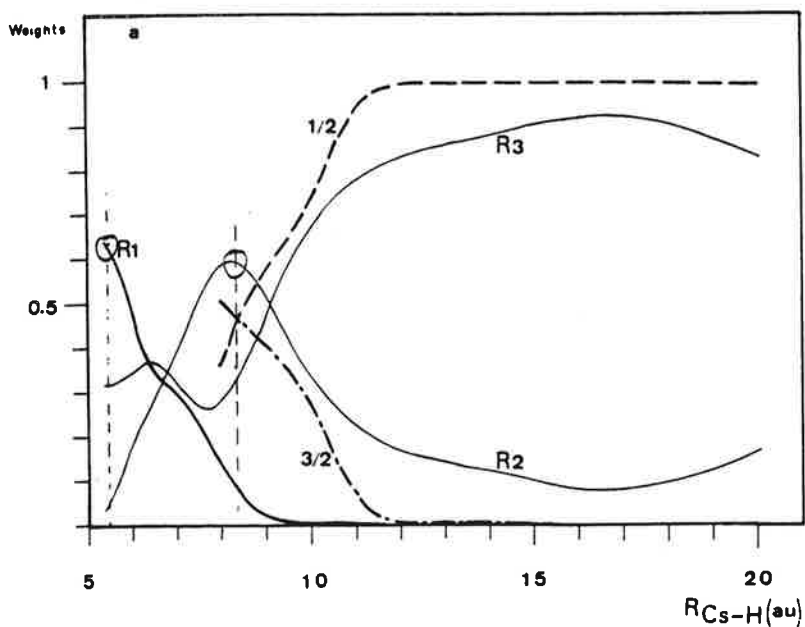


fig.7: Evolution du poids des composantes $|R_1\rangle$, $|R_2\rangle$ et $|R_3\rangle$ dans la voie d'entrée de la collision lorsque l'atome de césium est initialement dans l'état $7p_{1/2}$ pour une énergie de collision de 0.13 eV. On voit que le poids de la composante $|R_1\rangle$ à $R(\text{Cs-H})=5.4$ u.a., qui détermine la réactivité, est quasiment égal au poids de la composante $|R_2\rangle$ à $R(\text{Cs-H})=8.0$ u.a. [8].

Un calcul simple de dynamique a permis de rendre compte qualitativement de la différence relative de section efficace de réaction selon qu'on excite le césium sur les niveaux $7P_{1/2}$ ou $7P_{3/2}$. Outre la confirmation de l'hypothèse de harponnage et de la validité des surfaces de potentiel, l'importance prépondérante de la voie d'entrée de la collision et en particulier l'influence de la symétrie de l'état moléculaire des réactants sur la section efficace de réaction est ici mise en évidence. Afin de confirmer ce dernier point, un effet de structure hyperfine du césium a été calculé [3] et confronté à l'expérience.

III) EFFET DE STRUCTURE HYPERFINE.

L'idée de base est de modifier artificiellement la population initiale de l'état moléculaire de symétrie et de mesurer la corrélation entre cette population et la section efficace; on utilise la possibilité d'orienter partiellement l'orbitale $7P$ du césium en jouant sur la direction de la polarisation du laser exciteur par rapport à l'axe de collision qui est ici l'axe de quantification (voir par exemple [9] pour l'orientation d'une orbitale atomique par un laser).

La réactivité propre d'un *sous niveau* magnétique hyperfin est directement lié à sa projection sur les trois états $|R_2\rangle$, $|R_3\rangle$ et $|R_4\rangle$ dans la voie d'entrée. Dans le cas de l'excitation du césium sur le niveau $7P_{1/2}$, le poids des deux états $|R_2\rangle$ et $|R_3\rangle$ ne varie pas d'un sous niveau à l'autre, alors que pour l'excitation $7P_{3/2}$ le poids de la composante $|R_4\rangle$ qui ne réagit pas varie de façon considérable d'un sous niveau magnétique hyperfin à l'autre.

Ceci peut être mis en évidence en changeant l'orientation de la polarisation (linéaire) du laser exciteur par rapport à l'axe moléculaire initial de la collision (pris comme axe de quantification) car on modifie alors la population des sous niveaux magnétiques hyperfins : comme les sous niveaux hyperfins du niveau $7P_{1/2}$ réagissent d'une façon équivalente, on ne doit pas observer de variation de section efficace selon la composante hyperfine sélectionnée, alors que lorsque le césium est initialement sur le niveau $7P_{3/2}$ on doit observer une différence de réactivité selon le niveau hyperfin et la polarisation du laser exciteur.

HYPERFINE STRUCTURE EFFECT IN THE Cs(7P)+H₂ REACTION. EXPERIMENTAL OBSERVATION AND THEORETICAL INTERPRETATION

F.X. GADÉA^a, J.M. L'HERMITE^b, G. RAHMAT^b and R. VETTER^b

^a *Laboratoire de Physique Quantique, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France*

^b *Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex, France*

Received 5 July 1988; in final form 23 August 1988

Crossed-beam experiments at thermal energies show that a "hyperfine structure effect" occurs in the Cs(7P)+H₂→CsH+H reaction. Large variations of the cross section (30%) are observed on two hyperfine transitions, when the polarization axis of the laser beam which excites Cs atoms to 7P hyperfine levels is rotated with respect to the collision axis. An interpretation is given in the frame of the harpooning model, by considering symmetry and population of the incoming molecular states of the Cs-H₂ system.

1. Introduction

Crossed-beam experiments on the Cs(7P)+H₂→CsH+H reaction have already shown the existence of a "fine structure effect" (for a review of spin-orbit effects on reactivity, see ref. [1]) upon reactivity, since the Cs(7P_{1/2}) level is globally four times as reactive as the Cs(7P_{3/2}) one, in spite of its lower potential energy [2,3]. This effect was interpreted [4,5] in the framework of the harpooning model which is likely to occur in this reaction, as it was suggested after calculations of quasi-diabatic potential energy surfaces [6,7] and dynamics of collision [8,9].

Calculations in ref. [4] pointed out that the reactivity depends on symmetries of the wavefunction at the crossing (≈ 8 au) between the neutral Cs(7P)+H₂ entrance valley and the ionic Cs⁺H₂⁻ surface. Consequently this reactivity depends on initial symmetries of reagents at infinite distance of approach and on dynamical couplings up to 8 au. In an attempt to study more precisely these effects, we performed a series of measurements where the symmetry of the reagent system was more precisely defined: we used polarized laser light to populate a *given hyperfine level* of cesium in the 7P state and we varied the population of its magnetic sub-levels, by rotating the polarization axis of the laser light with

respect to the collision axis. Experimental results showed large variations of the reactive cross section for two hyperfine levels of Cs(7P_{3/2}), when the polarization axis was either perpendicular or parallel to the collision axis. A quantitative interpretation is proposed here: the reactivity of a given hyperfine level is estimated in the framework of the harpooning model, in a collinear geometry of approach, by calculating the weight of the ²Σ component of the wavefunction arising from individual magnetic sub-levels; population of these sub-levels is approximated through selection rules associated to optical pumping.

2. Experiment

Reactive cross sections related to hyperfine levels of cesium were measured in a crossed-beam experiment, where excitation of Cs atoms is performed by use of a linearly polarized laser beam and where detection of CsH product molecules is obtained through laser-induced fluorescence techniques. A supersonic beam of molecular hydrogen and a beam of cesium atoms intersect at right angles in a collision chamber, so that the collision energy is 0.09 eV in the center of mass and the collision axis is nearly along the hydrogen beam axis. Two cw, single-mode, tunable,

collinear laser beams cross these particle beams at the collision volume, perpendicularly to the collision plane: the first one is locked on a definite $6S_{1/2}, F'' \rightarrow 7P_{1/2,3/2}, F'$ hyperfine transition of Cs atoms through their fluorescence light, and the second one is scanned over a definite $X^1\Sigma^+(v''=0, J'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=5, J''+1)$ absorption line of CsH molecules. The fluorescence light emitted by these molecules is collected by a parabolic mirror and focused onto the cathode of a low noise photomultiplier; the corresponding photon-counting signal is recorded versus laser frequency on a multichannel analyzer. Rotation of the polarization axis is performed by use of two Fresnel rhombs hold at the output of the first laser. Throughout measurements, we ensured a constant illumination of the collision volume ($\approx 1 \text{ mm}^3$) when rotating the polarization axis.

Fig. 1 shows two typical fluorescence spectral profiles when the second laser is scanned over the R(11) transition of CsH, for two different polarization directions, in case of the $6S_{1/2}, F''=4 \rightarrow 7P_{3/2}, F'=5$ hyperfine transition. Relative cross sections were measured after division of the integrated fluorescence profile by the corresponding residual fluorescence background (proportional to the population of excited Cs atoms) and by the square root of the second laser flux, to take saturation effects into account, as was shown earlier in another crossed-beam experiment [10].

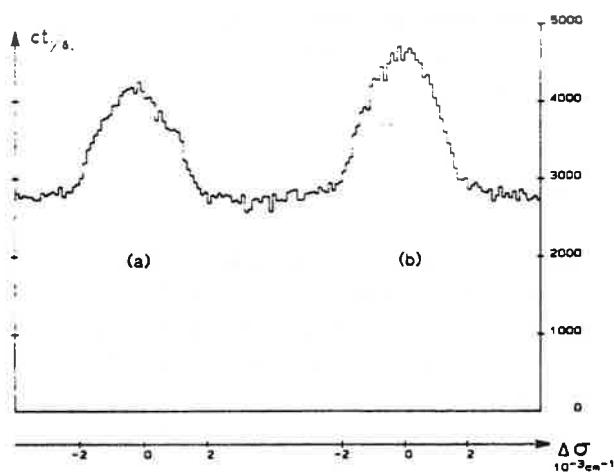


Fig. 1. Recorded profiles of the R(11) absorption line of CsH when cesium is excited on the $6S_{1/2}, F''=4 \rightarrow 7P_{3/2}, F'=5$ transition: (a) perpendicular case; (b) parallel case. The background is due to the residual fluorescence of Cs atoms.

Table 1
Cross sections of the R(11) transition of CsH

Cs transition $6S_{1/2} \rightarrow 7P_{1/2}$	Experimental cross sections			
	σ_{\parallel}	σ_{\perp}	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	
$F''=3 \quad F'=4$	23.7 ± 1.0	24.5 ± 1.5	0.97 ± 0.10	
	$F'=3$	24.0 ± 1.5	1.00 ± 0.10	
$F''=4 \quad F'=4$	25.0 ± 0.5	24.0 ± 1.0	1.04 ± 0.06	
	$F'=3$	25.3 ± 0.5	1.05 ± 0.05	
$6S_{1/2} \rightarrow 7P_{3/2}$	σ	σ_{\perp}	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	
$F''=3 \quad F'=4$	9.4 ± 0.3	10.0 ± 0.3	0.94 ± 0.07	
	$F'=3$	11.2 ± 0.4	8.6 ± 0.3	1.30 ± 0.08
	$F'=2$	10.2 ± 0.3	10.5 ± 0.3	0.97 ± 0.07
$F''=4 \quad F'=5$	12.4 ± 0.4	9.9 ± 0.4	1.30 ± 0.07	
	$F'=4$	11.2 ± 0.3	10.8 ± 0.4	1.04 ± 0.06
	$F'=3$	12.8 ± 0.4	12.0 ± 0.4	1.07 ± 0.07

Cross sections measured of the R(11) transition of CsH are indicated in table 1 (σ_{\parallel} and σ_{\perp} for parallel and perpendicular polarizations respectively, in arbitrary units), for all allowed hyperfine transitions, together with σ/σ_{\perp} ratios. For $7P_{1/2}$ hyperfine levels, rotation of the polarization axis, from perpendicular to parallel, does not induce variation of the cross section, at the accuracy of the experiment (5–10%); for $7P_{3/2}$ hyperfine levels, this rotation yields a noticeable increase of the cross section (30%) for two hyperfine transitions and smaller effects for the others, still at the limit of accuracy, 7% typically. Measurements performed on other transitions of CsH lead to identical $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ ratios.

3. Theoretical interpretation

Interpretation starts from the assumption that a harpooning mechanism is at the origin of the reaction and acts as follows: at a Cs–H₂ distance of the order of 8 au, the Cs(7P) + H₂ system jumps onto the ionic surface of the Cs⁺H₂⁻ intermediate, which further dissociates into CsH + H products. In a collinear geometry of approach, among $^2\Sigma$ and $^2\Pi$ incoming states, only the formers are efficient to induce transitions of the system to the ionic intermediate state, which has also a $^2\Sigma$ symmetry. In the entrance channel, at infinite Cs–H₂ distance, the expansion of

$|J, m_J\rangle$ cesium states over the $|\Omega\rangle$ molecular basis is:

for Cs($7P_{1/2}$):

$$|1/2, \pm 1/2\rangle = \sqrt{1/3} |\Sigma\rangle - \sqrt{2/3} |\Pi\rangle;$$

for Cs($7P_{3/2}$):

$$|3/2, \pm 3/2\rangle = |\Pi\rangle,$$

$$|3/2, \pm 1/2\rangle = \sqrt{2/3} |\Sigma\rangle + \sqrt{1/3} |\Pi\rangle.$$

As the weight of $^2\Sigma$ states is $1/3$ for both levels, the relative cross sections should be equal for a uniform population density. This is why it was necessary to invoke other considerations to explain the "fine structure effect": hemiquantal dynamical calculations showed that a strong interaction occurs between the incoming $^2\Sigma$ and $^2\Pi$ states, leading to a $^2\Sigma$ weigh larger for the Cs($7P_{1/2}$) channel than for the Cs($7P_{3/2}$) one, at the intersection with the $^2\Sigma$ ionic state [4,5].

Fig. 2 shows the hyperfine pattern and the various allowed transitions of cesium (Cs has a nuclear spin of $7/2$). Hyperfine splittings being very small compared to fine ones (typically 10^{-3} cm^{-1} compared to 10^2 cm^{-1}), one can neglect hyperfine couplings in the entrance channel. Under these conditions, $|J, m_J\rangle$ states are "eigenvectors" for the observable cross section, with eigenvalues $R_{1/2}$ for $|1/2, \pm 1/2\rangle$, $R_{3/2}$ for $|3/2, \pm 1/2\rangle$ and 0 for $|3/2, \pm 3/2\rangle$ since

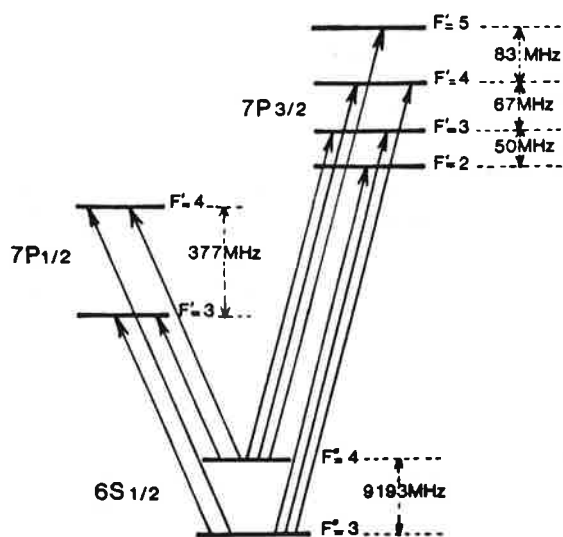


Fig. 2. Allowed hyperfine transitions of cesium (not on scale).

it is correlated to $^2\Pi$ states only. As a consequence, dynamical effects in the entrance channel are included in $R_{1/2}$ and $R_{3/2}$ and they do not depend on hyper-fine structure.

$|F', m_{F'}\rangle$ magnetic hyperfine sub-levels are expressed in the $|J, m_J\rangle$ basis as follows:

for Cs($7P_{3/2}$):

$$|F', m_{F'}\rangle = \alpha_{m_{F'}} |3/2, 3/2\rangle + \beta_{m_{F'}} |3/2, 1/2\rangle \\ + \tau_{m_{F'}} |3/2, -1/2\rangle + \delta_{m_{F'}} |3/2, -3/2\rangle;$$

for Cs($7P_{1/2}$):

$$|F', m_{F'}\rangle = \epsilon_{m_{F'}} |1/2, 1/2\rangle + \mu_{m_{F'}} |1/2, -1/2\rangle,$$

where α , β , τ , δ , ϵ and μ are Clebsch-Gordan coefficients. From the above considerations and for a given repartition of population among the $2F' + 1$ magnetic sub-levels, the cross sections are:

for Cs($7P_{3/2}$):

$$\sigma_{F'} = R_{3/2} \sum_{m_{F'}} N_{m_{F'}} (\beta_{m_{F'}}^2 + \tau_{m_{F'}}^2);$$

for Cs($7P_{1/2}$):

$$\sigma_{F'} = R_{1/2} \sum_{m_{F'}} N_{m_{F'}} (\epsilon_{m_{F'}}^2 + \mu_{m_{F'}}^2),$$

where the $N_{m_{F'}}$ stand for the populations of magnetic sub-levels, with the sum normalized to one. In these expressions, $\beta_{m_{F'}}^2 + \tau_{m_{F'}}^2$ represents the specific reactivity of a Cs($7P_{3/2}$) $m_{F'}$ sub-level (remember that $\alpha_{m_{F'}}$ and $\delta_{m_{F'}}$ have no contribution) and $\epsilon_{m_{F'}}^2 + \mu_{m_{F'}}^2$ is always equal to one, hence the constant reactivity of all Cs($7P_{1/2}$) sub-levels.

The polarization orientation of the laser light which is used to excite Cs atoms determines the relative populations of the various magnetic hyperfine sub-levels. In the molecular basis, the quantization axis is the collision axis (almost along the hydrogen beam under our experimental conditions); then, selection rules are $\Delta m_{F'} = 0$ (" π " transitions) when polarization axis and collision axis are parallel, and $\Delta m_{F'} = \pm 1$ (" σ_+ " and " σ_- " transitions with equal probability) when these axes are perpendicular. Calculation of $N_{m_{F'}}$ is straightforward if one assumes:

- (i) equal population for all magnetic hyperfine sub-levels of the ($6S_{1/2}$) ground level of cesium,
- (ii) equal probability for all $m_{F'} \rightarrow m_{F'}$ allowed transitions,
- (iii) the same lifetime for all $m_{F'}$ sub-levels.

With these reductive hypotheses, only the popu-

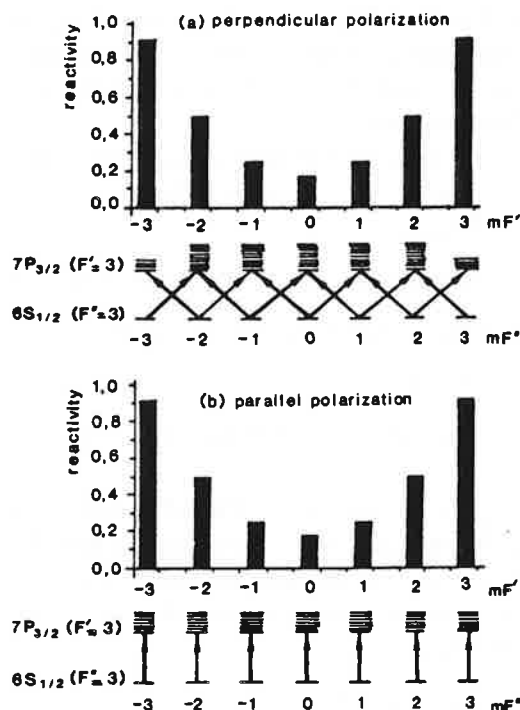


Fig. 3. Values of $\beta^2 + \tau^2$ for the $7P_{3/2}$, $F''=3$ magnetic hyperfine sub-levels. Arrows indicate $6S_{1/2}$, $F''=3 \rightarrow 7P_{3/2}$, $F'=3$ allowed transitions in the case of perpendicular (a) and parallel (b) polarizations with respect to the hydrogen beam axis. Under our approximations, the $m_{F'} = \pm 3$ sub-levels are nearly half-populated when the polarization axis is rotated from parallel to perpendicular.

lations of the two or four extreme magnetic sub-levels may vary significantly (by a factor 2 nearly) when one rotates the polarization of the laser beam and so, polarization effects are important when the reactivity of these extreme sub-levels largely differs from the mean reactivity of the hyperfine level itself. For instance, a strong effect is predicted for the $6S_{1/2}$, $F''=3 \rightarrow 7P_{3/2}$, $F'=3$ transition where the $m_{F'} = \pm 3$ magnetic sub-levels have a reactivity twice as large as the mean reactivity of the level ($\beta^2 + \tau^2 = 0.92$, compared to 0.5) (see fig. 3). On the contrary, lack of polarization effects and equal cross sections for the two hyperfine levels of Cs ($7P_{1/2}$) are due to the constant reactivity of all magnetic sub-levels. Calculated values of $\sigma/R_{1/2}$ and $\sigma/R_{3/2}$ are shown in table 2, in case of parallel and perpendicular polarizations.

4. Discussion

In order to verify the validity of our model which neglects hyperfine couplings in the entrance channel, i.e. constant $R_{1/2}$ and $R_{3/2}$ coefficients, we have plotted their "experimental" values in table 2 (they are equal to the experimental cross sections of table 1 divided by the corresponding theoretical values of

Table 2
Calculated and experimental values of $\sigma/R_{1/2}$ and $\sigma/R_{3/2}$

Cs transition		Calculated			Experimental		
		$\sigma/R_{1/2}$	$\sigma_{\perp}/R_{1/2}$	σ/σ_{\perp}	$R_{1/2}$	σ/σ_{\perp}	
$6S_{1/2} \rightarrow 7P_{1/2}$					\parallel	\perp	
$F''=3$	$F'=4$	1	1	1	23.7	24.5	0.97 ± 0.10
	$F'=3$	1	1	1	24.0	24.0	1.00 ± 0.10
$F''=4$	$F'=4$	1	1	1	25.0	24.0	1.04 ± 0.06
	$F'=3$	1	1	1	25.3	24.1	1.05 ± 0.05
$6S_{1/2} \rightarrow 7P_{3/2}$					$R_{3/2}$		σ/σ_{\perp}
		$\sigma/R_{3/2}$	$\sigma_{\perp}/R_{3/2}$	σ/σ_{\perp}	\parallel	\perp	
$F''=3$	$F'=4$	0.44	0.46	0.96	21.4	21.7	0.94 ± 0.07
	$F'=3$	0.50	0.43	1.16	22.4	20.0	1.30 ± 0.08
	$F'=2$	0.50	0.50	1.00	20.4	21.0	0.97 ± 0.07
$F''=4$	$F'=5$	0.61	0.52	1.05	20.3	19.0	1.30 ± 0.07
	$F'=4$	0.50	0.47	1.06	22.4	23.0	1.04 ± 0.06
	$F'=3$	0.50	0.50	1.00	25.6	24.0	1.07 ± 0.07

$\sigma/R_{1/2}$ and $\sigma/R_{3/2}$): experimental $R_{1/2}$ and $R_{3/2}$ coefficients appear roughly constant, at 4% and 10% respectively, and the ratio of their mean value is equal to 1.1 ± 0.1 ; this value is much smaller than the one predicted in a simplified collinear model [4] but this discrepancy does not affect the calculations relative to hyperfine structure. Experimental and theoretical $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ ratios are in general agreement for Cs($7P_{1/2}$) hyperfine levels; for two transitions involving Cs($7P_{3/2}$) hyperfine levels, the polarization effect which is observed (30%) is more important than expected (16% and 5%) but for the others which show a smaller effect, the agreement is correct within experimental uncertainty.

Orbital alignment of atomic reagents was already studied in reactions involving a harpooning mechanism and its effects were also explained in terms of molecular symmetry in the entrance channel: weak effects were measured for example in $\text{Ca}(^1P_1) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl} + \text{H}$ [11], or $\text{Na}(4d) + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$ [12] or other reactions involving excited atoms (for a review about polarization effects, see ref. [13]). The strong effect that we observe here is connected to well defined *hyperfine transitions* of cesium and it is not smeared out under our experimental conditions; no effect was observed in the $\text{Na}(3P_{3/2}, F' = 3) + \text{O}_2$ reaction, which was studied through excitation of one hyperfine component only [14].

To conclude, the agreement between measurements and calculations is generally good, except for one hyperfine component which exhibits a $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ experimental ratio larger than expected. To increase the validity of the model and to broaden its field of application, it would be necessary first to have a better estimate of the populations in the magnetic hyperfine sub-levels, for example by taking into account the influence of all transitions which connect the hyperfine levels correlated to the other excited states of cesium (6P, 5D and 7S), together with the influence of the energy density of the laser beam which excites the atoms (experiments could be performed in this direction); second, it would be necessary to introduce a more realistic model of collision, with oblique geometries of approach, rotation of reagents, ... Beside their intrinsic interest, "hyperfine structure effects" appear as fruitful means to investigate the mechanism of chemical reactions. To go further on,

it could be worthwhile to examine the effect of orbital alignment upon the angular distribution of products: for products scattered in the collision plane, cross sections should be different for σ_{+} and σ_{-} circularly polarized light, as it was observed recently in inelastic collisions [15].

Acknowledgement

We wish to thank D. Garcès for her constant participation to the experiment, A. Richard, who built up the data processing system, P. Chardonnet and D. Le Levier for their contribution during a training period.

References

- [1] P.J. Dagdigan and M.L. Campbell, *Chem. Rev.* 87 (1987) 1.
- [2] C. Crépin, J.-L. Picqué, G. Rahmat, J. Vergès, R. Vetter, F.X. Gadéa, M. Pélissier, F. Spiegelmann and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Letters* 110 (1984) 395.
- [3] G. Rahmat, F. Spiegelmann, J. Vergès and R. Vetter, *Chem. Phys. Letters* 135 (1987) 459.
- [4] F.X. Gadéa and J. Durup, *Chem. Phys. Letters* 138 (1987) 43.
- [5] F.X. Gadéa, Thèse d'Etat, Université de Toulouse (1987).
- [6] G. Rahmat, J. Vergès, R. Vetter, F.X. Gadéa, M. Pélissier and F. Spiegelmann, in: *Recent advances in molecular reaction dynamics*, eds. R. Vetter and J. Vigué (CNRS, Paris, 1986) p. 225.
- [7] F.X. Gadéa, F. Spiegelmann, M. Pélissier and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4872.
- [8] B. Lepetit, M. Le Dourneuf, J.-M. Launay and F.X. Gadéa, *Chem. Phys. Letters* 135 (1987) 377.
- [9] B. Lepetit, M. Le Dourneuf, J.-M. Launay and F.X. Gadéa, *Chem. Phys.* 117 (1987) 17.
- [10] N. Billy, B. Girard, G. Gouédard and J. Vigué, *Mol. Phys.* 61 (1987) 65.
- [11] C.T. Rettner and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2416.
- [12] P.S. Weiss, J.-M. Mestdagh, H. Schmidt, M.F. Vernon, M.H. Covinsky, B.A. Balko and Y.T. Lee, in: *Recent advances in molecular reaction dynamics*, eds. R. Vetter and J. Vigué (CNRS, Paris, 1986) p. 15.
- [13] R.B. Bernstein, D.R. Herschbach and R.D. Levine, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5365.
- [14] C.C. Tung, G.P. Reck and E.H. Rothe, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 5981.
- [15] R. Düren and E. Hasselbrink, *Proceedings of the XIth International Symposium on Molecular Beams*, Edinburgh (1987) p. 111.

IV) CALCUL QUANTIQUE DES SECTIONS EFFICACES TOTALES ET DIFFERENTIELLES.

Les calculs de dynamique hémiquantique ne s'intéressaient qu'à la voie d'entrée de la collision; si leur but, l'étude de l'influence de l'état des réactants sur la réactivité du système, a été atteint, ils se révèlent par contre incapables de conduire à d'autres résultats susceptibles d'être comparés à l'expérience : d'une part, les section efficaces totales sont irréalistes puisqu'on a négligé le "quenching" vers les surfaces corrélées aux états 6S,6p,5d et 7s du césium; d'autre part, les sections efficaces différentielles ne peuvent être obtenues puisque les trajectoires ne sont pas menées jusqu'à la dissociation des produits CsH et H.

Le calcul présenté ici est basé sur la résolution dans l'espace à trois dimensions d'un système d'équations couplées similaire au système (1) ("close-coupling") utilisant les coordonnées hypersphériques [10], dans le cadre du "Rotating Linear Model" qui tient compte de la rotation globale du complexe triatomique et permet ainsi d'avoir accès aux sections efficaces différentielles à partir de surfaces de potentiel limitées à la géométrie colinéaire.

A) Le "Rotating Linear Model" en coordonnées hypersphériques.

Si on considère un système triatomique ABC décrit par les coordonnées de Jacobi \bar{R}_λ et \bar{r}_λ (λ désigne la configuration du système, A+BC, AB+C, AC+B ou A+B+C), les coordonnées hypersphériques (ρ, ω) s'écrivent :

$$\begin{cases} \rho = (R_\lambda^2 + r_\lambda^2)^{1/2} \\ \omega = \arctan(r_\lambda/R_\lambda) \end{cases} \quad (4)$$

avec

$$\begin{cases} R_\lambda^2 = \bar{R}_\lambda^2 \mu_R / \mu \\ r_\lambda^2 = \bar{r}_\lambda^2 \mu_r / \mu \end{cases}$$

μ_R et μ_r sont les masses réduites associées aux coordonnées R et r, et μ la masse réduite du système triatomique. Dans la configuration A+BC, par

exemple :

$$\mu_R = \mu_{A, BC} = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$$

$$\mu_r = \mu_{B, C} = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C}$$

$$\mu = \left[\frac{m_A \cdot m_B \cdot m_C}{m_A + m_B + m_C} \right]^{1/2}$$

Le rayon hypersphérique ρ caractérise la taille du complexe et l'angle hypersphérique ω la configuration du système (figure 8).

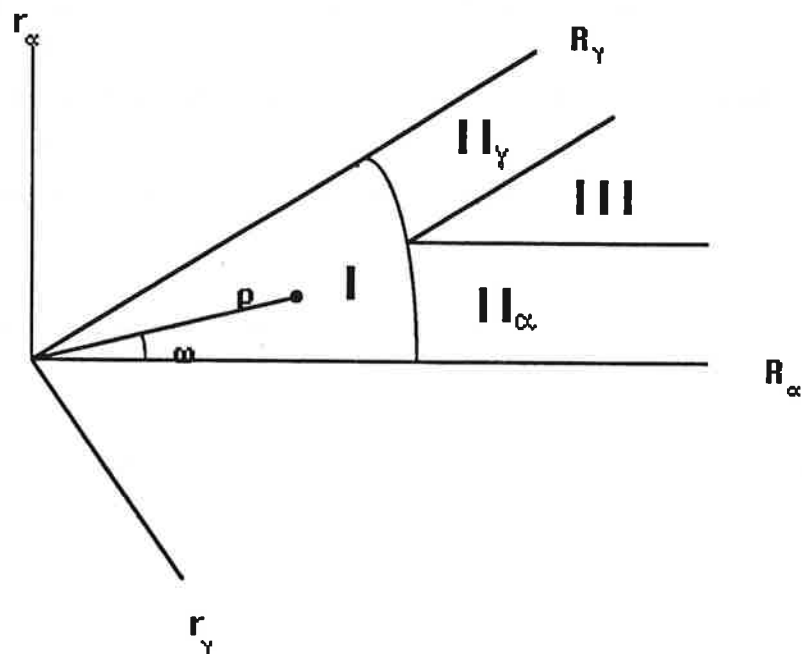


fig.8: L'espace décrit en coordonnées hypersphériques peut être divisé schématiquement en trois régions :

I : zone du complexe.

II : zone de dissociation binaire $A+BC$ (α) ou $AB+C$ (γ).

III: zone de dissociation triatomique.

L'équation de Shrödinger, formellement identique à celle d'une particule de masse μ se déplaçant dans un potentiel à deux dimensions, s'écrit dans ces coordonnées :

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{2\mu\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} + \frac{J^2}{2\mu\rho^2} + \frac{3}{8\mu\rho^2} + H^{el}(\rho, \omega, q_e) - E \right] \Psi(\rho, \omega, \theta, \phi, q_e) = 0 \quad (5)$$

où Ψ est la fonction d'onde normalisée $\rho^{3/2}\bar{\Psi}$ et q_e représente globalement les coordonnées électroniques.

à l'intérieur d'un sous espace correspondant à un nombre quantique J donné, la résolution de l'équation (5) s'effectue en trois étapes :

i) Une base d'états électrovibrationnels adiabatiques $\{\Xi_k\}$ est calculée en diagonalisant l'hamiltonien de l'équation (5) dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (le premier terme disparaît puisque ρ est considéré comme un paramètre) et en remplaçant l'opérateur de rotation J^2 par la valeur propre correspondante $J(J+1)$:

$$\left[-\frac{1}{2\mu\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu\rho^2} + \frac{3}{8\mu\rho^2} + H^{el}(\rho, \omega, q_e) - \varepsilon_{k,J} \right] \Xi_k(\rho, \omega, q_e) = 0 \quad (6)$$

Les énergie propres correspondantes $\varepsilon_{k,J}$ s'écrivent en fonction de J et $\varepsilon_{k,J=0}$:

$$\varepsilon_{k,J} = \varepsilon_{k,J=0} + \frac{J(J+1)}{2\mu\rho^2}$$

ii) Les fonctions d'onde radiales sont solution de l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \varepsilon_{k,J}(\rho) - E \right] f_{k,J}(\rho) = \sum_{k'} C_{kk'}(\rho) f_{k',J}(\rho) \quad (7)$$

où les éléments $C_{kk'}(\rho)$ représentent les couplages non adiabatiques (similaires aux termes Q_{ij} et P_{ij} de la formule 2)).

Si la dépendance en J de la fonction d'onde est décrite par un polynôme de Legendre $P^J(\cos\theta)$, la fonction d'onde $\Psi^J(\rho, \omega, \theta, \phi, q_e)$ est décomposée sous la forme :

$$\Psi^J(\rho, \omega, \theta, \phi, q_e) = P^J(\cos\theta) \sum_k \Xi_k(\rho; \omega, q_e) f_k^J(\rho) \quad (8)$$

iii) Les fonctions d'onde Ψ^J sont raccordées aux solutions asymptotiques Ψ_λ^J qui s'écrivent en coordonnées cartésiennes :

$$\Psi_\lambda^J(R_\lambda, r_\lambda, q_e) = P^J(\cos\theta) \frac{1}{\rho} \sum_{I\nu} \Phi_1(R_\lambda, r_\lambda, q_e) \chi_{I\nu}(r_\lambda) f_{\lambda I\nu}^J(R_\lambda) \quad (9)$$

Les produits $\Phi_1 \chi_{I\nu}$ sont les états asymptotiques des fragments, d'énergie $\epsilon_{\lambda I\nu}$, et les fonctions radiales $f_{\lambda I\nu}^J$ vérifient :

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R_\lambda^2} + \frac{1}{2\mu R_\lambda^2} + \epsilon_{\lambda I\nu} - E \right] f_{\lambda I\nu}^J = 0 \quad (10)$$

dont les solutions sont des fonctions de Bessel d'ordre $\nu_J = -\frac{1}{2} + \left[(J+1/2)^2 + 1 \right]^{1/2}$

Le raccordement entre les fonctions d'onde hypersphériques Ψ^J et asymptotiques Ψ_λ^J permet de déterminer pour chaque J la matrice de diffusion S^J et les probabilités partielles de diffusion :

$$P_{\lambda I\nu \rightarrow \lambda' I'\nu'}^J = |S_{\lambda I\nu \rightarrow \lambda' I'\nu'}^J|^2 \quad (11)$$

d'un état initial $\lambda I\nu$ vers un état final $\lambda' I'\nu'$.

La sommation sur J, moment cinétique total du complexe colinéaire, conduit aux sections efficaces totales

$$\sigma_{\lambda I\nu \rightarrow \lambda' I'\nu'} = \frac{\pi}{k_{\lambda I\nu}^2} \sum_J (2J+1) |S_{\lambda I\nu \rightarrow \lambda' I'\nu'}^J|^2 \quad (12)$$

et différentielles

$$\frac{d\sigma_{\lambda I\nu \rightarrow \lambda' I'\nu'}}{d\Omega} = \frac{1}{4k_{\lambda I\nu}^2} \left| \sum_J (2J+1) S_{\lambda I\nu \rightarrow \lambda' I'\nu'}^J \exp[i\pi(J-\nu_J)] P^J(\cos\theta) \right|^2 \quad (13)$$

B) Résultats sur le système $\text{Cs}(7P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$.

La base des six états diabatiques $\{\Psi_{6s}, \dots, \Psi_{\text{ion}}\}$ de la section I) de ce chapitre a servi à construire la base hypersphérique associée $\{\Xi_k\}$ grâce à l'équation 8) et l'équation hyperradiale 10) a été calculée pour des valeurs de ρ variant entre 4 u.a. et 13 u.a.

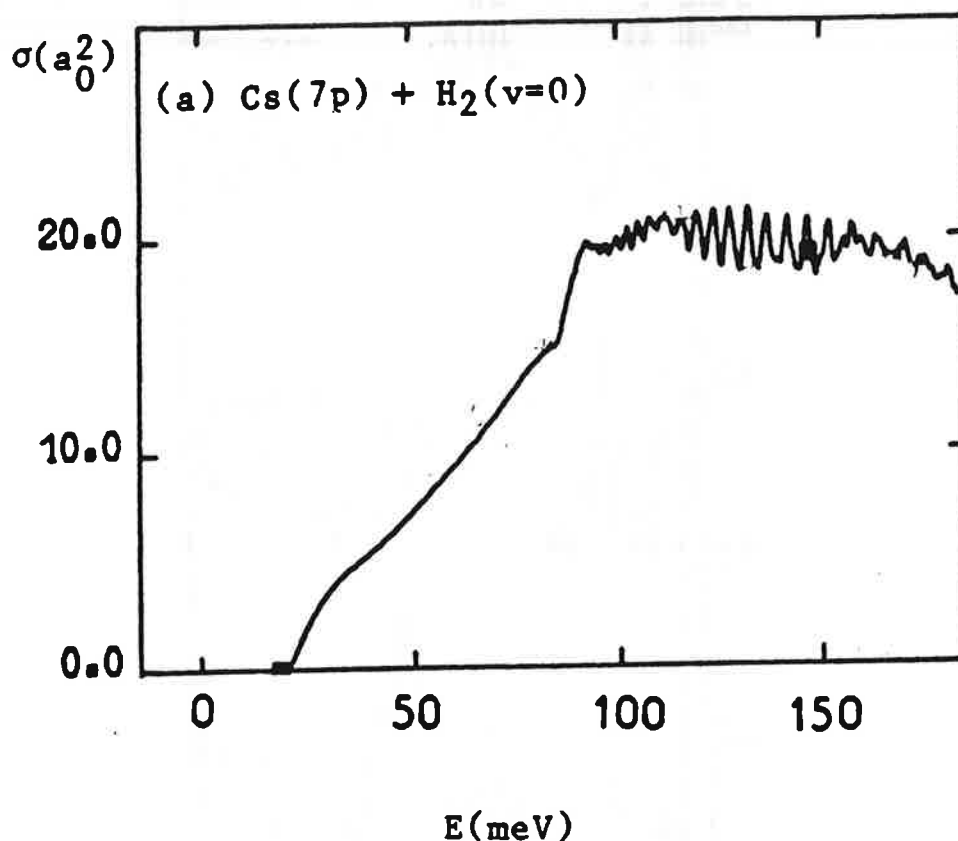


fig.9: Section efficace de réaction totale en fonction de l'énergie de collision. Le zéro d'énergie correspond au fond de la vallée des produits CsH+H pour une distance CsH-H infinie.[2]

La section efficace de réaction à faible énergie de collision $\sigma(E_c)$ (fig.9) montre une variation presque linéaire depuis le seuil de réaction jusqu'à une énergie E_c légèrement supérieure à 0.12 eV, puis présente des oscillations de faible amplitude autour d'une valeur moyenne $\sigma(E_c) \approx 20 \text{ u.a.}^2$. On peut comparer cette valeur aux 200 u.a.² obtenues si l'on fait l'hypothèse que toutes les collisions de paramètre d'impact inférieur à 8 u.a. (distance de harponnage) sont réactives : les neuf dixièmes des réactants se désexcitent vers les surfaces non réactives au cours de la collision.

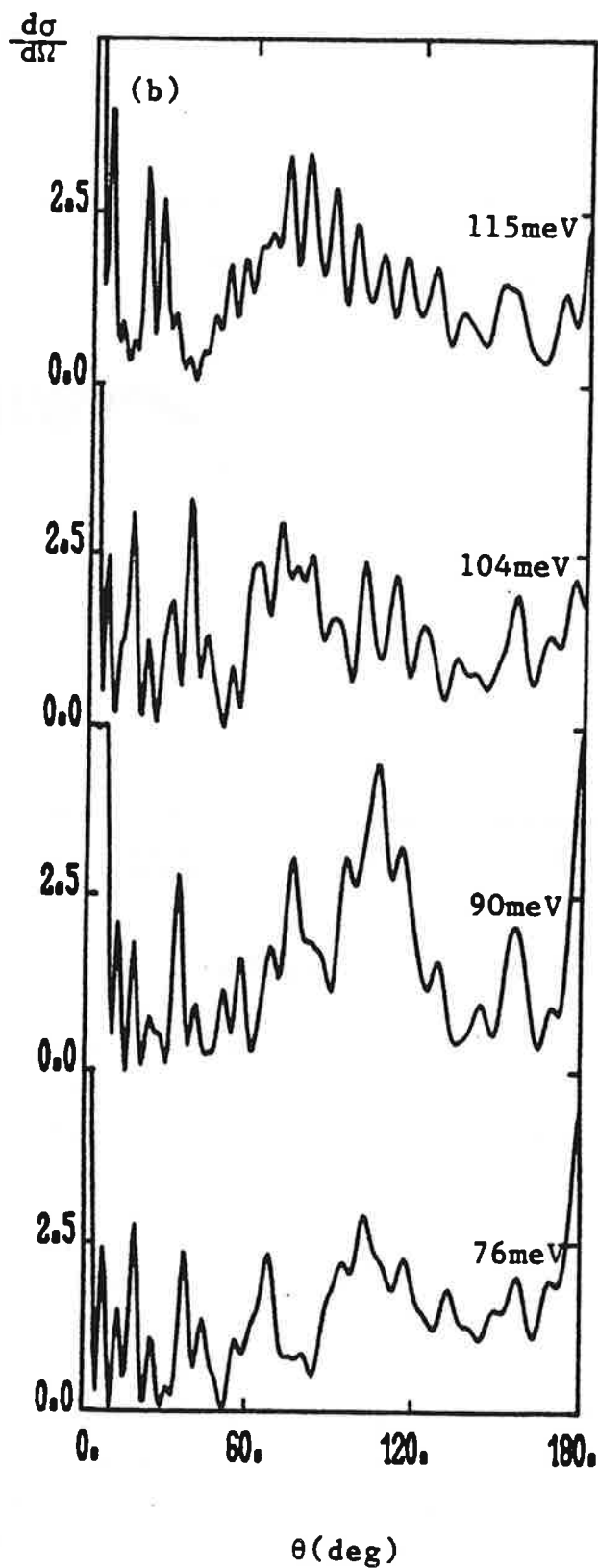


fig.10 : Sections efficaces différentielles dans le domaine des énergies de collision expérimentales. (le zéro d'énergie est ici l'énergie de l'état $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2$ lorsque les réactants Cs et H_2 sont infiniment éloignés) [2].

La figure 10 montre la variation de la section efficace de réaction en fonction de l'angle de diffusion du produit CsH. A toutes les énergies, si l'on fait abstraction des nombreuses oscillations, la caractéristique qui se dégage de cette section efficace différentielle est la forte diffusion "vers l'avant", aux angles compris entre 0 et 10° environ. Ceci est caractéristique des réactions de harponnage et nous y reviendrons dans le chapitre consacré au calcul de dynamique par la méthode des trajectoires classiques.

V) CONCLUSION.

Des calculs de dynamique quantique et hémiquantique sur des surfaces de potentiel *ab initio* ont apporté des informations complémentaires sur les mécanismes de la réaction en collision unique $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2 \rightarrow \text{CsH}+\text{H}$. Les premiers, focalisés sur la voie d'entrée de la collision, ont confirmé l'hypothèse de harponnage et ont révélé d'importants effets de symétrie des orbitales moléculaires qui se traduisent par des différences de section efficace de réaction en fonction de l'état spectroscopique initial de l'atome de césium. Les calculs quantiques, qui s'intéressent plus directement aux produits de réaction, montrent d'une part que la section efficace de réaction totale est fortement abaissée par le "quenching" vers des états non réactifs (un dixième seulement des réactants qui ont subi la transition de l'état initial $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2$ vers la surface ionique Cs^+H_2^- conduisent à la formation des produits CsH et H), et révèlent d'autre part une section efficace différentielle qui privilégie la diffusion "vers l'avant" fréquemment rencontrée dans les réactions de harponnage. Enfin, les surfaces de potentiel elles-mêmes nous apprennent qu'il n'y a pas de barrière de potentiel supérieure à 0.03 eV dans la voie d'entrée.

Malgré leur aptitude à expliquer certains résultats expérimentaux, ces calculs souffrent d'une restriction majeure puisqu'ils ont été réalisés sur des surfaces de potentiel limitées à la géométrie colinéaire. Ils ne peuvent en particulier donner les distributions rotationnelles (variation de la section efficace de réaction avec J, nombre quantique de rotation du produit CsH) et les sections efficaces différentielles résolues en J, seuls résultats directement comparables à nos mesures. C'est une des raisons qui nous ont poussé à entreprendre le calcul de dynamique classique sur une surface de

potentiel semi-empirique à trois dimensions qui fait l'objet du chapitre IV de ce mémoire.

références :

- [1] J.L. Picqué, J.Vergès & R.Vetter, *J.Phys.Lett.*, 41, (1980)
- [2] B.Lepetit, J.-M.Launay & M. Le Dourneuf, *Chem. Phys.*, 134, 1, (1989)
- [3] F.X.Gadea, thèse d'état (1987)
- [4] J.P.Visticot, M.Ferray, J.Loizingot, B.Sayer, *J.Cem.Phys*, 79, 2839 (1983)
- [5] F.X.Gadea, F.Spiegelmann, M.Pelissier, J.P.Malrieu, *J.Chem.Phys*, 84, 4872 (1986)
- [6] C.Crépin et al, *Chem.Phys.Lett.*, 110, 395, (1984)
- [7] J.Durup, *Chem. Phys. Lett.*, 132, 299 (1986)
- [8] F.X.Gadea, J.Durup, *Chem.Phys.Lett.*, 138, 43 (1987)
- [9] J.-M.Mestdagh, thèse d'état (1982)
- [10] B.Lepetit, J.M. Launay and M. Le Dourneuf, *Chem.Phys*, 106, 103 (1986)

LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

introduction

I) LES JETS

A) Le jet de césium

- 1) *Description du jet.*
- 2) *Distribution des vitesses dans le jet.*
- 3) *Densité d'atomes au volume de collision.*

B) Le jet d'hydrogène

- 1) *Principe du jet supersonique.*
- 2) *Vitesse des molécules dans le jet libre.*
- 3) *L'énergie de collision.*

C) L'alignement des faisceaux

II) L'EXCITATION DU CESIUM

III) LA DETECTION DES PRODUITS DE REACTION

A) La Fluorescence Induite par Laser

B) Le laser de F.I.L.; recherche des longueurs d'onde

C) Interaction laser-molécule

- 1) *Fonction d'interaction laser-molécule.*
- 2) *Nombre de molécules excitées.*
- 3) *Mesure des sections efficaces.*

C) Le filtrage spectral; efficacité de détection.

- 1) *Le filtrage spectral.*
- 2) *Efficacité de détection.*

APPENDICE A: Zone d'interaction des atomes de césium du jet avec le laser exciteur.

APPENDICE B: Calcul de la pulsation de Rabi en régime de saturation cohérente

Introduction

L'expérience met en jeu deux techniques qui vont dans le sens d'une connaissance aussi précise que possible de l'état des particules avant et après la réaction chimique : les réactants sont issus de deux jets croisés à angle droit et les produits CsH sont détectés par fluorescence induite par laser (F.I.L); l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par un laser qui porte le césium dans l'état 7P.

Le faisceau d'hydrogène moléculaire est produit par un jet supersonique de type Campargue, tandis que le jet de césium est effusif; tous deux ont une faible divergence, de l'ordre du degré. La chambre de collision est maintenue sous vide poussé (10^{-7} torr) afin d'éliminer toute collision parasite avec un gaz résiduel. Ce dispositif nous permet de connaître, et de faire varier pour certains, de nombreux paramètres de collision :

-L'axe de collision (c'est à dire la direction de la vitesse relative des réactants) est déterminé à $\pm 3^\circ$.

-L'utilisation d'un jet d'hydrogène supersonique, qui apporte la majeure partie de l'énergie de collision (l'énergie cinétique relative des réactants), définit celle ci à 20% près. Il est possible de faire varier cette énergie entre 0.015eV et 0.15eV.

-Les degrés de liberté internes sont gelés dans la détente supersonique; les molécules d'hydrogènes se répartissent presque uniquement entre les deux premiers niveaux de rotation $J=0,1$ de l'état fondamental ($X^1\Sigma_g^+, v=0$).

-La faible densité des jets au niveau du volume de collision assure un régime de collisions uniques et évite la relaxation collisionnelle des produits de réaction. Ceux-ci peuvent donc être détectés à l'état naissant.

-Les atomes de césium sont excités par un laser à colorant continu monomode depuis l'état fondamental 6S vers une composante hyperfine bien définie de l'état 7P; de plus, l'orientation de l'orbitale 7P peut être modifiée en faisant tourner la direction de polarisation du laser.

Tous les paramètres collisionnels sont donc déterminés, à l'exception de l'orientation des molécules d'hydrogène et du paramètre d'impact. A côté des avantages que nous venons d'énumérer, une expérience en faisceaux croisés présente un inconvénient majeur : le taux d'événements collisionnels y est peu élevé en raison de la faible densité des jets.

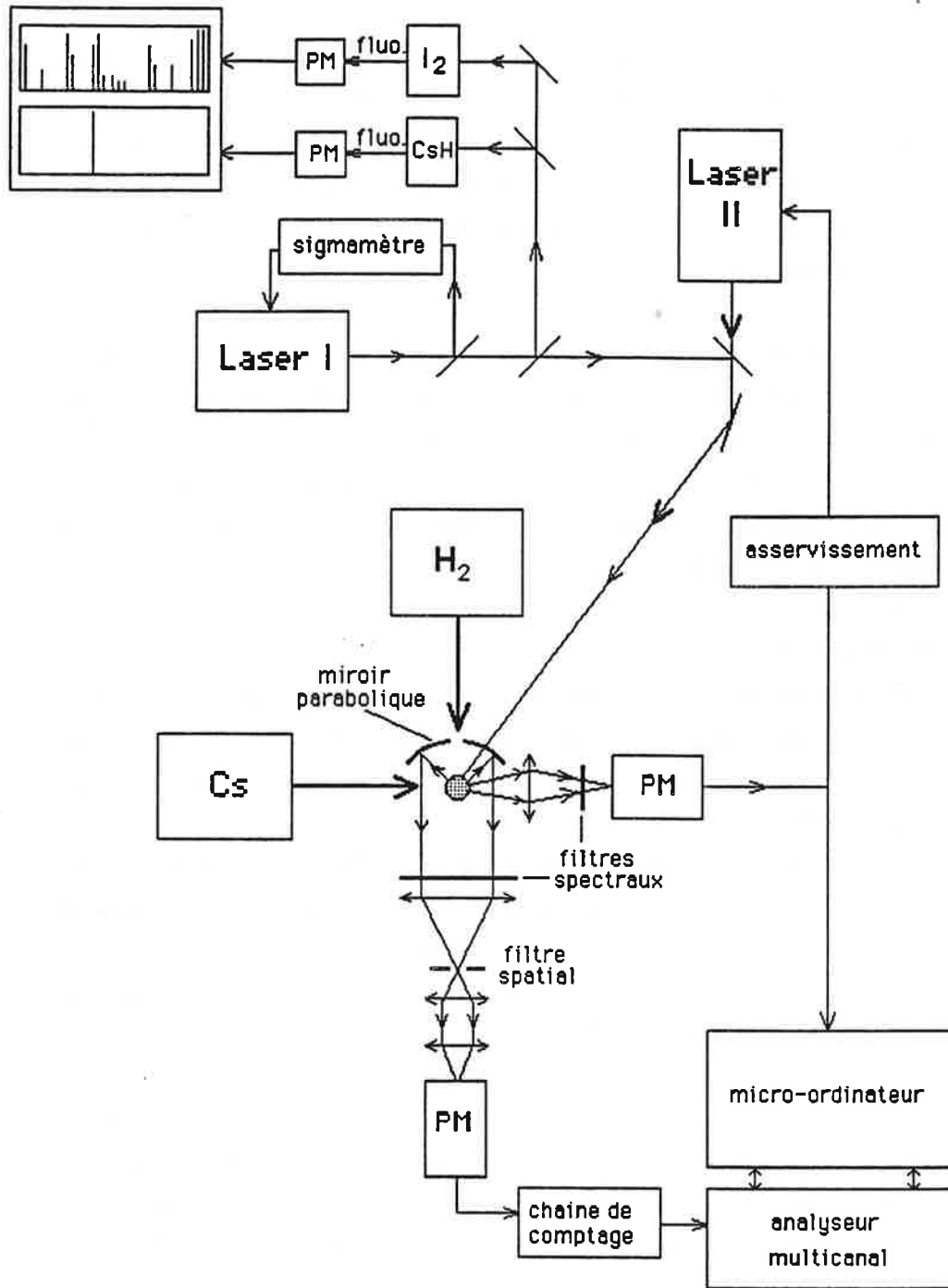


Fig.1: Schéma général du montage expérimental.

La méthode de détection répond aux mêmes exigences de sélectivité et de haute résolution. Un laser à colorant continu monomode excite les produits CsH formés dans un état rovibrationnel donné de l'état fondamental vers un état électronique dont on détecte la fluorescence spontanée qui est proportionnelle à la population de l'état sondé. De cette façon, l'état interne de rotation et de vibration des produits est déterminé, et la haute résolution spectrale du laser nous permet de connaître leur état "externe", c'est à dire l'angle et la vitesse de diffusion, d'après l'effet Doppler associé à ces paramètres.

Nous allons dans un premier temps examiner plus en détail les caractéristiques des jets atomique et moléculaire, puis nous nous intéresserons à l'excitation du césium, et nous terminerons par l'étude du dispositif de détection par F.I.L.

I) LES JETS.

A) Le jet de césium.

1) Description du jet.

Le four de césium est schématisé sur la figure 2. Hors fonctionnement, le métal est contenu dans un réservoir sous vide qui communique avec le four. L'ensemble four-réservoir est placé dans une boîte à gants maintenue sous atmosphère neutre (azote) lors du chargement (100g) du réservoir. Lorsqu'on désire produire un jet, le césium est d'abord chauffé à une température de 70° à laquelle il se liquéfie, puis est poussé par une pression d'argon vers le four préalablement porté à une température de 700K dans lequel la pression de vapeur saturante atteint alors 200 Torr environ. Le four lui-même est suivi d'une deuxième chambre surchauffée à 820 K dans le but d'abaisser la proportion de polymères et d'agrégats, d'où le jet est émis à travers une tuyère de 0.2 mm de diamètre dans une enceinte où règne un vide de 10^{-6} Torr. Des grilles placées à l'entrée de la deuxième chambre évitent le passage dans celle-ci des gouttelettes de césium en équilibre avec la vapeur saturée et d'autres scories indésirables.

La température du premier diaphragme de collimation est abaissée à 0° par

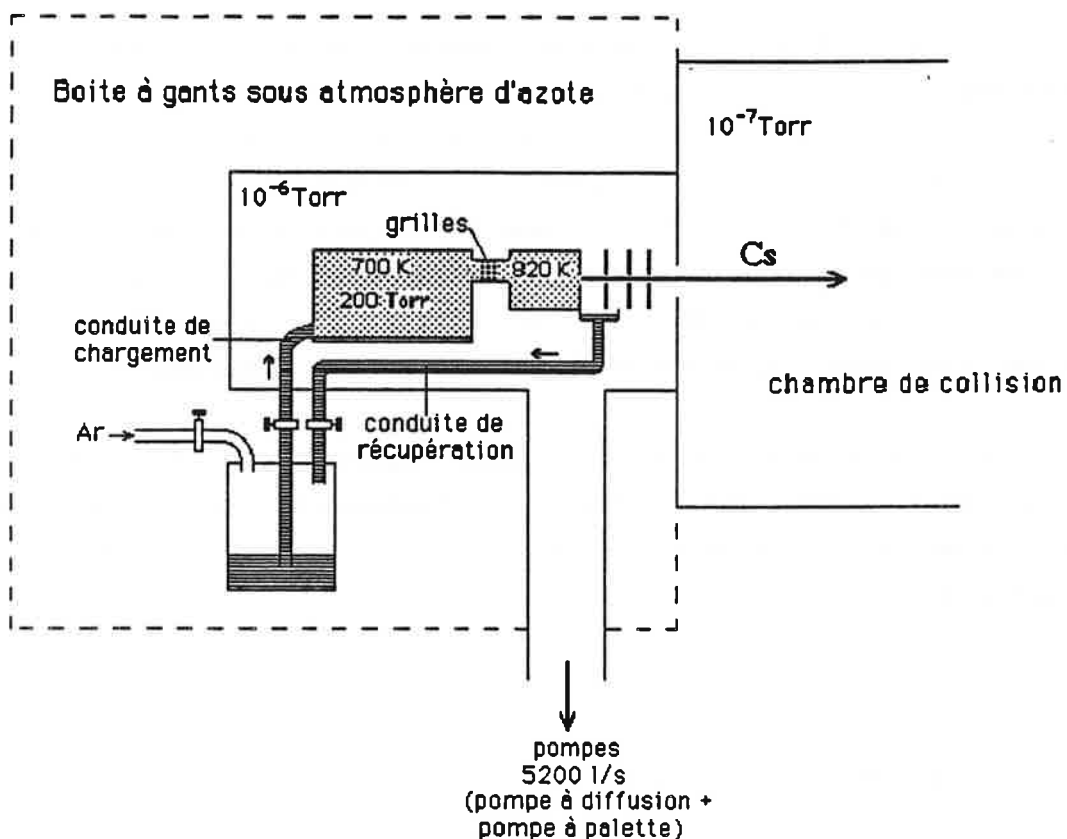


fig.2: Le four de césium.

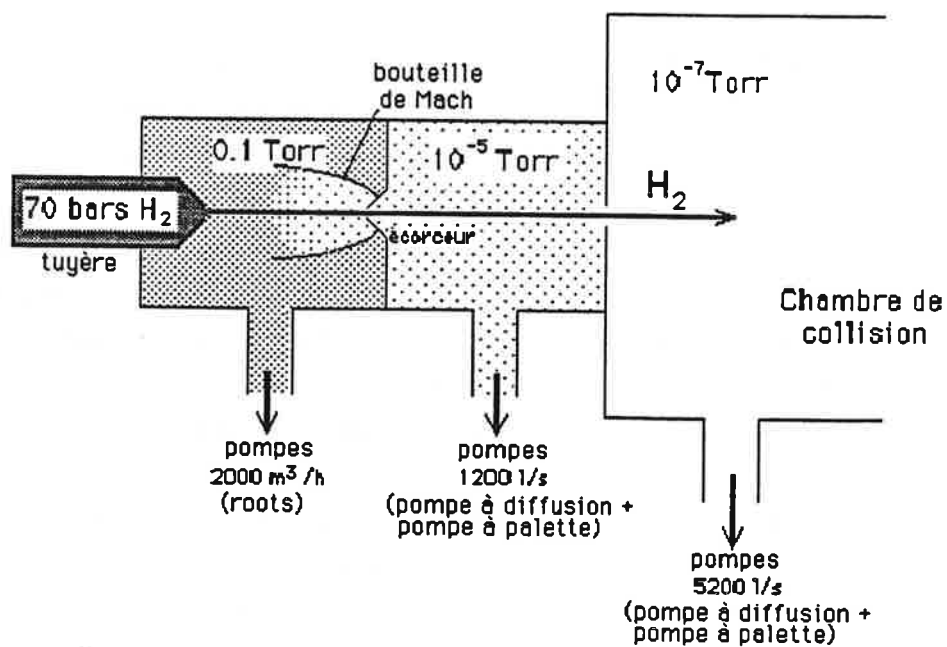


fig.3: Le jet supersonique d'hydrogène.

une circulation d'air refroidi dans un vase Dewar contenant de la glace carbonique baignant dans de l'alcool éthylique; ceci évite la réémission dans le jet libre des atomes interceptés par le diaphragme. Ce piégeage a cependant l'inconvénient de provoquer l'obturation de l'orifice du diaphragme au bout d'un certain temps ($\approx 1/2$ heure), auquel cas il est nécessaire d'interrompre momentanément la circulation d'air frais et d'attendre l'évacuation du césium réchauffé. Deux autres diaphragmes complètent la collimation du jet dont la divergence est de 1° après le dernier diaphragme.

Lorsque le jet doit être interrompu, le césium encore présent dans le four regagne le réservoir extérieur par gravité, ainsi que le métal condensé sur le diaphragme refroidi, recueilli dans une coupelle reliée au réservoir. Ce dispositif de recyclage permet un fonctionnement de plus de 100 heures sans avoir à recharger le réservoir.

2) Distribution des vitesses dans le jet.

La distribution des vitesses dans un jet effusif est la même que dans l'enceinte d'où s'échappe le jet [1]; elle est donnée par la fonction de distribution boltzmanienne :

$$n(v) \propto v^2 \exp(-v^2/v_0^2) \quad (1)$$

$$v_0 = (2kT/m)^{1/2}$$

T : température du four

m : masse des particules émises

La vitesse moyenne \bar{v} est égale à $(2/\pi^{1/2})v_0$, soit $\bar{v}=360$ m/s pour du césium issu d'un four à 820K.

3) Densité d'atomes au volume de collision.

Le volume de collision est distant de 120 mm de l'ouverture du four, et le diamètre du jet est alors de 2mm, ce qui correspond à un angle de divergence de 1° et un angle solide de $2.4 \cdot 10^{-4}$ stéradians.

Le nombre dI de particules émises par seconde dans élément d'angle solide $d\omega$ est égal à :

$$dI = \frac{1}{4\pi} n_0 \bar{v} A d\omega \quad (2)$$

$$n_0 = \frac{P_0}{kT} : \text{densité d'atomes dans le four}$$

A : surface de l'ouverture

\bar{v} : vitesse moyenne des atomes dans le four

Pour $T=820\text{K}$, $P_0=200$ Torr, $A=3.14 \cdot 10^{-2}\text{mm}^2$ et $d\omega=2.4 \cdot 10^{-4}$ stéradians, le nombre d'atomes émis par seconde est égal à $6.4 \cdot 10^{14}$ atomes/s, ce qui correspond à une densité au volume de collision d'environ $4 \cdot 10^{11}$ atomes/cm³.

B) Le jet supersonique d'hydrogène.

Un jet supersonique présente de nombreux avantages sur un jet effusif classique dans une expérience où il est important de définir précisément les caractéristiques des particules émises. En effet, un tel jet est monocinétique, très directif et les degrés de liberté interne des molécules y sont gelés. Le jet utilisé (figure 3) a été développé au C.E.A. par R.Campargue. Nous allons nous contenter d'en rappeler brièvement le principe et d'en donner les caractéristiques.

1) Principe du jet supersonique.

L'hydrogène moléculaire à haute pression (70 bars) de la tuyère est injecté dans une chambre "de détente", maintenue à une pression de l'ordre de 0.1 Torr, à travers un orifice de diamètre très supérieur au libre parcours moyens de molécules qui y subissent par conséquent un grand nombre de collisions; ces collisions "canalisent" en quelque sorte le jet et lui confèrent sa grande directivité; c'est également à ce niveau que l'énergie interne (vibration et rotation) est convertie en énergie de translation. Il se forme en aval de l'orifice une onde de choc, fermée si la détente se produisait dans un milieu infini, dont il s'agit d'extraire le faisceau de particules. Ceci est réalisé grâce à une ouverture de forme conique aux lèvres très fines, appelée "écorceur", qui donne à l'onde de choc la forme de bouteille schématisée sur la figure 3; c'est cette "bouteille de choc" qui protège le jet libre du gaz résiduel présent dans la chambre de détente et permet à l'écoulement de conserver ses propriétés inaltérées à l'intérieur de la "zone de silence" ainsi créée. Le jet traverse ensuite une enceinte pompée différentiellement avant de pénétrer finalement dans la chambre de collision.

2) Vitesse des molécules dans le jet libre.

La vitesse v des molécules du jet est donnée par la relation [2] :

$$v = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right)^{1/2} v_0 \quad (3)$$

$$v_0 = (2kT/m)^{1/2}$$

où $\gamma = c_p / c_v$ est le rapport des chaleurs massiques à pression et volume constants et T la température de la tuyère.

Pour une molécule diatomique, γ est égal à 7/5, ce qui nous donne pour une température de la tuyère de 300K une vitesse $v=2945$ m/s. La dispersion en vitesse $\Delta v/v$ est de l'ordre de 10% (FWHM).

On peut faire varier cette vitesse en réchauffant la tuyère par une circulation d'air chaud (jusqu'à 500K), ou au contraire en la refroidissant en remplaçant l'air chaud par de l'azote liquide (jusqu'à 100K). Afin d'abaisser encore l'énergie de collision, on peut ralentir les molécules d'hydrogène en y mêlant un gaz porteur plus lourd. Si celui ci est en proportion suffisante (au moins 75%), les collisions ont tendance à homogénéiser la vitesse des deux gaz, donnée alors par l'équation (3) en considérant simplement la masse m et le facteur γ en valeurs moyennes. Nous avons utilisé de l'hélium comme gaz porteur (75%He-25%H₂); si de plus on refroidi la tuyère à 100 K, on obtient une vitesse de l'hydrogène dans le jet de l'ordre de 870 m/s, qui est la valeur la plus basse que nous ayons atteinte.

Quelques essais ont été effectués en ensemencant le jet avec de l'argon, mais la grosse différence de masse, et donc de vitesse, nécessite dans ce cas une proportion trop importante (plus de 90%) de gaz porteur pour homogénéiser la vitesse des deux gaz : la densité d'hydrogène au volume de collision devient trop faible et les produits CSH trop peu nombreux pour être détectés efficacement.

3) L'énergie de collision.

L'énergie de collision E_c est pratiquement égale à l'énergie cinétique de l'hydrogène :

$$E_c = \frac{1}{2} \mu_{\text{Cs-H}_2} v_r^2 = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{Cs}} m_{\text{H}_2}}{m_{\text{Cs}} + m_{\text{H}_2}} (v_{\text{Cs}}^2 + v_{\text{H}_2}^2) \quad (4)$$

où $\mu_{\text{Cs-H}_2}$ est la masse réduite des réactants et v_r leur vitesse relative.

La masse du césium (133) étant grande devant celle de l'hydrogène et sa vitesse petite (360m/s contre 3000m/s typiquement), on peut faire l'approximation :

$$E_c \approx \frac{1}{2} m_{\text{H}_2} (v_{\text{H}_2}^2) = E_{\text{H}_2} \quad (5)$$

Dans les conditions usuelles (tuyère à 300 K), $v_{\text{H}_2} = 2945\text{m/s}$ et $v_{\text{Cs}} = 360\text{m/s}$. La valeur exacte de E_c est alors de 0.0906 eV et l'énergie cinétique de H_2 égale à 0.0905 eV : l'erreur relative n'est que de 0.1%.

Dans le cas moins favorable à cette approximation, lorsque la vitesse de l'hydrogène est la plus basse (870m/s, en jetensemencé d'hélium), on obtient $E_c = 9.1 \cdot 10^{-3}\text{eV}$ et $E_{\text{H}_2} = 8.0 \cdot 10^{-3}\text{eV}$. L'erreur relative commise est d'environ de 10% dans ce cas; étant donné que la dispersion des vitesses dans un jetensemencé et refroidi est plus importante ($\Delta v/v \approx 20\%$) que dans les conditions usuelles, cette erreur peut être négligée devant les autres incertitudes sur l'énergie de collision. On peut donc légitimement assimiler systématiquement l'énergie de collision à l'énergie cinétique de l'hydrogène.

C) L'alignement des faisceaux.

L'alignement des quatre faisceaux (deux de particules, deux faisceaux lasers) est, on s'en doute, d'une importance capitale dans une expérience telle que la nôtre. Le problème est en fait ramené à trois faisceaux puisque les deux lasers sont confondus grâce à un miroir dichroïque (qui transmet une des deux longueurs d'onde et réfléchit l'autre) avant d'être envoyés au volume de collision.

La position du jet d'hydrogène est d'abord matérialisée par une petite boule (diamètre 3mm) mobile que l'on déplace de manière à minimiser le signal détecté par une jauge placée dans l'axe du jet (ce signal a été maximisé au préalable sans la boule). La position de la boule est alors repérée dans les réticules de deux lunettes qui visent le volume de collision suivant deux axes perpendiculaires. Dans un second temps, on aligne les lasers en les faisant traverser un trou de 0.7mm percé verticalement au centre de la boule. Finalement, il ne reste plus qu'à orienter le jet de césium de telle sorte que la fluorescence des atomes excités par le laser, visible à l'œil nu, coïncide avec la position de la boule dans le réticule des deux lunettes de visée.

II) L'EXCITATION DU CESIUM.

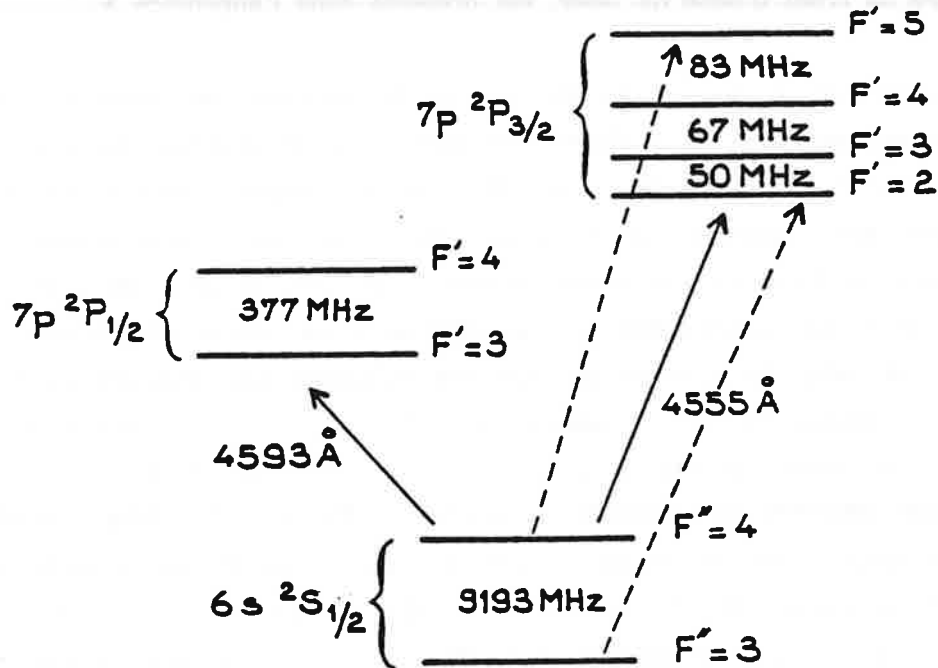


fig.4: Structures fine et hyperfine des niveaux 6S et 7P du césium

Afin de combler le déficit énergétique de la réaction, on excite le césium depuis l'état fondamental 6S vers l'état 7P. La réaction est alors très légèrement exoénergétique, de 0.0016 eV et 0.24 eV respectivement pour les niveaux de structure fine $7P_{1/2}$ et $7P_{3/2}$. L'excitation est confiée à un laser à colorant (stylobène 3) monomode continu et accordable, d'une puissance de 6-8 mW, pompé par un laser à argon ionisé (Laser II sur la figure 1). Sa faible largeur spectrale ($<10\text{MHz}$) permet de sélectionner la composante de structure hyperfine que l'on désire peupler (les composantes hyperfines du niveau $7P_{3/2}$ sont espacées de 50-100 MHz, et la largeur naturelle des niveaux $7P_{1/2,3/2}$ est de 10 MHz).

Le faisceau du laser est envoyé au volume de collision perpendiculairement au plan défini par les deux jets. Son diamètre est alors de l'ordre de 1 mm. De par cette géométrie, l'élargissement par effet Doppler de la fonction spectrale d'interaction entre le laser et les atomes de césium du jet est dû principalement à la divergence du jet; pour une vitesse des atomes de césium égale à 400m/s, un angle de 1° par rapport à la

perpendiculaire au faisceau laser conduit à un décalage spectral de ≈ 14 MHz.

Nous avons observé une variation de la forme et de l'orientation de la zone de fluorescence en fonction de la focalisation du laser; cet effet, dû à la courbure du front d'onde du laser, est présenté dans l'appendice A.

La fluorescence du césium au volume de collision est détectée par un photomultiplicateur muni d'un filtre qui sélectionne le domaine spectral de la transition $\text{Cs}(7P) \rightarrow \text{Cs}(6S)$, autour de 455 nm. Le signal détecté est utilisé d'une part pour asservir la fréquence du laser par l'intermédiaire d'un amplificateur à détection synchrone modulé à 187 Hz; d'autre part, ce signal est enregistré sur microordinateur, parallèlement au signal de détection des produits CsH , afin de calibrer les sections efficaces par rapport au nombre d'atomes de césium excités au volume de collision. Pour avoir une calibration absolue, nous avons mesuré la puissance laser absorbée dans le jet. Si N photons sont absorbés par seconde, le nombre n d'atomes de césium excités au volume de collision est simplement donné par $n \approx N \tau'$, où τ' est la durée de vie "effective" du niveau 7P. La valeur de τ' (50 ns) est déduite de la largeur spectrale d'interaction, de 20 MHz ($\tau' \approx 1/\Delta\nu$), qui a été mesurée à partir de l'étendue de la zone de fluorescence (visible à l'œil nu) parallèlement au faisceau du laser; cette largeur, deux fois plus importante que la largeur naturelle des niveaux $\text{Cs}(7P_{1/2,3/2})$, indique un régime de saturation, confirmé par la mesure du signal de fluorescence en fonction de la puissance du laser (figure 5): ce signal est linéaire en $(P)^{1/2}$

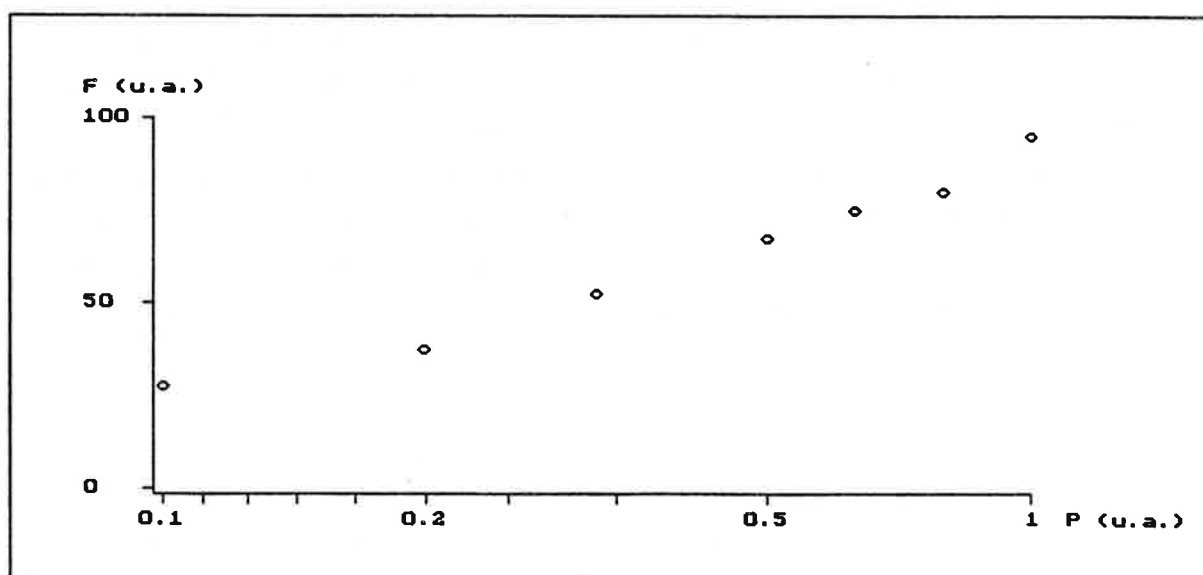


fig.5: Intensité de la fluorescence des atomes de césium excités dans le jet en fonction de la puissance du laser.

III) LA DETECTION DES PRODUITS DE REACTION.

A) La Fluorescence Induite par Laser (F.I.L.).

Le schéma de principe de la technique de F.I.L. est représenté sur la figure 6.

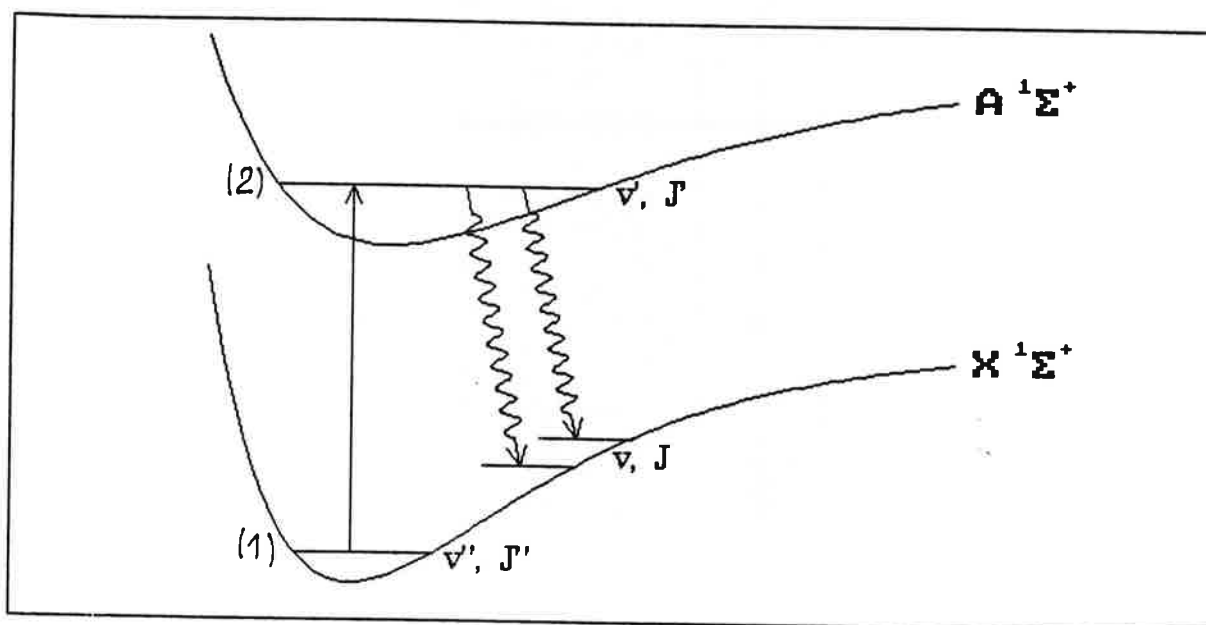


fig.6: La Fluorescence Induite par Laser: un laser excite les molécules depuis un état rovibrationnel v'', J'' vers un état v', J' dont on détecte la fluorescence spontanée vers les niveaux v, J . L'intensité de cette fluorescence est proportionnelle à la population de l'état v'', J'' .

Les produits CsH sont excités par un laser à colorant (rhodamine 110) monomode, continu et accordable, à partir d'un niveau rovibrationnel donné $X^1\Sigma^+(v'', J'')$ (1) vers un état excité $A^1\Sigma^+(v', J')$ (2) dont on observe la fluorescence spontanée à l'aide d'un photomultiplicateur; le signal détecté

est proportionnel au nombre de molécules présentes dans l'état (1) au volume sondé.

Nous avons choisi la bande vibrationnelle d'excitation $X^1\Sigma^+(v''=0, J'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=5, J')$ en raison de facteurs de Franck-Condon favorables et de longueurs d'onde accessibles dans de bonnes conditions aux lasers à colorant. Pour un nombre quantique de rotation J'' variant entre 0 et 16, la longueur d'onde des raies "R" ($J'=J''+1$) est comprise entre 540 et 552 nm.

J''	$E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
0	18506.971
1	18506.243
2	18502.463
3	18495.636
4	18485.756
5	18472.826
6	18456.843
7	18437.804
8	18415.719
9	18390.571
10	18362.371
11	18331.116
12	18296.809
13	18259.434
14	18219.027
15	18175.561
16	18129.065

Tableau I: Energie des transitions $X^1\Sigma^+(v''=0, J'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=5, J'=J''+1)$

B) Le laser de F.I.L.; recherche des longueurs d'onde.

Le laser de F.I.L. est un laser à colorant en anneau pompé par un laser à argon ionisé. La puissance délivrée varie en fonction de la raie excitée, d'une centaine de mW lorsqu'on excite la transition $J''=1 \rightarrow J'=2$ ("R(1)"), jusqu'à 250 mW pour la transition R(11). Sa fréquence est stabilisée grâce à un sigmamètre (interféromètre de Michelson conçu et développé au laboratoire [3]) qui permet de réduire la largeur spectrale à quelques MHz (5MHz typiquement).

La recherche d'une longueur d'onde s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, on s'en approche grossièrement (à 1Å près) en utilisant un interféromètre à réseau développé au laboratoire (le lambdascope), calibré à l'aide des raies du néon d'une lampe spectrale. Dans un second temps, une partie du faisceau du laser est envoyée dans deux cellules, l'une contenant de l'hydrure de césium, l'autre de l'iode, et deux photomultiplicateurs enregistrent simultanément les spectres de fluorescence des deux gaz. L'atlas de référence des raies d'absorption de l'iode [4] nous permet de caler le laser sur la longueur d'onde recherchée, confirmée par l'apparition d'un signal de fluorescence de l'hydrure de césium. Le laser est ensuite asservi finement en fréquence grâce au sigmamètre, et balayé MHz par MHz autour du sommet du signal de fluorescence de la cellule de CsH.

Le laser est envoyé au volume de collision, soit perpendiculairement, soit parallèlement au plan de collision (la raison de ces deux géométries sera exposée en détail dans le chapitre consacré aux sections efficaces différentielles). La lumière de fluorescence des produits CsH excités est collectée par un miroir parabolique dont le foyer est au volume de collision, puis filtrée spectralement et focalisée sur la cathode d'un photomultiplicateur à faible bruit. Ce photomultiplicateur est sous atmosphère d'argon maintenu à basse température par une masse de cuivre refroidie à l'azote liquide. La masse de cuivre a été calculée pour maintenir le P.M. à une température idéale : trop élevée, le bruit de fond augmente, trop basse, les fenêtres du P.M givrent malgré l'atmosphère neutre. Le signal détecté est ensuite acheminé via une chaîne de comptage (discriminateur et compteur d'impulsions) vers un microordinateur couplé à un analyseur multicanal. Le traitement du signal en temps réel est présenté dans le chapitre III.

C) Interaction laser-molécules. La saturation cohérente.

Une transition moléculaire excitée par un laser de faible largeur spectrale et de puissance suffisamment élevée conduit à un régime dit de "saturation cohérente" : si la durée de cohérence du laser Δ^{-1} (si Δ est la largeur spectrale du laser) et la durée d'interaction τ_1 sont supérieures à la durée de vie Γ du niveau moléculaire que l'on excite (dans notre cas $\Delta^{-1} \approx 200\text{ns}$, $\Gamma = 70\text{ns}$ et $\tau_1 \approx 1.5\mu\text{s}$), des oscillations de Rabi se produisent pendant la durée de l'interaction. Ceci a été étudié en détail par N.Billy *et al* [5]

dans le cadre de l'excitation de la molécule IF issue de la réaction $I^2 + F \rightarrow IF + F$ dans des conditions expérimentales voisines des nôtres. Un des principaux résultats de cette étude est que la probabilité d'excitation est alors proportionnelle à l'amplitude du champ électrique du laser, et non à son intensité comme cela se produit en champ faible. Sur la base de ce travail, nous allons examiner les caractéristiques de l'excitation par laser des molécules d'hydrure de césium.

1) Fonction d'interaction laser-molécule.

Soit $x(\delta)$ le "taux de photons" émis par une molécule excitée depuis un état $|i\rangle$ vers un état $|j\rangle$ à une fréquence laser ω_L (décalée de δ par rapport à la fréquence de résonance ω_0 de la transition) durant la durée τ_1 de l'interaction (dont le branchement a lieu à l'instant 0) :

$$x(\delta) = \Gamma \int_0^{\tau_1} |b(t)|^2 dt \quad (6)$$

où Γ est le taux de désexcitation radiative du niveau excité vers des niveaux différents de $|i\rangle$ (le système est ouvert) et $|b(t)|^2$ la population de ce niveau à l'instant t .

La fonction $|b(t)|$ dépend d'une façon assez compliquée des paramètres Γ , τ_1 , et δ , ainsi que du champ électrique du laser E_0 par l'intermédiaire de la pulsation de Rabi $\omega_1 = \frac{E_0}{\hbar} \langle i | \vec{d} \cdot \vec{\epsilon} | j \rangle$:

$$|b(t)|^2 = \frac{\omega_1^2}{16(\alpha^2 + \beta^2)} \times A \quad (7)$$

où

$$A = \exp[(2\beta - \Gamma/2)t] + \exp[-(2\beta + \Gamma/2)t] - 2\exp(-\Gamma t/2)\cos(2\alpha t)$$

avec

$$\alpha = \left\{ \left(C + \frac{\Gamma^2 \delta^2}{16} \right)^{1/2} + C \right\}^{1/2}$$

$$\beta = \frac{\Gamma \delta}{8\alpha}$$

$$C = \left(\frac{\omega_1^2}{4} + \frac{\delta^2}{4} - \frac{\Gamma^2}{16} \right)^2$$

Le calcul de la pulsation de Rabi ω_1 , particulier dans un régime de saturation, est donné dans l'appendice B.

La fonction $x(\delta)$, calculée numériquement à partir de la relation (7), est représentée sur la figure 7 avec les paramètres correspondant à notre expérience :

$$f_1 = \omega_1 / 2\pi = 4.8 \text{ MHz} \quad \Gamma = 14 \text{ MHz}$$

Le calcul tient compte des temps de transit différents des molécules CsH dans le faisceau laser, et du fait que la zone de fluorescence vue par le P.M. est deux fois plus petite que le volume de collision.

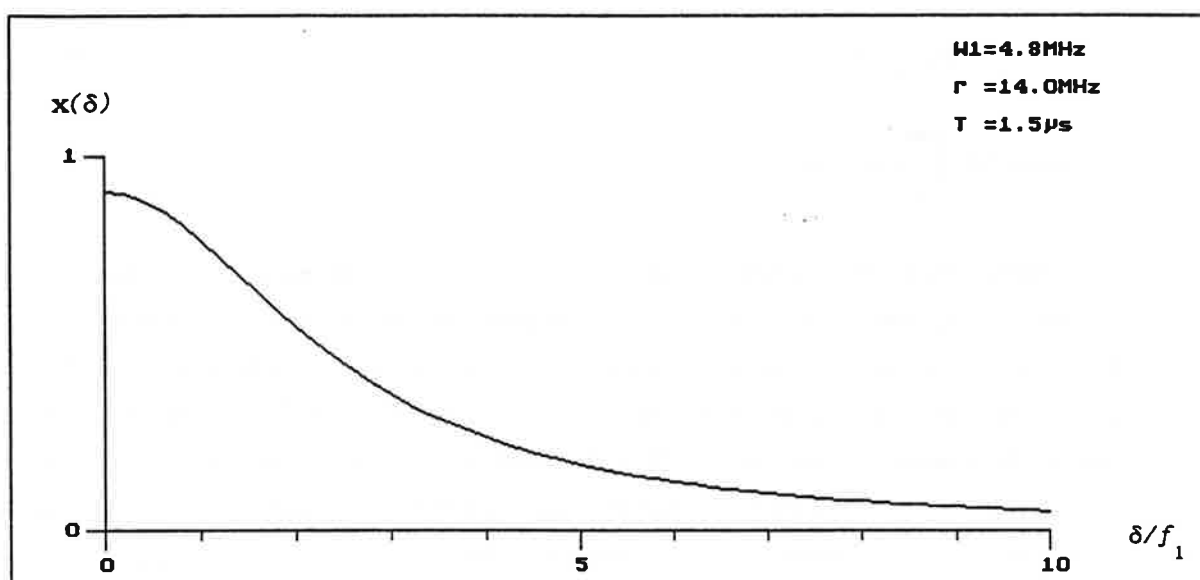


fig.7: taux de photons émis en fonction du décalage spectral δ . Le temps T est le temps de transit moyen dans le faisceau laser.

La largeur à mi-hauteur de $x(\delta)$ est de 22 MHz environ. L'expérience d'absorption saturée présentée au chapitre III nous a permis de déterminer une valeur expérimentale de cette largeur égale à 22 MHz (appendice du chapitre III). Le calcul montre en effet que la largeur spectrale du trou d'absorption saturée est exactement la même que celle de la fonction $x(\delta)$.

2) Nombre de molécules excitées.

Soit $n(\nu)d\nu$ le nombre de molécules CsH produites par unité de temps avec

une vitesse \vec{v} telle que leur fréquence de résonance, décalée par effet Doppler, soit comprise entre ν et $\nu+d\nu$. Si ν_0 est la fréquence de résonance de la transition moléculaire et \bar{v} la projection de \vec{v} sur l'axe du faisceau laser, $\nu = \nu_0 (1 + \frac{\bar{v}}{c})$. Pour une fréquence du laser ν_L , le signal $S(\nu_L)$ détecté par unité de temps est égal à :

$$S(\nu_L) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(\nu) x(\nu - \nu_L) d\nu \quad (8)$$

Si la distribution $n(\nu)$ varie lentement par rapport à $x(\nu)$, on peut la sortir de l'intégrale et écrire :

$$S(\nu_L) \approx n(\nu_L) I \quad (9)$$

$$\text{avec } I = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\nu - \nu_L) d\nu$$

Dans notre cas, la vitesse des produits CsH est typiquement de 30m/s dans le repère du centre de masse et la fréquence ν_0 de l'ordre de 18000 cm^{-1} , ce qui conduit à une largeur spectrale de $n(\nu)$ égale à 100 MHz environ en supposant une diffusion isotrope des produits de réaction (la vitesse du centre de masse a pour seul effet de décaler la fréquence centrale du profil d'absorption, et n'a aucune influence son étendue spectrale); la largeur de la distribution $x(\nu)$, quant à elle, est inférieure à 30 MHz : l'approximation précédente est donc justifiée.

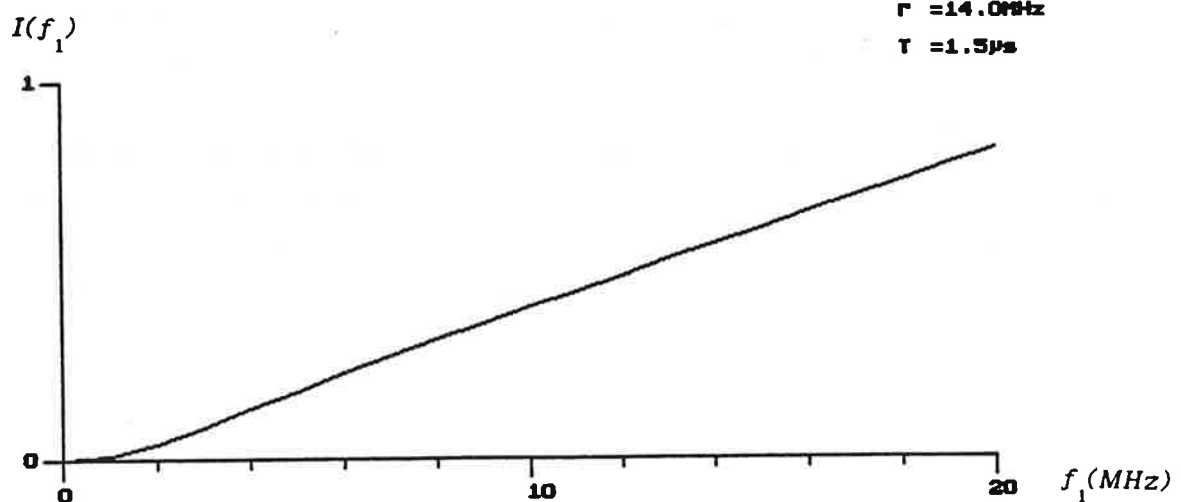


fig.8: Nombre de molécules excitées par unité de temps en fonction de la fréquence de Rabi f_1 .

Le signal détecté est proportionnel à l'intégrale I , indépendante de ν_L , que nous avons calculé numériquement et représentée en fonction de la fréquence de Rabi f_1 , et donc du champ laser, sur la figure 8. La caractéristique la plus remarquable est la dépendance linéaire de I avec le champ, et non l'intensité, du laser exciteur.

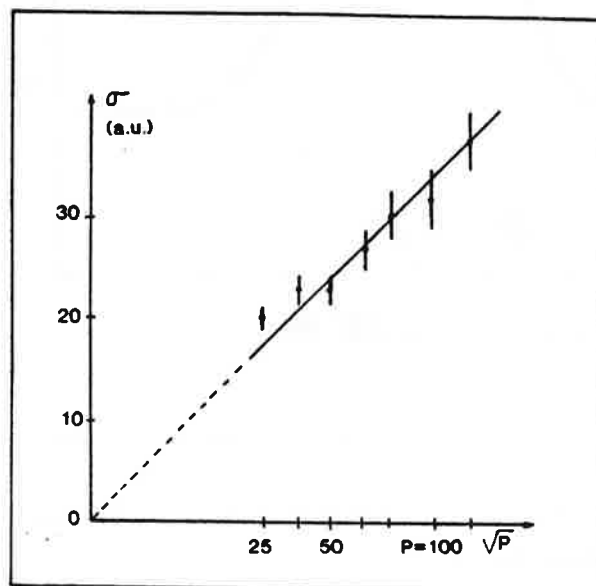


fig.9: Intensité de la fluorescence des molécules CsH dans le jet en fonction du champ électrique appliqué.

La mesure expérimentale de l'intensité de fluorescence des produits CsH en fonction du champ laser appliqué (figure 9) montre la même dépendance linéaire et confirme par là l'hypothèse de saturation cohérente.

3) Mesure des sections efficaces.

Les sections efficaces totales de réaction (c'est à dire non résolues angulairement, mais cependant résolues en moment cinétique) sont obtenues en balayant le laser de F.I.L. sur la toute la largeur Doppler de la transition. Le balayage est effectué par pas de $\Delta\nu$ (en général, $\Delta\nu=1.7$ MHz), le signal étant intégré pendant une seconde à chaque pas et enregistré sur microordinateur; le profil obtenu est représenté sur la figure 10.

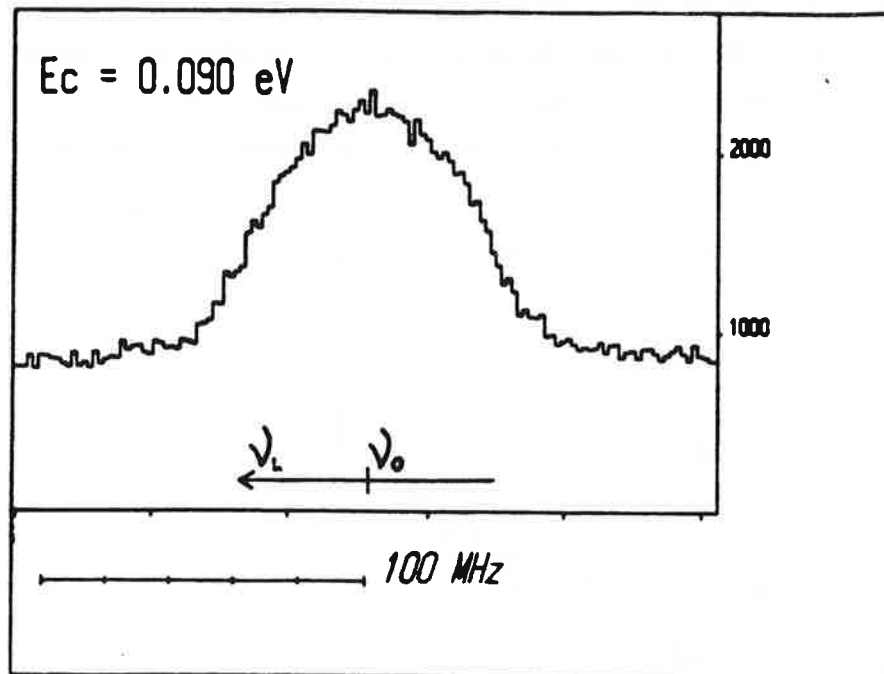


fig.10: Profil de fluorescence typique obtenu en balayant la fréquence du laser de détection.

Soit N le nombre total de coups détectés sur la largeur du profil enregistré :

$$N = \sum_i N_i \quad (10)$$

N_i : nombre de coups détecté dans le canal i .

Si ν_i est la fréquence du laser au canal i , on peut écrire, d'après la relation (9) :

$$N_i = n(\nu_i) \times I \times \varepsilon \quad (11)$$

ε représente l'efficacité du système de détection (rapport du nombre de coups détectés sur le nombre de photons émis au volume de collision) et $n(\nu_i)$, rappelons-le, la "densité spectrale" de molécules formées par seconde dans l'état sondé avec un décalage Doppler $(\nu_i - \nu_0)$.

Le nombre total N_{CsH} de molécules formées par seconde est donné par :

$$N_{\text{CsH}} = \sum_i n(\nu_i) \Delta\nu \quad (12)$$

d'où l'on déduit finalement le rapport entre le nombre total de coups détectés et le nombre de molécules produites :

$$N_{\text{CaH}} = N \frac{\Delta\nu}{I\varepsilon} = N \frac{K}{\varepsilon} \quad (13)$$

La figure 8 nous donne une valeur de I égale à 34 MHz pour $f_1 = 4.8$ MHz. Nous avons préféré adopter une valeur "expérimentale", $I_{\text{exp}} = 30$ MHz, qui tient compte de la largeur spectrale du laser. I_{exp} est donnée par la surface du pic d'absorption saturée $x_{\text{exp}}(\nu)$:

$$I_{\text{exp}} = \int_{-\infty}^{+\infty} x_{\text{exp}}(\nu - \nu_L) d\nu \quad (14)$$

Pour $\Delta\nu = 1.7$ MHz et $I_{\text{exp}} = 30$ MHz le facteur K est égal à $1/17.5$.

Nous allons évaluer ε dans le paragraphe suivant.

D) Le filtrage spectral; efficacité de détection.

Le filtrage spectral du signal de fluorescence des produits est un problème expérimental délicat. Il s'agit en effet d'éliminer le plus efficacement possible la lumière parasite tout en laissant passer le maximum de signal utile. Deux sources de lumière parasite sont particulièrement gênantes : d'une part, les deux lasers eux mêmes, d'autre part la fluorescence des atomes de césium excités. Dans ce dernier cas, on doit non seulement se préoccuper des transitions dipolaires électriques "autorisées" ($7P \rightarrow 6S, 7S, 5D, 5D \rightarrow 6P, 6P \rightarrow 6S$), mais aussi des raies "interdites" puisque plusieurs centaines de milliers de photons provenant de la transition $5D \rightarrow 6S$ ont pu être détectés !

En raison de l'extrême sensibilité du dispositif de détection, il a également été nécessaire de s'affranchir de la fluorescence des filtres eux mêmes lorsqu'ils sont excités par la lumière du laser bleu. A cet effet, un filtre spatial est placé devant le photomultiplicateur (figure 1). Ce filtre a les dimensions exactes de l'image du volume de collision et élimine donc géométriquement une grande partie de la fluorescence des filtres, spatialement plus étendue que la fluorescence "utile".

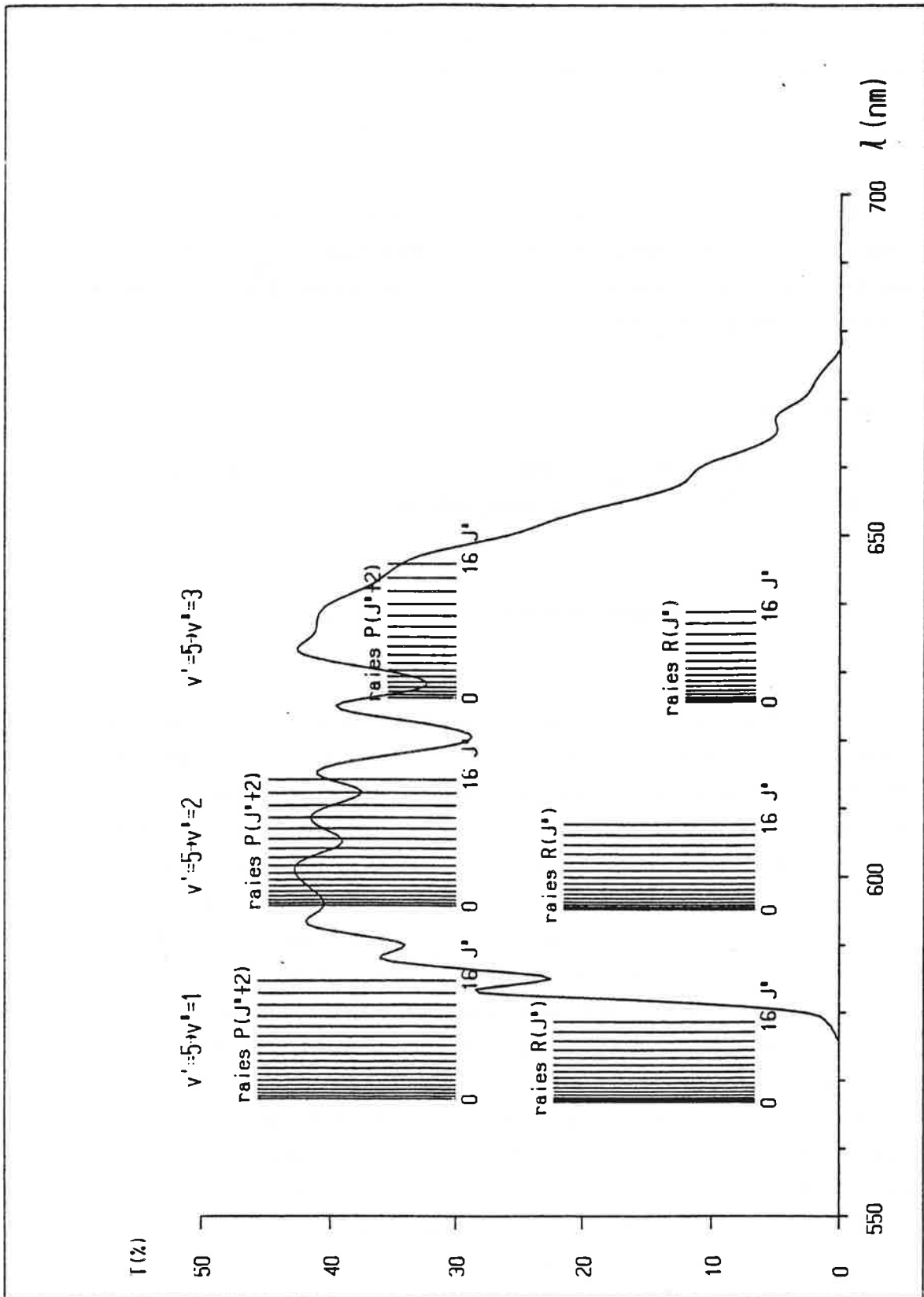


Fig.11: Courbe de transmission du système de filtrage et raies de fluorescence détectées. La hauteur des raies est proportionnelle à leur intensité, supposée constante à l'intérieur d'une bande vibrationnelle.

1) Le filtrage spectral.

Nous avons vu que les produits CsH étaient excités vers le niveau $A^1\Sigma^+(v'=5, J'=J''+1)$. Ce niveau se désexcite ensuite spontanément vers de nombreux niveaux vibrationnels de l'état fondamental $X^1\Sigma^+(v, J=J'\pm 1)$, avec une intensité variable suivant v . Nous allons calculer dans ce qui suit le taux de photons détectés par rapport au nombre de photons émis.

Le taux de désexcitation radiative d'un niveau j vers un niveau i est donné par le coefficient d'Einstein A_{ij} , relié à l'élément de matrice dipolaire μ_{ij} par [6] :

$$A_{ij} = \frac{4\pi^3}{3h\epsilon_0} |\mu_{ij}|^2 \nu_{ij}^3 = 3.137 \cdot 10^{-7} |\mu_{ij}|^2 \nu_{ij}^3 \quad (15)$$

ν_{ij} : nombre d'onde de la transition en cm^{-1}

$|\mu_{ij}|$: élément de matrice dipolaire entre les niveaux i et j , en Debye

Dans l'approximation "R-centroïde", si on néglige sa variation avec J'' , $|\mu_{ij}|$ est donné par :

$$|\mu_{ij}| = |\langle v' | v'' \rangle| D(R_{v',v''}) \quad (16)$$

$$R_{v',v''} = \frac{\langle v' | R | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle}$$

à partir de $\langle v' | v'' \rangle$, $\frac{\langle v' | R | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle}$ [7] et $D(R)$ [8] pour chaque bande vibrationnelle $v' \rightarrow v$, nous avons calculé les valeurs de A_{ij} pour v variant entre 0 et 20, et vérifié que leur somme était égale à l'inverse de la durée de vie $\tau (=70\text{ns})$ du niveau $A^1\Sigma^+(v'=5)$.

Lorsqu'on excite une transition $R(v''=0, J'')$, la désexcitation peut s'effectuer vers les niveaux $X^1\Sigma^+(v, J=J'\pm 1)$. Pour v donné, les deux raies de désexcitation sont donc $R(v, J'')$ et $P(v, J''+2)$. Les longueurs d'onde de ces transitions et les intensités correspondantes sont représentées sur le figure 11, superposées à la courbe de transmission du système de filtrage. On voit

que les seules bandes vibrationnelles transmises sont $v'=5 \rightarrow v=1,2,3$ (la bande $v'=5 \rightarrow v=4$ est également située dans la fenêtre spectrale de détection, mais son intensité est plusieurs centaines de fois inférieure aux trois autres).

Si on excite une raie $R(J'')$, le rapport $\eta(J'')$ de la fluorescence transmise sur la fluorescence totale est égal à :

$$\eta(J'') = \frac{1}{2 \sum_{v'} A_{v',v}} \sum_v (T_{v',v}[P(J''+2)] + T_{v',v}[R(J'')]) \quad (17)$$

$T_{v',v}[P(J''+2)]$: transmission des filtres pour la transition $P(J''+2)$
de la bande vibrationnelle $v' \rightarrow v$

$T_{v',v}[R(J'')]$: transmission des filtres pour la transition $R(J'')$
de la bande vibrationnelle $v' \rightarrow v$

On a supposé que la probabilité de désexcitation était la même pour une raie R ou une raie P .

J''	$\eta(J'')$ (%)
0	9.8
1	9.7
2	9.6
3	9.6
4	9.6
5	9.8
6	10.0
7	10.4
8	10.5
9	10.4
10	10.0
11	9.9
12	10.2
13	10.3
14	10.5
15	11.4
16	11.5

Tableau I: *taux de fluorescence transmis par les filtres spectraux en fonction du nombre quantique de rotation du niveau sondé. ($\eta(J'')$ est donné par la relation (17)).*

η est presque constant ($\approx 10\%$) jusqu'à $J''=14$, et augmente très légèrement pour $J''=15,16$, pour lesquelles la raie de fluorescence $P(J''+2)$ apparaît dans la fenêtre de détection. Nous avons considéré dans la suite que la proportion de fluorescence détectée était constante, égale à 10%.

2) Efficacité de détection.

L'efficacité de détection ϵ tient compte de nombreux facteurs :

- i) Le filtrage spectral, comme nous venons de le voir, à travers η .
- ii) L'angle solide de collection du miroir parabolique ($30\% \times 4\pi$) et la réflectivité de ce miroir (80%).
- iii) La transmission du système optique de focalisation de la fluorescence sur le P.M. (4 lentilles et 3 fenêtres, transmission 40%).
- iv) L'efficacité quantique du P.M. (14%) et l'efficacité de la chaîne de comptage (80%).

Ces divers facteurs conduisent à une valeur de ϵ égale à 0.1%. En utilisant la relation (13), le nombre N de photons détectés est finalement relié au nombre N_{Csh} de molécules produites par seconde au volume de collision par :

$$N = 1.8 \cdot 10^{-2} N_{\text{Csh}} \quad (19)$$

APPENDICE A : Zone d'interaction des atomes de césium du jet avec le laser exciteur.

Nous avons observé une variation de la forme et de la taille de la zone de fluorescence (et donc d'excitation) du césium en fonction de la position du "waist" (par définition le diamètre d'un faisceau laser focalisé est minimal au waist) par rapport au jet de césium. Le laser étant asservi à la fréquence centrale ν_0 d'une transition atomique du césium, on déplace la lentille focalisatrice parallèlement à l'axe du faisceau laser; si on observe la fluorescence du césium selon un axe (x) perpendiculaire au plan (y,z) défini par le faisceau laser et le jet atomique, la forme de la tache de fluorescence évolue suivant le schéma de la figure A-1 lorsqu'on fait passer le waist de part et d'autre du volume d'intersection : la tache de fluorescence est d'abord assez large, aplatie suivant une direction presque horizontale, puis son axe s'incline et sa largeur diminue jusqu'à ce que le waist atteigne la zone de croisement du faisceau de particules et du laser; la tache est alors extrêmement fine et allongée verticalement. Si on continue à éloigner la lentille de focalisation, l'axe de la tache s'incline dans l'autre sens et sa largeur augmente, jusqu'à retrouver son aspect initial.

Un calcul simple permet de se convaincre que ce comportement insolite est dû aux effets conjoints de la courbure du front d'onde du laser et de la divergence du jet de césium. La figure A-1 représente une simulation numérique basée sur un modèle décrivant l'interaction d'un faisceau laser de type gaussien et d'un jet de particule de forme conique; la distribution radiale de la densité d'atomes de césium est uniforme (ceci est réaliste dans notre cas en raison de la diaphragmation du jet).

Modèle élémentaire d'interaction entre un faisceau laser gaussien et un jet atomique.

Un faisceau gaussien est caractérisé, comme son nom l'indique, par une distribution radiale d'intensité $I(x,y)$ gaussienne :

$$I(x,y) \propto \exp[-(x^2+y^2)/W^2]$$

$$W^2 = W_0^2 [1 + (Z_R/z)^2] ; \quad Z_R = \pi W_0^2 / \lambda ; \quad W_0 : \text{diamètre du faisceau au waist}$$

Le rayon de courbure du front d'onde sphérique est donné par :

$$R = z[1 + (Z_R/z)^2]$$

On tient compte de la largeur spectrale de la raie atomique et du "jitter" du laser à travers une fonction d'appareil gaussienne, de largeur Γ à $1/e$. On suppose que le nombre $N(x,y,z)$ d'atomes de césium excités en un point (x,y,z) est égal à :

$$N(x,y,z) = K \exp[-(x^2+y^2)/W^2] \exp[-(\delta\nu(x,y,z))^2/\Gamma^2]$$

où K est une constante de proportionnalité et $\delta\nu(x,y,z)$ le décalage Doppler de la fréquence vue par les atomes de césium en (x,y,z) par rapport à la fréquence de résonance ν_0 :

$$\delta\nu(x,y,z) = \frac{v}{c} \nu_0 \cos\theta(x,y,z)$$

v : vitesse des atomes de césium

$\theta(x,y,z)$: angle entre la direction de la vitesse des atomes de césium et la normale au front d'onde en un point (x,y,z)

La fluorescence $F(x,y,z)$ est supposée proportionnelle au nombre d'atomes excités $N(x,y,z)$ et le signal observé $S(y,z)$ égal à la projection de $F(x,y,z)$ dans le plan (y,z) :

$$S(y,z) = \int_{x_0}^{x_1} dx K \exp[-(x^2+y^2)/W^2] \exp[-(\delta\nu(x,y,z))^2/\Gamma^2]$$

Les bornes x_0 et x_1 correspondent aux limites du jet atomique.

La simulation de la figure A-1 a été calculée pour les valeurs suivantes:

λ	:445 nm
vitesse des atomes de césium	:400 m/s
divergence du jet de césium	:1°
divergence asymptotique du laser	:0.5°
Largeur à $1/e$ de la fonction d'appareil	:20 MHz

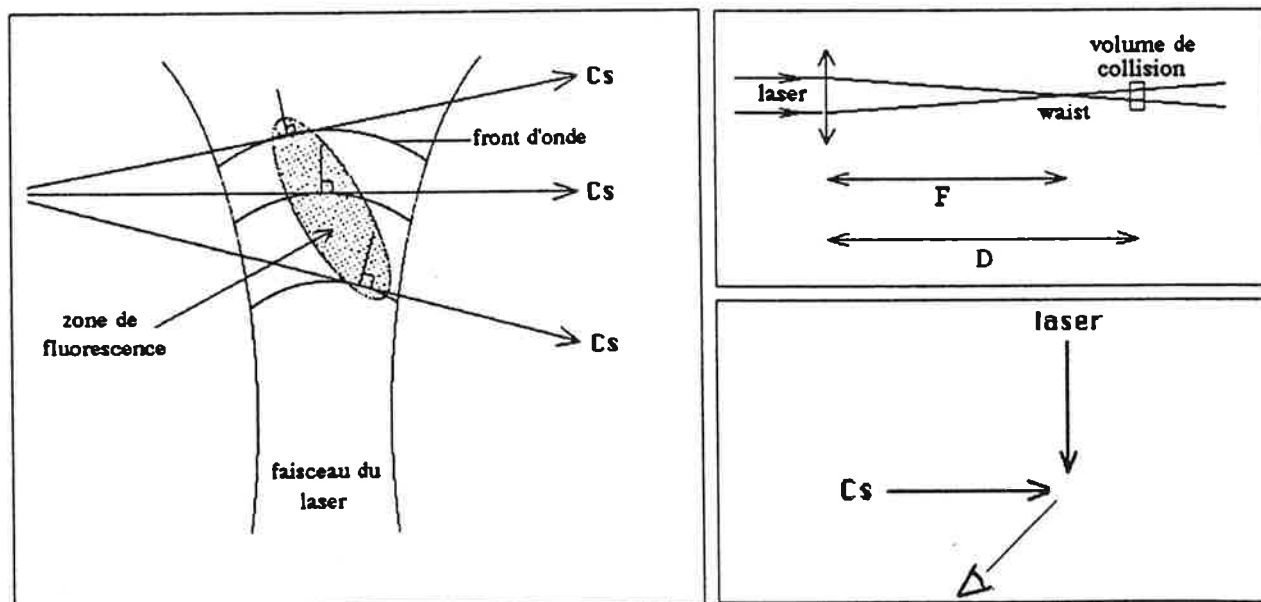
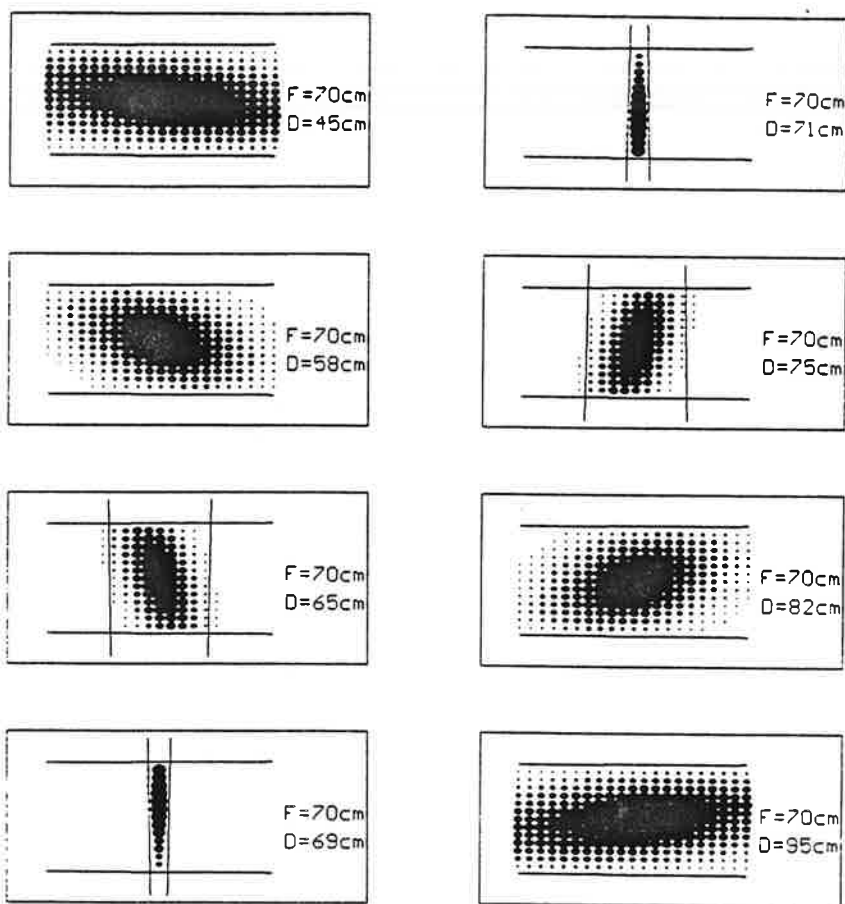


fig. A-1

APPENDICE B : Calcul de la pulsation de Rabi associée à une transition $\text{CsH}(X^1\Sigma^+(v'',J'') \rightarrow \text{CsH}(A^1\Sigma^+(v',J'))$ en régime de saturation cohérente.

Il s'agit de calculer la probabilité de transition d'une molécule diatomique à partir d'un état rovibrationnel donné vers un état électroniquement excité sous l'influence d'un champ laser en régime de saturation cohérente, et en particulier la variation de cette probabilité avec J'' , nombre quantique de rotation de l'état initial. En général, la probabilité de transition σ est proportionnelle au carré du champ électrique appliqué, et sa variation avec J'' est donnée par les habituels facteurs de Hönl-London. Dans notre cas, par contre les facteurs de Hönl-London ne s'appliquent plus: en effet, ces facteurs sont obtenus en sommant les contributions de chaque sous niveau $|J, M_J\rangle$, proportionnelles au carré du champ appliqué, alors que dans notre cas ces contributions sont simplement proportionnelles au champ électrique. Le calcul montre que la probabilité d'excitation varie très peu avec le niveau J'' considéré, et tend pour les grandes valeurs de J'' vers une valeur asymptotique égale à celle que l'on obtient lorsqu'on doit tenir compte de la structure hyperfine de la molécule [5].

La pulsation de Rabi ω_1 associée à la transition d'un état initial $|\Psi'\rangle$ vers un état final $|\Psi''\rangle$ est relié à l'élément de matrice dipolaire $\langle\Psi'|\vec{\mu}\cdot\vec{\epsilon}|\Psi''\rangle$ par :

$$\omega_1 = \frac{E_0}{\hbar} |\langle\Psi'|\vec{\mu}\cdot\vec{\epsilon}|\Psi''\rangle| \quad (1)$$

E_0 champ électrique appliqué

$\vec{\mu}$ moment dipolaire électrique des électrons

$\vec{\epsilon}$ vecteur polarisation du photon

On décompose de façon classique les fonctions d'onde moléculaires sur les bases électronique et nucléaires :

$$|\Psi(R,r)\rangle = |\Phi(r;R)\rangle |\chi(R)\rangle |\Xi(\theta,\varphi)\rangle$$

où Φ désigne la fonction d'onde électronique, χ et Ξ les parties radiale et angulaire de la fonction d'onde des noyaux.

posons $\sigma = |\langle \Psi' | \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} | \Psi'' \rangle|$ et considérons l'excitation à partir d'un état $(v'', \Lambda'', J'', M_{J''})$ vers un état $(v', \Lambda', J', M_{J'})$.

L'élément de matrice $\sigma(v'', \Lambda'', J'', M_{J''}; v', \Lambda', J', M_{J'})$ est donné par :

$$\sigma(v'', \Lambda'', J'', M_{J''}; v', \Lambda', J', M_{J'}) = \left| \sum_{p,q} (-1)^p \epsilon_{-p} D_0 (2J'+1)^{1/2} (2J''+1)^{1/2} \right. \\ \left. \times \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M_{J'} & p & M_{J''} \end{pmatrix} \right| \quad (2)$$

où

$$D_0 = \langle \chi_{v'} | \mu_q^{(\Lambda', \Lambda'')} | \chi_{v''} \rangle \quad \text{avec} \quad \mu_q = \langle \Phi^{\Lambda'}(r; R) | \mu_q | \Phi^{\Lambda''}(r; R) \rangle$$

Dans l'approximation de Franck-Condon, si la transition se produit verticalement à une distance internucléaire R_e , on a :

$$D_0 \approx \langle \Phi^{\Lambda'}(r; R_e) | \mu_q | \Phi^{\Lambda''}(r; R_e) \rangle \langle \chi_{v'} | \chi_{v''} \rangle$$

p et q sont les composantes tensorielles des vecteurs $\vec{\epsilon}$ et $\vec{\mu}$; $p=0$ correspond à une polarisation linéaire du photon (dans le référentiel du laboratoire), $p=\pm 1$ à une polarisation circulaire. Dans notre cas, $\Lambda'=\Lambda''=0$ (transition $\Sigma \rightarrow \Sigma$) et le premier symbole 3-J est non nul uniquement si $q=0$. Notre laser étant polarisé linéairement, nous nous limiterons au cas où $p=0$. Nous ne nous intéresserons désormais qu'à la variation de la probabilité de transition avec les nombres quantiques J'' et J' , notée $\sigma(J'', J')$:

$$\sigma(J'', J') = \sum_{M_{J''}} n(M_{J''}) \sum_{M_{J'}} \sigma(v'', \Lambda'', J'', M_{J''}; v', \Lambda', J', M_{J'})_{p=0, q=0}$$

où $n(M_{J''})$ est la probabilité que la molécule soit dans le sous niveau $M_{J''}$.

Si on néglige les cohérences entre états Zeeman, σ peut être décomposée en $(2J''+1)$ contributions indépendantes correspondant aux $(2J''+1)$ sous niveaux $M_{J''}$. Si la molécule n'est pas orientée ces $(2J''+1)$ sous niveaux sont également peuplés et on peut écrire en situation de saturation cohérente :

$$\sigma(J', J'') = \sum_{M_{J''}} (2J''+1)^{-1} \sum_{M_{J'}} (2) \quad (3)$$

Cette formule diffère de celle généralement utilisée dans laquelle la sommation se fait sur le carré du membre de droite de l'équation (2).

Si on développe (3) dans le cas de raies R ($J' = J''+1$), la probabilité d'absorption $\sigma(J'')$ d'un photon à partir du niveau J'' vers le niveau J' est donnée par :

$$\sigma(J'') = (2J''+1)^{-1} D_0 (2(J''+1)+1)^{1/2} \left(\begin{array}{ccc} J''+1 & 1 & J'' \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) (2J''+1)^{1/2} \sum_{M''} \left| \left(\begin{array}{ccc} J''+1 & 1 & J'' \\ -M_{J''} & 0 & M_{J''} \end{array} \right) \right| \quad (4)$$

Sachant que

$$(2(J''+1)+1)^{1/2} \left(\begin{array}{ccc} J''+1 & 1 & J'' \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) = \frac{(J''+1)^{1/2}}{(2J''+1)^{1/2}}$$

On écrit (4) sous la forme :

$$\sigma(J'') = \frac{(J''+1)^{1/2}}{(2J''+1)} \times I \times D_0 \quad (5)$$

avec

$$I = \sum_{M_{J''} = -J''}^{J''} \left| \left(\begin{array}{ccc} J''+1 & 1 & J'' \\ -M_{J''} & 0 & M_{J''} \end{array} \right) \right|$$

Le dernier symbole 3-J est donné par :

$$\left| \left(\begin{array}{ccc} J''+1 & 1 & J'' \\ -M_{J''} & 0 & M_{J''} \end{array} \right) \right| = \left(\frac{2 (J''+1+M_{J''})(J''+1-M_{J''})}{(2J''+3)(2J''+2)(2J''+1)} \right)^{1/2}$$

Il n'existe pas de règle de sommation simple permettant de calculer I. On peut cependant remplacer la somme par une intégrale dans le cas où J'' est

suffisamment grand :

$$I \approx \frac{1}{2(J''+1)^{1/2}} \int_{-J''}^{+J''} \left\{ 1 - \left(\frac{M}{J''+1} \right)^2 \right\}^{1/2} dM = \frac{1}{2(J''+1)^{1/2}} I' \quad (6)$$

Si on fait le changement de variable $\frac{M}{J''+1} = \sin\theta$, on obtient :

$$I' = 2(J''+1) \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \, d\theta = 2(J''+1) \frac{\pi}{4}$$

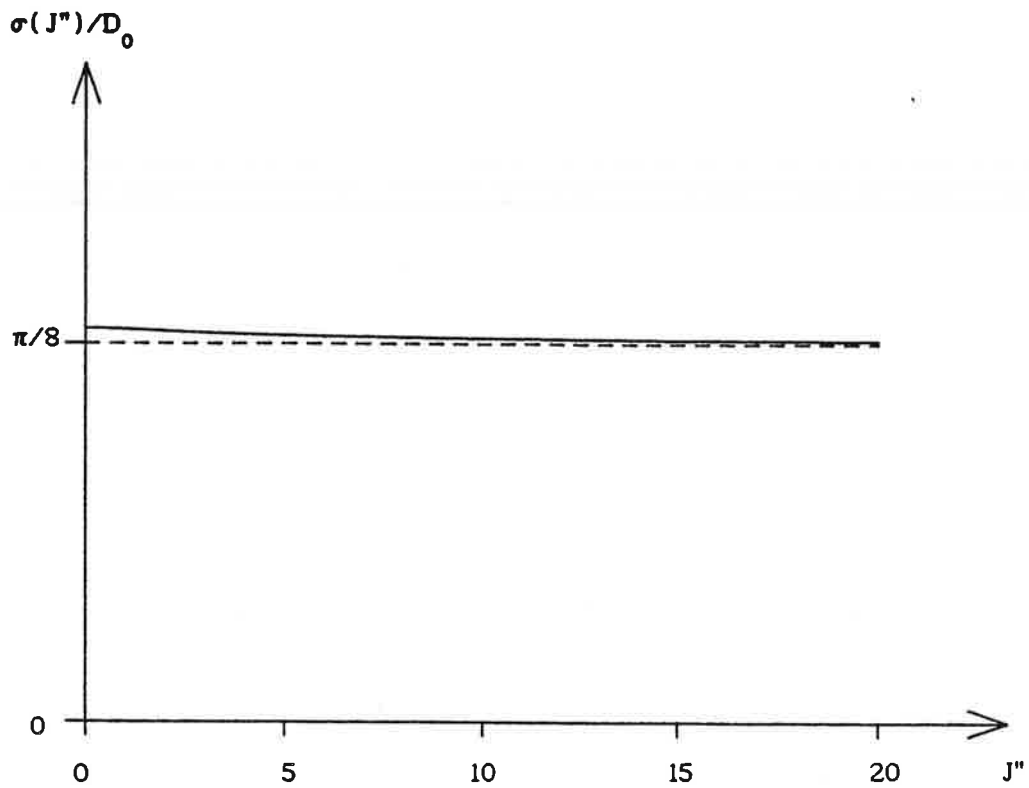
$\sigma(J'')$ s'écrit finalement :

$$\sigma(J'') = \frac{\pi}{8} D_0$$

d'où l'on tire la pulsation de Rabi ω_1 :

$$\omega_1 = \frac{E_0}{\hbar} \times \frac{\pi}{8} \times D_e \times \langle v' | v'' \rangle \quad (7)$$

La figure ci dessous représente la variation de $\sigma(J'')$ avec J'' , calculée numériquement à partir de la formule (4). On voit que $\sigma(J'')$ s'écarte très peu de sa valeur asymptotique, même pour $J''=0$ (la différence est alors de 4%). La formule (7) est donc utilisable pour n'importe quelle valeur de J'' .



Application à la transition $\text{CsH}(X^1\Sigma^+(v''=0, J'')) \rightarrow \text{CsH}(A^1\Sigma^+(v'=5, J'=J''+1))$:

$$E_0 = 4.17 \cdot 10^3 \text{ V/m}^*$$

$$R = 2.7 \text{ \AA}$$

$$D(R) = 3.5 \text{ Debye} = 1.16 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}^{**}$$

$$|\langle v''=0 | v'=5 \rangle| = 0.17$$

$$\omega_1 = 3.0 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

* pour une puissance du laser de 50 mW et un diamètre de faisceau de 1.2mm.

**[7]

références

- [1] "Cours de physique générale :thermodynamique",G.Bruhat,Masson (1968)
- [2] "Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity", ed. R.D.Levine and R.B.Bernstein, Oxford University, Oxford (1986)
- [3] P.Juncar, J. Pinard, Optics com., 14, 438 (1975)
- [4] "Atlas d'absorption de la molécule d'iode", ed. S.Gerstenkorn et P.Luc (Laboratoire Aimé Cotton) (1987)
- [5] B.Girard,Thèse d'état (1987).
N.Billy, B.Girard, G.Gouedard, J.Vigué, Mol.Phys., 61, 65 (1987)
N.Billy, B.Girard, G.Gouedard, J.Vigué, Laser Chem., 10, 319 (1990)
- [6] "Perturbation in the Spectra of Diatomic Molecules", H.Lefebvre-Brion Academic Press (London) (1986)
- [7] C.Amiot, communication privée.
- [8] H.Telle, J.Chem.Phys., 181, 195 (1984)

RESULTATS EXPERIMENTAUX

- I) Sections efficaces totales (article à J.Chem.Phys.)
 - II Sections efficaces différentielles (article à J.Chem Phys.)
 - III Effets de saturation (article à Laser Chem.)
- Appendice : Calcul du signal d'écart à l'absorption linéaire

THE Cs(7P) + H₂ → CsH + H REACTION : II - ROTATIONALLY-RESOLVED
TOTAL CROSS SECTIONS.

J.-M. L'HERMITE , G. RAHMAT , R. VETTER
Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Bât.505,
91405 Orsay-Cedex, France

ABSTRACT

The Cs(7P)+H₂ → CsH(X ¹Σ⁺)(v''=0,J'')+H reaction has been studied in a crossed-beam experiment, with electronic excitation of Cs atoms and laser-induced fluorescence detection of CsH products. Measurements of reactive cross sections have been performed in a coherent saturation regime, as a function of two parameters: the collision energy E_c (0.015 eV ≤ E_c ≤ 0.15 eV) and the rotational quantum number J'' of CsH products (0 ≤ J'' ≤ 16, in v''=0).

Absolute measurements of total cross sections at E_c = 0.09 eV lead to:

$$\sigma(\text{Cs}(7P_{1/2})+\text{H}_2) = 1.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ and } \sigma(\text{Cs}(7P_{3/2})+\text{H}_2) = 0.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

The rotational distributions of products in v''=0 measured at two collision energies (E_c = 0.045 eV and 0.09 eV) are close to "prior" statistical distributions, with the same "surprisal". The energy dependence of individual cross sections (J'' fixed, E_c variable) confirms the reaction threshold and shows that there is no potential barrier higher than 0.015 eV on the entrance and exit valleys of the reactive system; it is in agreement with the dependence predicted by hemiquantal dynamical calculations performed in the frame of a harpooning model.

INTRODUCTION

The $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2 \rightarrow \text{CsH}(X \ ^1\Sigma^+)(v,J'')+H$ photochemical reaction is of interest in molecular reaction dynamics because it can be reduced to a three-electron, three-center system whose simplicity allows for calculations of ab-initio potentials and dynamics of collision. The large energy defect (≈ 2.7 eV) of the system in its ground state can be compensated by electronic excitation of the cesium atom to the 7P state: then, the entrance potential surface of the system is at least the 11th one above ground state, 10 underlying potential surfaces being connected with other excited states of cesium (6S, 6P, 5D and 7S). The $\text{CsH}(X \ ^1\Sigma^+)+H$ ground state surface is adiabatically correlated to $\text{Cs}(6S)+\text{H}_2$, implying that non-adiabatic couplings necessarily occur between the entrance valley and the exit one. It was assumed, after calculations of ab initio potentials¹⁻⁴, that a harpooning process occurs when the neutral $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2$ entrance valley crosses the ionic Cs^+-H_2^- intermediate surface, at a distance $R_c \approx 7-8$ a.u. between incoming particles: Once on the ionic potential surface, the system evolves toward Cs^+H^-+H reaction products, in spite of the crossings with the 10 other underlying surfaces. These crossings lead to efficient quenching processes which are probably responsible for the small cross section ($\approx 10^{-16}$ cm²) proposed for the reaction^{2,3}, at least one order of magnitude smaller than usual in harpooning processes. Another characteristic of the system is that excitation of Cs atoms to the $7P_{1/2}$ level just compensates the endoergiticity (the excess of potential energy above the reaction threshold ($\text{CsH}(X \ ^1\Sigma^+)(v''=0, J''=0)$ is 0.0016 eV only): Under these conditions, the energy available to products is provided by the reagent kinetic energy.

Measurements are performed in a crossed-beam experiment^{2,3,5-8}, with electronic excitation of Cs atoms and laser-induced fluorescence detection of CsH products. The reagent kinetic energy is mainly supplied by hydrogen molecules. A supersonic expansion provides them in the two lowest rotational levels of the vibrational ground state, with a well-defined kinetic energy which can be varied by changing the temperature of the nozzle. The selective excitation of Cs atoms and the high resolution analysis of CsH product states are realized by use of C.W. tunable dye lasers. Thus, experimental conditions are met together for a state-to-state study of the reaction.

Previous results concerned first the reactivity of Cs atoms measured on the two fine structure levels ^{2,3,5,6} of the 7P state and, later, on their various hyperfine levels⁷. In a second step, series of experiments were performed to characterize CsH product states, by analyzing laser-induced fluorescence profiles relative to the various rotational levels populated by the reaction in $v''=0$, for several values of the collision energy. Shape analysis led to the determination of the angular scattering probability (by application of the Doppler technique, paper I, ref.8), whereas integration of the total fluorescence led to the measurement of reactive cross sections (absolute cross sections and relative cross sections): They are presented in this report (paper II).

EXPERIMENTAL

A supersonic beam of hydrogen molecules and a beam of cesium atoms cross at right angle in a 70 cm-diameter, 70 cm-length collision chamber kept at low pressure (10^{-7} torr). Two collinear laser beams, perpendicular to the particle beams, are used to excite Cs atoms and CsH molecules respectively, directly at the collision volume (1 mm^3 , approximately)(figure 1).

The beam of hydrogen was developed by R.Campargue⁹. Under usual conditions of stagnation pressure and temperature (60-65 bar, 300 K) and with a 0.037 mm-diameter nozzle, it can deliver a flux of 10^{22} molecule/ste/s, corresponding to a density of 10^{13} molecules/cm³ at the collision volume. The hydrogen flux is measured by an ionisation gauge (through a compression tube), it is calibrated by a torsion pendulum¹⁰: For an intensity of $2 \cdot 10^{16}$ molecule/s (corresponding density at the collision volume: $2.3 \cdot 10^{12}$ molecules/cm³), the deviation of the pendulum used in the experiment (torsion constant = $8.5 \cdot 10^{-7}$ Nm, arm length = 52 mm) is of 0.8° . The velocity of hydrogen molecules is 2900 m/s (dispersion $\approx 10\%$), with a kinetic energy of 0.09 eV.

Large Mach numbers are reached in the nozzle expansion, 70 in practice, leading to an efficient cooling of the various degrees of freedom of the molecules: Typical temperatures are 1 K for rotation, 10 K for vibration and 1 K for translation. As a consequence, a large majority of molecules (99%) is in the $J''=0$ and $J''=1$ rotational levels of the vibrational ground state $v''=0$ ^{11,12}; these two rotational levels are separated by 0.015 eV, comparable to the energy dispersion of the beam (≈ 0.018 eV).

The velocity of hydrogen molecules can be varied by two processes:

- by cooling or heating directly the hydrogen nozzle, from 100 K to 500 K;
- by seeding the hydrogen beam with a buffer gas (helium): The kinetic energy can then be reduced by a factor 2¹³;
- by cooling and seeding; the kinetic energy can then be lowered to 0.015 eV.

The beam of cesium (figure 2) is emitted from an alkali-resistant metal-built oven, divided in two chambers: The first chamber is heated at 400 °C and the second one, which holds a 0.1 mm-diameter nozzle, is independently heated at 520 °C. The beam expands from the nozzle through a series of diaphragms. The first one is cooled at 0 °C by use of a circulation of air conditioned: Then, Cs atoms are trapped on its surface instead of being reemitted and perturb the free beam; the other diaphragms are used to limit the angular dispersion to 1° approximately. The gas pressure in the oven is of the order of 200 Torr and the pressure at the nozzle output is kept down to 10^{-3} Torr: Then, the working regime is intermediate between effusive and supersonic. The mean velocity of Cs atoms is 400 m/s (no attempt was made to measure the exact velocity distribution); the density of the beam is of the order of 10^{11} atoms/cm³ at the collision volume.

The consumption of cesium is about 1 g/hour. To avoid loss of metal and waste of time, we developed a recycling device. The metal is normally hold in a reservoir, outside the oven. When the experiment is ready to operate, the metal heated at 70°C becomes liquid: it is then pushed by a dry argon pressure, through a pipe, toward the first chamber of the oven at 400 °C where evaporation occurs. When the experiment is over, the metal is driven back to the reservoir by gravity.

The two laser beams are provided by two C.W. single-mode tunable dye lasers. The first one excites Cs atoms on a given $6S_{1/2} F'' - 7P_{1/2,3/2} F'$ hyperfine transition (in the blue, at $\lambda = 459.3$ nm and 455.5 nm respectively). A servo-controlled system (working frequency: 187 Hz) locks its frequency to the atomic transition by optimizing the reference signal from a photomultiplier (P.M.T. I) which records the fluorescence of Cs atoms excited at the collision volume. Laser powers used through these experiments are 2-4 mW. The beam diameter at the collision volume is 1 mm and the beam divergence is 1° . The polarization of the beam is linear and can be rotated by use of Fresnel rhombs.

The second laser beam excites CsH molecules on a definite $X^1\Sigma^+(v''=0, J'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=5, J'=J''+1)$ transition. The $(v''=0, v'=5)$ band was chosen because its Franck-Condon factor is favorable and its wavelength ($540 \text{ nm} < \lambda < 553 \text{ nm}$ ¹⁴) is accessible to C.W. dye lasers. Once a CsH transition is chosen (with $0 \leq J'' \leq 16$), the corresponding laser wavelength is calibrated through simultaneous recordings of two fluorescence spectra: A reference one provided by a low pressure I_2 cell¹⁵ and a second one provided by a CsH cell heated at 300 °C¹⁶. When calibrated, the laser frequency is slowly scanned by steps $\delta\nu$ (a few MHz per second) over the absorption profile of the CsH transition by use of a sigmameter (a Michelson-type interferometer developed in our laboratory¹⁷) which drives one mirror of the laser cavity. Laser powers at the collision volume are 50-100 mW, depending on the working wavelength. The beam diameter at the collision volume is 1.2 mm and the divergence is 1° . With the corresponding flux density, a saturation of the absorption occurs, the response of CsH products being proportional to the square root of the fluence¹⁸.

The fluorescence light emitted by CsH products is collected by a parabolic mirror whose focus coincides with the collision volume (the hydrogen beam propagates through a small hole drilled in the mirror, see figure 1). 30% of the total CsH fluorescence light are collected by the mirror and imaged onto the cathode of a photomultiplier kept at low temperature (P.M.T. II, dark current: 2 count/s), through optical filters whose role is to eliminate stray light due to the laser beams and fluorescence light emitted by Cs atoms excited at the collision volume. A photon counting device is used to integrate and to store the signal on a multichannel analyzer (sampling period $\delta t = 1$ second) working in parallel with a microcomputer which performs the real time numerical treatment of the data.

Stray light, mainly due to the green laser beam, is eliminated by standard optical filters. The main part of the fluorescence light due to Cs atoms arises from spontaneous deexcitation down to the ground state, both in the blue from the $7P_{1/2,3/2}$ levels at $\lambda = 459.3$ or 455.5 nm and in the infrared from the $6P_{1/2,3/2}$ levels at $\lambda = 894.9$ or 852.6 nm. A weaker contribution to the fluorescence comes from the two $6S_{1/2} - 5D_{3/2,5/2}$ transitions at $\lambda = 689.9$ and 685.3 nm: Although forbidden, they provide more than 10^5 counts/s on P.M.T. II. This fluorescence light is almost completely eliminated by using efficient narrow pass-band filters which, unfortunately, also reduce the window of detection. Under these conditions, the CsH fluorescence signal typically consists of $4 \cdot 10^3$ counts/s superimposed onto a background of 10^4 counts/s, mainly due to a parasitic effect: Fluorescence and phosphorescence of the first optical filter excited by the blue fluorescence light emitted at the collision volume. This parasitic light is particularly steep to eliminate because its continuous spectrum lies in the yellow-orange, where precisely the CsH fluorescence is detected. A partial elimination has been

achieved by setting a diaphragm, at the point where the image of the collision volume is formed by the first lens of the optical device: In this way, only a small part of the parasitic light due to the first filter can reach P.M.T. II. Then, the background is reduced to 10^3 counts/s, of the order of the signal itself (figure 3). A further reduction of the background would present no interest because it would lead to a proportional reduction of the signal: On the contrary, its measurement can be used for calibration purposes since its magnitude is proportional to the density of Cs atoms excited at the collision volume.

The main source of error in the normalization of the CsH signal comes from fluctuations of the excited Cs atom density: Fast fluctuations due to servo-controlled scanings of the laser frequency around the resonance transition and slow ones due to intensity variations of the Cs beam itself. To reduce these effects, the intensity of the CsH fluorescence signal is normalized *in real time* with respect to the intensity of the Cs atom fluorescence: This is achieved by recording simultaneously the signal $S_1(t)$ provided by P.M.T. I and the signal $S_2(t)$ provided by P.M.T. II, on two channels of the microcomputer. The constant value of the stray light contribution is first eliminated in $S_2(t)$, hence $S'_2(t)$; then, the normalized quantity $S(t) = (S'_2(t) - \alpha S_1(t)) / \alpha S_1(t)$ is calculated for each period of integration ($\delta t = 1$ second). α is an adjustable calibration parameter whose value is determined by setting $S(t) = 0$, when the laser is far from the CsH resonance frequency. This procedure is thus a supplementary means to reduce the background due to Cs atom fluorescence: This is shown on figure 4 which displays three typical recordings of $S_1(t)$, $S_2(t)$ and $S(t)$.

ENERGETICS OF THE REACTION

In practice, the reaction endoergiticity is compensated by the electronic excitation of Cs atoms: Then, the energy available to products is principally provided by the thermal range relative kinetic energy of reagents. Taking as reference the energy of the three particles at infinite distances, the energy balance of the reaction is as follows, with all hydrogen molecules in the ($v''=0, J''=0$) ground level:

$$-D_0^0(\text{H}_2) + h\nu(7P-6S_{1/2}) + E_c = -D_0^0(\text{CsH}) + E_{J''} + \Delta E \quad (1)$$

where D_0^0 are dissociation energies, E_c is the kinetic energy of reagents in the center of mass (c.m.), $E_{J''}$ is the rotational energy of CsH products in $v''=0$ and ΔE is the kinetic energy shared by the two products (in c.m). The endoergiticity of the reaction is¹⁴:

$$D_0^0(\text{H}_2) - D_0^0(\text{CsH}) = 2.697 \text{ eV} \quad (2)$$

The amount of potential energy E_p above the $X^1\Sigma^+(v''=0, J''=0)$ level of CsH is:

$$E_p = -D_0^0(\text{H}_2) + h\nu(7P-6S_{1/2}) + D_0^0(\text{CsH}) \quad (3)$$

$E_p = 0.0016$ eV when Cs atoms are excited to the $(7P_{1/2})$ level and $E_p = 0.024$ eV when they are excited to the $(7P_{3/2})$ one. For those hydrogen molecules which are in the ($v''=0, J''=1$) level, the energy balance of the reaction is unchanged, the rotational energy being taken to the detriment of the translational one^{11,12}.

With hydrogen and cesium velocities in the laboratory frame equal to 2900 m/s and 400m/s respectively, the relative velocity is 3000 m/s and the kinetic energy in c.m. is $E_c = 0.09$ eV (energy

dispersion of the hydrogen beam = 0.018 eV, F.W.H.M). Even at the smaller kinetic energy used in these experiments (0.015 eV), the collision energy in c.m. is practically provided by the kinetic energy of hydrogen molecules in the laboratory frame. The corresponding Newton diagram is shown on figure 5.

With $E_p = 0.0016$ eV and $E_c = 0.09$ eV, the CsH ($X^1\Sigma^+$) ($v''=0$) vibrational level can be populated up to $J'' = 16$ 2,3,5,6.

The recoil velocity which is acquired by CsH products in c.m. is:

$$w = (1/135)^{1/2} (2 \Delta E / m_{\text{CsH}})^{1/2} \quad (4)$$

From (1) and (4), it follows that all CsH fragments detected in a given (v'' , J'') level have the same velocity w . This velocity is usually small: For instance, with $E_p = 0.0016$ eV and $E_c = 0.09$ eV, $w = 31$ m/s for the ($v''=0$, $J''=0$) level.

The Doppler shift which corresponds to w is given by the usual relation:

$$v - v_0 = v_0 w \cos \alpha / c \quad (5)$$

where v_0 is the resonance frequency, α is the angle of w with the analysis laser beam axis. The beam arrangement used in these measurements offers the advantage that the analysis laser beam axis is always perpendicular to the velocity of the center of mass (thus it eliminates the corresponding Doppler shift). With $w = 31$ m/s, the full Doppler width of fluorescence profiles is $\Delta v_D = 2 v_0 w / c = 110$ MHz ($3.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

The shape of Doppler profiles $D(v - v_0)$ depends on the angular scattering probability and on the orientation of the analysis laser beam axis with respect to the collision axis (this aspect is treated in detail in paper I, ref. 8): Here, as the laser beam is usually perpendicular to the collision axis, Doppler profiles are symmetrical with respect to the resonance frequency. Recorded fluorescence profiles result from the convolution of $D(v - v_0)$ by the "apparatus function" $A(v)$ of the experiment. The width of $A(v)$ comes from the natural width Γ of molecular transitions broadened by saturation ($\Delta v_R \approx 22$ MHz, see later), from the jitter of the analysis laser (≈ 5 MHz) and from the angular divergence of particle and laser beams (≈ 20 MHz). $A(v)$ can be approximated by a Gaussian of width $\Delta v_G \approx 30$ MHz (F.W.H.M.), in accordance with the shape and width of fluorescence profiles recorded at threshold energy, i.e, profiles for which $w = 0$. Finally the energy dispersion of the hydrogen beam provides an additional broadening of 10 MHz roughly.

TOTAL CROSS SECTION MEASUREMENTS

Absolute total reactive cross sections are given by the usual relation 13,19

$$\sigma = n_{\text{CsH}}/s (n_{\text{Cs}^*} n_{\text{H}_2} V_{\text{rel}})^{-1} \quad (6)$$

where the n stands for particle densities and V_{rel} for the reagent relative velocity. n_{CsH}/s is the density of CsH molecules created per second at the collision volume; it is proportional to the area of fluorescence profiles, the proportionality constant depending on the response of CsH products to the analysis laser field.

Coherent saturation regime

With the laser beam energy that we currently used to measure cross sections, 50 mW at the collision volume, we observed a saturation of the CsH response, the signal being proportional to the square root of the laser fluence (figure 6). In a strong C.W. laser field, a "coherent saturation regime" is achieved when the interaction time Δt (or transit time) is long compared with the relaxation time τ of CsH products in the A state¹⁸. Then, the response of the system to laser excitation is non-linear, the width of the interaction and the magnitude of the signal being proportional to the square root of the laser density of energy; the interaction of the product molecules with the laser field can be represented by a function $I(\nu)$ (at very low laser field, $I(\nu)$ is a Lorentzian whose width is $\Gamma = 1/\tau$)

Under these conditions, a useful parameter is the Rabi frequency f_1 , which characterizes the strength of the interaction between two quantum states coupled by an electric field E_0 . If E_0 is linearly-polarized:

$$f_1 = E_0 (\pi/8) h^{-1} \langle X | \mu | A \rangle \langle v' | v'' \rangle \quad (7)$$

where $\langle X | \mu | A \rangle$ is the transition dipole moment, $\langle v' | v'' \rangle$ is the Franck-Condon factor and the $(\pi/8)$ factor arises from the overlapping of the angular part of the two wave functions. Expression (7) does not depend on the rotational quantum number J'' , as it would be in a non-saturated regime where f_1 is proportional to usual Hönl-London factors: Actually, f_1 is obtained here through a summation over m_J'' sub-levels of the modulus of dipolar matrix elements, instead of its square. It is to be noted that a summation over $m_{J''}$ sub-levels leads to the same expression of f_1 ²⁰.

Under our experimental conditions:

$$E_0 = 0.42 \cdot 10^4 \text{ V/m for a laser power of } 50 \text{ mW and a beam diameter of } 1.2 \text{ mm};$$

$$\langle X | \mu | A \rangle = 3.5 \text{ Debye}^{21}, \text{ for a CsH bond length } \langle v''=0 | R | v'=5 \rangle = 2.73 \cdot 10^{-8} \text{ cm }^{22};$$

$$\langle v'=5 | v''=0 \rangle = 0.17^{22}.$$

With these parameters, the Rabi frequency is $f_1 = 4.8$ MHz, a value which is larger than the natural width of CsH transitions, $\Gamma/2\pi = 2.2$ MHz (the lifetime of A $^1\Sigma^+(v'=5)$ is $\tau = 70 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ ²¹).

In the case where product molecules have a small probability ($\leq 10\%$) to reemit fluorescence light toward the initial level ("open" system), the calculation of the population evolution¹⁸ shows that when the conditions $2\pi f_1 \Delta t \gg 1$ and $\Delta t \Gamma \gg 1$, are fulfilled, the interaction function $I(\nu)$ is a Lorentzian whose width is $\Delta\nu_R = f_1 \sqrt{\Delta t \Gamma}$ instead of $\Gamma/2\pi$. Under our experimental conditions, $\Delta t = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, it corresponds to a mean interaction length of 0.6 mm and a product velocity of 400 m/s in the laboratory frame (in practice, this velocity is constant since the recoil velocity is always small). With $f_1 = 4.8$ MHz, and $\Gamma = 14 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, the previous conditions hold and one gets: $\Delta\nu_R = 22$ MHz. The shape and width of the interaction function were confirmed in the saturated-absorption experiments conducted previously²³, when the analysis laser beam was sent twice to the collision volume (counterpropagating beam arrangement) since the saturation peak which was observed has a width of 20-25 MHz, in agreement with the one calculated with this interaction function.

Evaluation of n_{CsH}/s

It is now possible to evaluate the quantity n_{CsH}/s from the integrated number of counts/s recorded when scanning the green laser frequency over CsH absorption profiles. At a fixed laser frequency, the class of CsH molecules which are excited (and emit one photon) are those whose Doppler-shifted absorption frequency is within the interaction function $I(\nu)$. Actually, one has to take into account the fact that the volume $\Delta V'$ seen by the detection photomultiplier (P.M.T. II) is smaller than the fraction ΔV of the collision volume which is illuminated by the laser beam. This implies that the CsH molecules which emit one photon in $\Delta V'$ may have been excited upstream, outside $\Delta V'$ (they give a supplementary contribution), whereas those which emit downstream are not detected (they have no contribution). Under our experimental conditions, ΔV is a cylinder 2 mm-height, 1.2 mm-diameter and $\Delta V'$ is a vertical slice 1 mm-height, 0.6 mm-width, selected at the middle of the collision volume. Then, the exact calculation of the contributions due to all CsH molecules in ΔV when the variation of the transit time inside the collision volume is taken into account, shows that the efficiency of the detection is only 60% at the center of the interaction function: In other words, 60% of all CsH molecules excited in ΔV are detected.

The laser frequency is scanned by steps $\delta\nu$ over the whole Doppler profile and the corresponding fluorescence signal is integrated over periods $\delta t = 1s$. Let N_i be the number of counts/s detected at the frequency ν_i in the channel i by the multichannel analyser, and $n(\nu)$ be the spectral density of CsH molecules which scatter per second at the frequency ν : They are connected by the following expression:

$$N_i = \epsilon \int n(\nu) A(\nu - \nu_i) d\nu \quad (9)$$

where ϵ is the detection efficiency of the optical system, i.e., the ratio of the number of counts recorded per second to the number of photons emitted per second at the collision volume. If $n(\nu)$ varies slowly over the width of $A(\nu)$, N_i can be approximated by:

$$N_i = \epsilon n(\nu_i) \xi \quad (10)$$

where $\xi = \int A(\nu - \nu_i) d\nu$.

The quantity $n(\nu_i) \delta\nu = N_i \delta\nu / \epsilon \xi$ is the number of CsH molecules whose Doppler-shifted absorption frequency lies between ν_i and $\nu_i + \delta\nu$. Then, the total number N_{CsH}/s of CsH molecules produced per second in $\Delta V'$ is obtained by summing over all channels ($n_{\text{CsH}}/s = N_{\text{CsH}}/s \Delta V'^{-1}$):

$$N_{\text{CsH}}/s = \sum N_i \delta\nu / \epsilon \xi = N \delta\nu / \epsilon \xi \quad (11)$$

where N is the total number of counts/s which is recorded by the multichannel analyzer over the whole spectral profile. In the example of figure 3 (Cs(7P_{1/2}), $E_c = 0.09$ eV, $J''=11$), one gets: $\xi / \delta\nu = 17.5$ with $\delta\nu = 1.7$ MHz.

Evaluation of ϵ

The detection efficiency ϵ is the product of three factors: $\epsilon = t_1 t_2 \rho$:

- t_1 is the efficiency of the fluorescence light collection by the parabolic mirror (collection angle: $4\pi \text{ ster} \times 30\%$, reflexion factor: 80%) followed by the optical system (four lenses and three windows; transmission factor: 40%). Finally, $t_1 = 0.10$.

- t_2 is the transparency of the filtering system: It is determined by the overlapping of the filter spectral window with the CsH fluorescence spectrum. The spectral window gives a mean transmission of 39 % between 580 and 670 nm. The relative intensities of the $A \ ^1\Sigma^+ (v'=5) \rightarrow X \ ^1\Sigma^+ (v''=0,1,2,3 \text{ and } 4)$ most intense vibrational bands are: 11%, 25%, 24%, 9% and 0.02% with respect to the total fluorescence^{21,22}. When the laser pumping is performed over $J'' \leq 14$, the ($v'=5, v''=2,3$ and 4) bands are selected by the spectral window and they represent 33 % of the total fluorescence: In this case, $t_2 = 0.10$, with variations of ± 0.01 from one J'' to another. When the pumping is performed over $J''=15$ and 16, the P branch of the ($v'=5, v''=1$) band appears progressively in the yellow part of the spectral window, resulting in a small increase of the transmission which becomes $t_2 = 0.11$.

- $\rho = 0.11$ is the efficiency of the photon detection: It is the product of the quantum efficiency of P.M.T. II (14% in the spectral window), by the efficiency of the photon counting system (80%).

Finally, $\epsilon = 1.1 \cdot 10^{-3}$ only ! This value is small, due to the convergence of a number of constraints associated with the characteristics of the reactive system. The first one comes from the fluorescence of Cs atoms which forces to narrow the spectral window of CsH fluorescence detection; the second one is due to the parasitic fluorescence of the filtering system itself, which was reduced thanks to an optical geometry using several diaphragms, lenses and windows. These constraints are much reduced for studies of ground state reactions. ϵ is a constant of the experiment (its variation for high J'' values can be neglected); however, it can be estimated to an accuracy of $\pm 40\%$ only, from relative uncertainties of 15%, 15% and 10% about t_1, t_2 and ρ values respectively.

Evaluation of n_{Cs^*}

A classical means to evaluate the density n_{Cs^*} of Cs atoms excited by the blue laser beam is to evaluate first the ground state density and, second, the pumping efficiency of the laser field. The alternative that we use here is to evaluate directly the density of excited atoms from the laser power which is absorbed in the cesium beam. This power is proportional to the number of excited atoms present in the fluorescence volume, which depends on their effective lifetime. The radiative lifetime of 7P levels is 110 ns²⁴. However, throughout our experiments, the laser field is strong enough to saturate the absorption by Cs atoms and to broaden the interaction: We found the absorption proportional to the square root of the laser fluence (2 mW over a beam diameter of 1mm) and we measured directly in the beam, from the size of fluorescence spots, an interaction width of 20 MHz²⁵

corresponding to an effective lifetime $\tau' = 50$ ns. The number N_{Cs^*} of excited atoms in the fluorescence volume is then simply given by the number of photons absorbed per second multiplied by τ' (in average, if one excited atom permanently exists in the fluorescence volume, one photon is absorbed per period τ').

Absolute measurement of $\sigma(7P_{1/2})$ and $\sigma(7P_{3/2})$

First, the cross section σ_{11} relative to formation of CsH molecules in the $(X^1\Sigma^+)(v''=0, J''=11)$ level is calculated under usual operating conditions of particle beams and laser beams, through application of expression (6). For a $\text{Cs}(7P_{1/2})$ excitation and $E_c = 0.09$ eV:

-For a green laser power of 50 mW concentrated over a diameter of 1.2 mm at the collision volume, the multichannel analyser delivers a quantity $N = 15.5 \cdot 10^4$ counts/s. With $\epsilon = 1.1 \cdot 10^{-3}$ and $\xi / \delta v = 17.5$, one gets (expression 11):

$$N_{\text{CsH}}/s = 8.05 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

The relative uncertainty over ϵ ($\pm 40\%$) is the main source of error in this measurement, the relative uncertainty over $N / \xi \delta v$ being evaluated to 10%.

-For a blue laser power of 2 mW and a fluorescence volume of $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ (beam diameter ≈ 0.8 mm, height ≈ 2 mm), a 20 μW power is absorbed by Cs atoms in the beam. With $\tau' = 50$ ns, one gets:

$$N_{\text{Cs}^*} = 2.3 \cdot 10^6 \text{ atoms, corresponding to a density } n_{\text{Cs}^*} = 1.9 \cdot 10^9 \text{ atoms / cm}^3.$$

This density is much smaller than the one of ground state atoms at the collision volume ($\approx 10^{11}$ atoms / cm^3). The relative uncertainty is large, of the order of 30%, mainly due to the measurement of the absorbed power.

- $n_{\text{H}_2} = 2.3 \cdot 10^{12}$ molecules / cm^3 at the collision volume as measured by the torsion pendulum.

The relative uncertainty can be estimated to 10%.

- $V_{\text{rel.}} = 3000$ m/s, with a small uncertainty that we can neglect compared with the others.

- $\Delta V' = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ is the fraction of the collision volume which is seen by P.M.T. II, with an uncertainty of 15%.

The previous values lead to (expression 6):

$$\sigma_{11}(7P_{1/2}) = 0.10 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (E_c = 0.09 \text{ eV})$$

The total cross section is obtained by summing individual cross sections $\sigma_{J''}$ over the rotational distribution of products which is shown on figure 7:

$$\sigma(7P_{1/2}) = \sum \sigma_{J''} \approx 12 \times \sigma_{11}(7P_{1/2}) = 1.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (E_c = 0.09 \text{ eV})$$

From the various experimental uncertainties indicated above, the total section is comprised between two limits: $0.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ and $3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Another source of error comes from the fact that the beams are not homogeneous, except the Cs beam which is strongly collimated. However, the fraction $\Delta V'$ of the collision volume seen by P.M.T. II is much smaller than the beam diameters: n_{H_2} is evaluated at the center of the beam and n_{CsH}/s is evaluated directly for $\Delta V'$, through the

experimental determination of ξ . As for the determination of n_{Cs^*} , it corresponds to the whole fluorescence volume, so that its value at the center is probably underestimated: Due to saturation effects, the correction must be small.

From relative measurements, the cross section σ_{11} corresponding to a $Cs(7P_{3/2})$ excitation is:
 $\sigma_{11}(7P_{3/2}) = 0.02 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (Ec = 0.09 eV)

In this case, a larger number of rotational levels is populated in $v''=0$ (up to $J''=18$), and some levels are also energetically accessible in $v''=1$ (up to $J''=6, 14$). A limited number of measurements were performed with this $Cs(7P_{3/2})$ excitation: They show that in $v''=0$, the rotational distribution is not in contradiction with the one observed with a $Cs(7P_{1/2})$ excitation, and that in $v''=1$, cross sections are very small. Consequently, the total cross section is estimated to:

$$\sigma(7P_{3/2}) \approx 15 \times \sigma_{11}(7P_{3/2}) = 0.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (\text{Ec} = 0.09 \text{ eV})$$

RELATIVE CROSS SECTION MEASUREMENTS

Two series of measurements were performed with a $Cs(7P_{1/2})$ excitation: Firstly, relative measurements of individual cross sections $\sigma_{J''}$ were performed, for all available J'' values and at two collision energies: Ec = 0.045 eV and 0.09 eV (rotational distributions). Secondly, individual cross sections $\sigma_{J''}$ were measured as a function of the collision energy Ec, between 0.015 eV and 0.15 eV (excitation functions). A few measurements were also performed with a $Cs(7P_{3/2})$ excitation.

Relative measurements of $\sigma_{J''}$ are more precise than absolute measurements since in expression (6), several parameters are kept constant ($\Delta V'$), calculated (V_{rel}), or measured directly (n_{H_2}), and the others are involved through their ratio. Indeed, the quantity $n_{CsH}/s (n_{Cs^*})^{-1}$ can be estimated directly: n_{CsH}/s is proportional to the area of recorded fluorescence profiles $S(t)$ and n_{Cs^*} is proportional to $S_1(t)$. Obviously, $S(t)$ is calibrated with respect to the square root of the analysis laser beam power. Under these conditions, the uncertainty of the measurement can be estimated to 20%.

Rotational distributions

Experimental rotational distributions $P(J'')$ are shown on figure 7, for Ec = 0.045 eV and Ec = 0.09 eV. Each point is the mean value of a series of measurements averaged over fluorescence profiles recorded under the same experimental conditions. Data scattering is comparable with error bars ($\approx 20\%$). Both distributions exhibit identical variations, with a smooth maximum for intermediate J'' values. They extend up to the maximal J'' values authorized by energy conservation ($J''=13$ for Ec = 0.045 eV and at $J''=16$ for Ec = 0.09 eV), confirming the energy balance of the reaction (endoergiticity of the reaction and energy dispersion of the hydrogen beam), to an accuracy of 0.01 eV typically; for these values, the collision energy is totally converted into CsH rotational energy.

As usual¹⁹, experimental rotational distributions can be compared with "prior" statistical ones, the distributions which are expected by assuming minimal constraints during the collision: The model needs no further requirement than conservation of energy, in contrast with other more sophisticated

models whose application is subjected to several assumptions about interaction potentials^{19,26}. For CsH products in $v''=0$, the prior obeys the expression:

$$P_0(J'') = (2J'' + 1) (E_c - E_{J''})^{1/2} \quad (12)$$

To compare with experiment, this expression has been convoluted with a function which takes into account the dispersion of collision energy. Results of the calculations drawn on figure 7 (dotted line), show that the experimental distributions are a little "colder" than the statistical ones. In that case, it is usual to calculate the "surprisal" $I(E_c, J)$, i.e., to measure the deviation to statistics:

$$I(E_c, J) = - \ln P(J'') / P_0(J'') \quad (13)$$

Results show that, except for high J'' values (close to thresholds), $I(E_c, J)$ can be considered as a linear function of the rotational energy:

$$I(E_c, J) = f_r E_{J''} / E_c \quad (14)$$

where the "surprisal parameter" f_r is equal to 1 for both energies. The corresponding distributions:

$$P(J'') = P_0(J'') \exp(-f_r E_{J''} / E_c) \quad (15)$$

thus represent both experimental distributions; they are shown on figure 7 (continuous line), after the dispersion of collision energy has been taken into account.

From the two previous rotational distributions, it is possible to deduce the product recoil velocity distributions, since there is a one-to-one correspondence between the rotational energy of CsH products and the translational energy of both products (expression 1). Recoil velocity distributions $P(w)$ of CsH products are displayed on figure 8, for the two collision energies: Both distributions show a quasi-linear increase with w , followed by a rapid drop to zero, the probability being maximal when the product velocity is close to its maximal value authorized by energy conservation (19 m/s compared with 22 m/s for $E_c = 0.045$ eV and 27 m/s compared with 31 m/s for $E_c = 0.09$ eV).

The velocity distributions of H products have necessarily the same shape as these of CsH, but the magnitude of the velocity is multiplied by the ratio $m_{\text{CsH}} / m_{\text{H}} = 134$.

Excitation functions

The energy dependence of reactive cross sections $\sigma_{J''} = f(E_c)$ is shown on figure 9, for all values of the rotational quantum number (Cs($7P_{1/2}$) excitation, $1 \leq J'' \leq 16$); the arrow indicates the threshold energy, calculated from the energy balance of the reaction (expression 1). Each point is the mean value of a series of measurements averaged over fluorescence profiles recorded under the same experimental conditions; scattering of the data yields the uncertainty of the cross section measurement, 20% typically. Non-zero cross sections below theoretical thresholds are due to the energy dispersion of the hydrogen beam. Measurements performed with a Cs($7P_{3/2}$) excitation are shown on figure 10, for $J''=3,7,11$ and 15 in $v''=0$. Excitation functions have been determined for a number of endoergic reactions but, generally, they are not rotationally-resolved: They usually show a sharp increase from threshold, followed by a slow decrease versus collision energy¹⁹. For the Cs($7P$)+H₂ reaction, the energy dependence was calculated by use of hemiquantal techniques in the frame of a harpooning model²⁷ but, unfortunately, it is integrated over product rotational quantum numbers.

It is possible to get rotationally-resolved cross sections from integrated ones, because the rotational distributions measured at two collision energies exhibit the same "surprisal": It is tempting to assume that they keep the same shape in the whole range of available collision energy. Although calculated cross sections σ_{hq} are by far too large ($70 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ against 10^{-16} cm^2 at $E_c = 0.09 \text{ eV}$ ²⁷), we assume here that their energy dependence is correct. Firstly, σ_{hq} values are divided by a factor 70, in order to calibrate them at 0.09 eV; secondly, assuming that rotational distributions are given by expression (15) and that integration of individual cross sections over these distributions leads to calibrated values, one gets the rotationally-resolved excitation functions shown on figure 9 (full line). The general agreement is rather good, experimental and calculated cross sections coinciding even at the limits of the collision energy range. The same analysis performed with purely quantal calculations²⁸ did not lead to coherent results.

DISCUSSION

The total cross section measured for this reaction, 10^{-16} cm^2 , is much smaller than the cross sections observed for other harpooning reactions, usually two orders of magnitude larger^{19,29,30}. These large cross sections are interpreted assuming that all trajectories give rise to reaction, as they arrive to the distance R_c where the neutral entrance valley and the ionic intermediate intersect: In other words, cross sections are equal to the product πR_c^2 . In the $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2$ reaction, $R_c = 7-8 \text{ a.u.}$ ³⁻⁵ corresponding to a section of $35 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. However, as shown by potential surface calculations⁴, the various crossings of the ionic intermediate with the underlying neutral surfaces associated with $\text{Cs}(6S, 6P, 5D \text{ and } 7S)$ lead to efficient quenching processes and strongly limit the number of collisional events leading to reaction. The experimental determination of the reactive cross section can thus be considered as a measure of the efficiency of the various couplings: Once on the ionic intermediate surface, the system has a probability of $1/35 = 3\%$ only to reach the product valley and $34/35 = 97\%$ to be quenched. This kind of evaluation is experimentally difficult and was rarely proposed for reactive and quenching collisions^{31,32}.

The experimental cross section ($1.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) is significantly smaller than the estimation provided by purely quantal calculations: $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, at $E_c = 0.09 \text{ eV}$ ²⁸. The same discrepancy is found when comparing the probability that a collision has to lead to reaction: 3% from the previous measurements and around 10% from quantal calculations (see figure 5 of ref.28). This can be considered as a real success, however, when one remembers that experimental error bars are large enough to yield a maximal value of $3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ and that calculations were performed with a more or less realistic model of collisions (the rotating linear model) over ab initio one-dimensionnal potential surfaces.

The observation of fluorescence signals for very small values of the collision energy (0.015 eV) and for all values of CsH rotational levels, indicates that there is no potential barrier higher than 0.015 eV neither on the $\text{Cs}(7P_{1/2})+\text{H}_2$ entrance valley, nor on the $\text{CsH}+\text{H}$ exit one. This confirms the ab initio potential surface calculations performed in a collinear geometry of approach²⁻⁴.

Various shapes of rotational distributions have been observed in reactions between atoms and molecular hydrogen, oxygen or simple molecules³³⁻³⁹. Rotational distributions peaking toward low J'' values have been often attributed to abstraction mechanisms of reaction and rotational distributions peaking toward high J'' values often attributed to insertion ones³³. Bimodal structures have been attributed to different reaction paths⁴⁰. The distribution observed in our case does not present such characteristics, indicating either that there might be no preferential collisional approach, or that the reaction would proceed via an intermediate complex. Similar shapes have been observed or calculated at rather low collision energy⁴¹⁻⁴⁶: For the $H+D_2 \rightarrow HD+D$ exchange reaction, for example, the surprisal parameter was found linear at low collision energy only.

To our knowledge, the observed shape of CsH recoil velocity distributions is original since similar shapes were never observed in reactive scattering: Velocity distributions are generally maximal at rather low velocities and fall smoothly to zero at high velocities⁴⁷⁻⁵². As indicated in paper I (ref.8) for the $Cs(7P)+H_2$ reaction, the ratio of the mean product translational energy to the mean rotational energy is equal to 2.3 for the two values of the collision energy which were studied: Above the reaction threshold, most of the collision energy (70%) is converted into product translational energy. The same feature was observed in the quasi-thermoneutral $H+D_2$ exchange reaction⁴¹, but not in a majority of highly exoergic reactions involving a harpooning process, where the collision energy is mainly channelled into product internal excitation (vibration mainly)^{29,30}. Here, the weakness of internal excitation might be attributed also to the fact that the electron jump occurs at a Cs- H_2 distance ($R_c = 7-8$ a.u.), slightly larger than the equilibrium distance of the product molecule ($R_{CsH} \approx 5$ a.u.)⁸.

CONCLUSION

The high resolution results gathered in paper I and paper II allow for a rather good description of the $Cs(7P)+H_2 \rightarrow CsH+H$ harpooning reaction:

- the total reactive cross section is $1.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, for a $Cs(7P_{1/2})$ excitation and $E_c = 0.09 \text{ eV}$;
- the $Cs(7P_{1/2})$ level is more reactive than the $Cs(7P_{3/2})$ one, by a factor 4 roughly. The weight of the $^2\Sigma$ component of the reagent wave function is an important parameter of the system, since its value at the crossing of the neutral entrance valley with the ionic intermediate surface determines the magnitude of the reactive cross section; its difference for the two levels of the Cs 7P state interprets the previous "fine structure effect". The "hyperfine structure effect" that we observed by measuring the reactivity of hyperfine levels in the presence of a linearly-polarized laser field confirms this result.
- the energy balance of the reaction is measured to an accuracy of 0.01 eV. There is no potential barrier on the reaction path higher than 0.015 eV, in agreement with calculations of ab-initio diabatic potential energy surfaces;
- the CsH rotational distributions (in $v''=0$) measured at two collision energies are close to statistical distributions and exhibit the same "surprisal" parameter. Reagent collision energy is mainly channelled into product translational energy.

-the CsH angular scattering probability is strongly maximal in the "forward" direction (with respect to the incoming Cs atom); it narrows markedly with collision energy and slightly with product rotation (thus with recoil product velocity).

The first results concern the entrance channel of the reaction (fine and hyperfine structure effects). The electron jump plays here a major role since it determines the efficiency of the reactive process and its variations with collision energy: The interpretation is ensured by hemiquantal dynamical calculations performed in the entrance channel only. The last results concern the exit channel of the reaction (energy distributions and angular scattering probability): The interpretation by purely quantal calculations offers also a rather good agreement. Finally, quasi-classical trajectory calculations will be presented in a forthcoming report (paper III, ref.53): They give account of a number of experimental results.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1: Schematics of the experiment.

Figure 2: Cesium beam. When the experiment is ready to operate, the metal hold in the reservoir is heated at 70°C and pushed toward the oven by adding a pressure of dry argon into the reservoir. When the experiment is over, the metal is sent back to the reservoir by gravity.

Figure 3: Fluorescence profile (Cs($7P_{1/2}$) excitation, $E_c = 0.09$ eV, $J''=11$).

Figure 4: Signals provided by the microcomputer, when scanning the green laser frequency up and down over a CsH absorption line (Cs($7P_{1/2}$) excitation, $E_c = 0.09$ eV, $J''=11$). $S_2(t)$ is the raw signal provided by P.M.T. II. $S_1(t)$ shows the variations of the background due to Cs atoms: It is eliminated in $S(t)$. The narrow peak at channel 340 is due a hop of the green laser frequency.

Figure 5: Newton diagram (not on scale). θ is the angle of CsH scattering in c.m., with respect to the incoming Cs atom velocity. w is the magnitude of the CsH velocity in c.m., constant for products detected in a given (v , J'') level; the maximal value of w is 31m/s under typical excitation conditions.

Figure 6: Power dependence of cross sections (arbitrary units) versus the square root of the laser power (in mW): The linear behaviour denotes a coherent saturation regime of excitation.

Figure 7: Rotational distributions of CsH products, for two collision energies. The dotted line represents "prior" statistical distributions; the continuous line represents "prior" distributions with a "surprisal" parameter equal to 1.

Figure 8: Distributions of CsH recoil velocities for two collision energies, derived from expression 15 (continuous lines of figure 7).

Figure 9: Excitation functions for all J'' values available in $v''=0$, with a Cs($7P_{1/2}$) excitation. Largest circles correspond to measurements performed with pure hydrogen; smallest circles correspond to measurements performed with seeded hydrogen. Arrows indicate theoretical thresholds. The continuous lines show the variations expected from hemiquantal calculations (see text).

Figure 10: Same variations, observed for a Cs($7P_{3/2}$) excitation, for four J'' values.

REFERENCES

1. F.-X.Gadéa, G.H.Jeung, M.Pélissier, J.-P.Malrieu, J.-L.Picqué, G.Rahmat, J.Vergès, R.Vetter
Laser Chem., 2, 361, (1983).
2. C.Crépin, J.-L.Picqué, G.Rahmat, J.Vergès, R.Vetter, F.-X.Gadéa, M.Pélissier, F.Spiegelmann,
J.-P.Malrieu, Chem. Phys. Lett., 110, 395, (1984).
3. G.Rahmat, J.Vergès, R.Vetter, F.-X.Gadéa, M.Pélissier, F.Spiegelmann, in "Recent Advances in
Molecular Reaction Dynamics", ed. R.Vetter and J.Vigué, (Editions du C.N.R.S., Paris,
1986), p.225.
4. F.-X.Gadéa, F.Spiegelmann, M.Pélissier, J.-P.Malrieu, J. Chem. Phys., 84, 4872, (1986).
5. G.Rahmat, F.Spiegelmann, J.Vergès, R.Vetter, Chem. Phys. Lett., 135, 459, (1987).
6. G.Rahmat, J.Vergès, R.Vetter, J. de Physique, Supp. n°12, 48, 601, (1987).
7. F.-X.Gadéa, J.-M.L'Hermite, G.Rahmat, R.Vetter, Chem. Phys. Lett., 151, 183, (1988).
8. J.-M.L'Hermite, G.Rahmat, R.Vetter, J. Chem. Phys., 93, 434, (1990).
9. A.Lebéhot, J.Marx, F.Aguillon, R.Campargue, in "Rarefied Gas Dynamics", ed. V.Boffi and
C.Cercignani, (B.G.Teubner, Stuttgart, 1986), 2, p.34.
10. P.Feron, Ph.Girard, J.Robert, J.Reinhardt, J.Baudon, Chem. Phys., 121, 155, (1988).
11. R.Campargue, A.Lebéhot, J.C.Lemonnier, in "Rarefied Gas Dynamics", ed. J.L.Potter,
(A.I.A.A., New York, 1977) p.1033 and J.Marx, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de
Paris-Orsay, (1986).
12. H.P.Godfried, I.F.Silvera, J. van Straaten, R.G.Duy, in "Rarefied Gas Dynamics", ed.
S.S.Fischer, (A.I.A.A., New York, 1981), p.772.
13. "Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques", ed. R.B.Bernstein, (Oxford
University Press, Oxford, 1982).
14. C.Crépin, J.Vergès, C.Amiot, Chem. Phys. Lett., 112, 10, (1984) and C.Crépin, Thèse de
Troisième cycle, Université de Paris-Orsay, (1984).
15. "Atlas d'absorption de la molécule d'iode", ed. S.Gerstenkorn and P.Luc, (Laboratoire Aimé
Cotton, Orsay), (1987).
16. J.-L.Picqué, J.Vergès, R.Vetter, J. de Physique Lettres, 41, 305, (1980).
17. P.Juncar, J.Pinard, Optics Com., 14, 438, (1975).

18. N.Billy, B.Girard, G.Gouédard, J.Vigué, *Mol. Phys.*, 61, 65, (1987).
N.Billy, B.Girard, G.Gouédard, J.Vigué, *Laser Chem.*, 10, 5/6, (1990).
19. "Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity", ed. R.D.Levine and R.B.Bernstein, (Oxford University Press, Oxford, 1987).
20. B.Girard, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, (1987).
21. H.H.Telle, *J. Chem. Phys.*, 81, 195, (1984).
22. C.Amiot, private communication, (1990).
23. J.-M.L'Hermite, G.Rahmat, R.Vetter, *Laser Chem.*, 10, 5/6, (1990).
24. A.Lindgard, S.E.Nielsen, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 19, 612, (1977).
25. The divergence of the Cs beam is usually limited to 1° by circular diaphragms (see figure 2). By increasing this divergence, it is possible to excite simultaneously two fluorescence spots at the collision volume: They correspond to two Cs hyperfine transitions excited simultaneously at a unique intermediate frequency, thanks to their Doppler shift. The ratio of the spot spacing (5 mm) to the spot width (1.5 mm) gives the desired width of the interaction (20 MHz), as soon as the hyperfine structure is known (67 MHz, between Cs7P_{3/2} F'=3 and F'=4 hyperfine levels⁷).
26. P.Pechukas, J.C.Light, *J. Chem. Phys.*, 42, 3281, (1965).
27. F.-X.Gadéa, J.Durup, *Chem. Phys. Lett.*, 138, 43, (1987).
28. B.Lepetit, M.Le Dourneuf, J.-M.Launay, F.-X.Gadéa, *Chem. Phys. Lett.*, 135, 377, (1987).
B.Lepetit, J.-M.Launay, M.Le Dourneuf, *Chem. Phys.*, 134, 1, (1989).
29. "Alkali Halide Vapors", ed. P.Davidovits and D.L.Mc Fadden, (Academic Press, New York, 1979).
30. D.R.Herschbach, *Appl. Opt. Suppl.*, 2, 128, (1965).
31. H.F.Krause, S.G.Johnson, S.Datz, F.K.Schmidt-Bleek, *Chem. Phys. Lett.*, 31, 577, (1975).
32. W.H.Breckenridge, J.Stewart, *J. Chem. Phys.*, 77, 4469, (1982).
33. W.H.Breckenridge, H.Umemoto, *J. Chem. Phys.*, 75, 4153, (1981).
J. Chem. Phys., 87, 1804, (1983).
J. Chem. Phys., 80, 4168, (1984).
J. Chem. Phys., 81, 3852, (1984).
34. King-Chuen Lin, Cheng-Tsung Huang, *J. Chem. Phys.*, 91, 5387, (1989).
35. A.C.Luntz, R.Schinke, W.A.Lester, H.H.Günthard, *J. Chem. Phys.*, 70, 5908, (1979).
A.C.Luntz, *J. Chem. Phys.*, 73, 1143, (1980).
A.C.Luntz, W.A.Lester, H.H.Günthard, *J. Chem. Phys.*, 84, 5365, (1986).
36. G.K.Smith, J.E.Butler, *J. Chem. Phys.*, 73, 2243, (1980).
37. P.J.Dagdigian, H.W.Cruse, A.Schultz, R.N.Zare, *J. Chem. Phys.*, 61, 4450, (1974).
38. P.J.Dagdigian, H.W.Cruse, R.N.Zare, *J. Chem. Phys.*, 62, 1824, (1975).
39. N.Bras, J.-C.Jeannet, D.Perrin, *J. Chem. Phys.*, 87, 219, (1987).
40. A comprehensive and exhaustive review can be found in ref.20.
41. E.E.Marinero, C.T.Rettner, R.N.Zare, *J. Chem. Phys.*, 80, 4142, (1984).
K.D.Rinnen, D.A.V.Kliner, R.N.Zare, *J. Chem. Phys.*,
42. D.P.Gerrity, J.J.Valentini, *J. Chem. Phys.*, 82, 1323, (1985).
D.K.Veirs, G.M.Rosenblatt, J.J.Valentini, *J. Chem. Phys.*, 83, 1605, (1985).

43. P.J.Kuntz, E.M.Nemeth, J.C.Polanyi, S.D.Rosner, C.E.Young, J. Chem. Phys., 44, 1168, (1966).
44. M.Godfrey, M.Karplus, J. Chem. Phys., 49, 3602, (1968).
45. N.C.Blais, D.G.Truhlar, Chem. Phys. Lett., 102, 120, (1983).
46. K.Kleinermanns, R.Shinke, J. Chem. Phys., 80, 1440, (1984).
47. K.T.Gillen, A.M.Rullis, R.B.Bernstein, J. Chem. Phys., 54, 2831, (1971).
A.M.Rullis, R.B.Bernstein, J. Chem. Phys., 57, 5497, (1972).
48. C.M.Sholeen, R.R.Herm, J. Chem. Phys., 65, 5398, (1976).
49. M.Pauluth, G.Rotzoll, Chem. Phys. Lett., 111, 238, (1984).
50. A.E.Grosser, R.B.Bernstein, J. Chem. Phys., 43, 1140, (1965).
51. J.H.Birely, R.R.Herm, K.R.Wilson, D.R.Herschbach, J. Chem. Phys., 47, 993, (1967).
52. R.Grice, P.B.Empedocles, J.Chem. Phys., 48, 5352, (1968).
53. J.-M. L'Hermite, to be published.

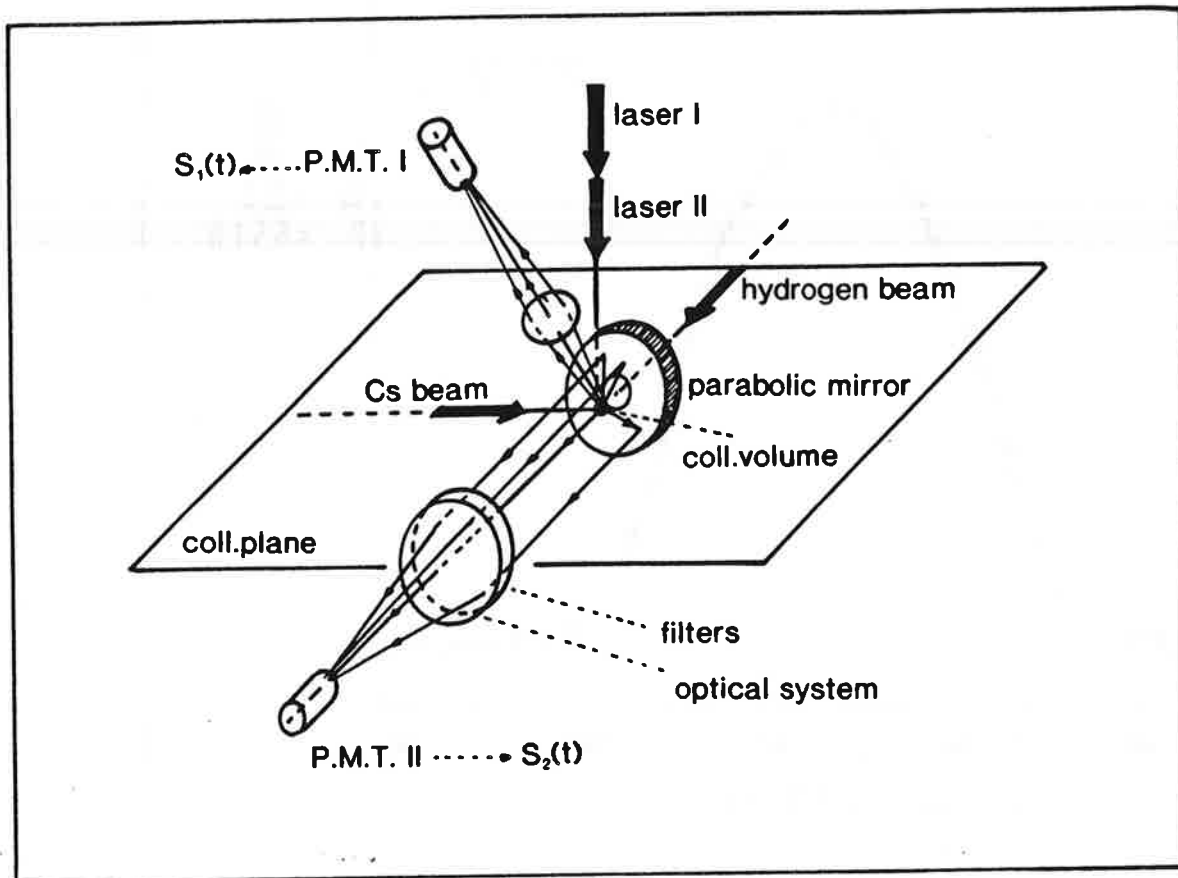


fig.1

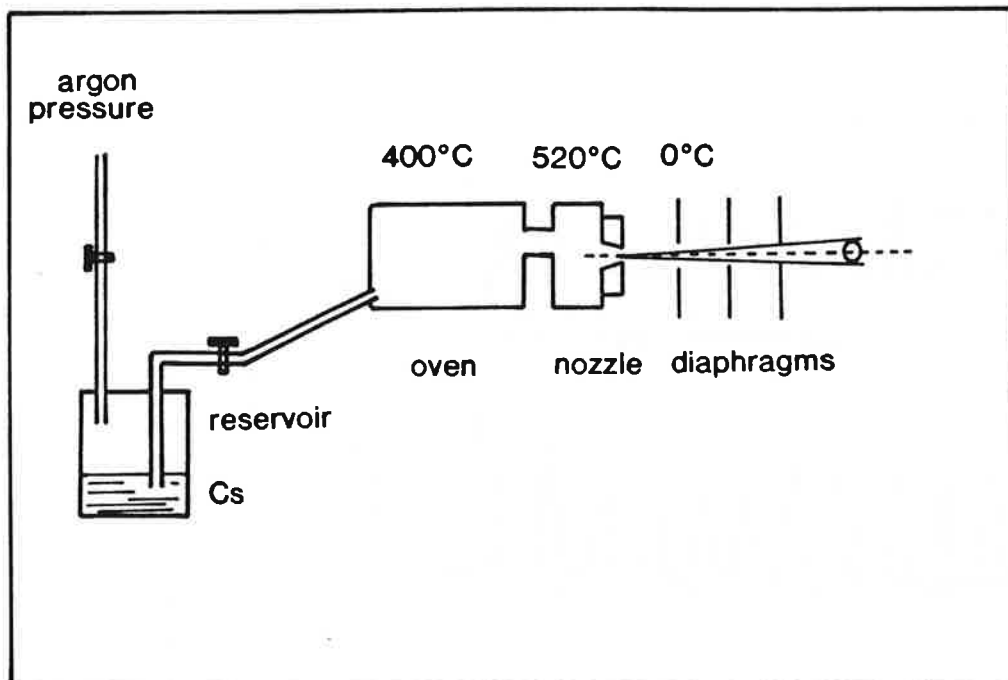


fig.2

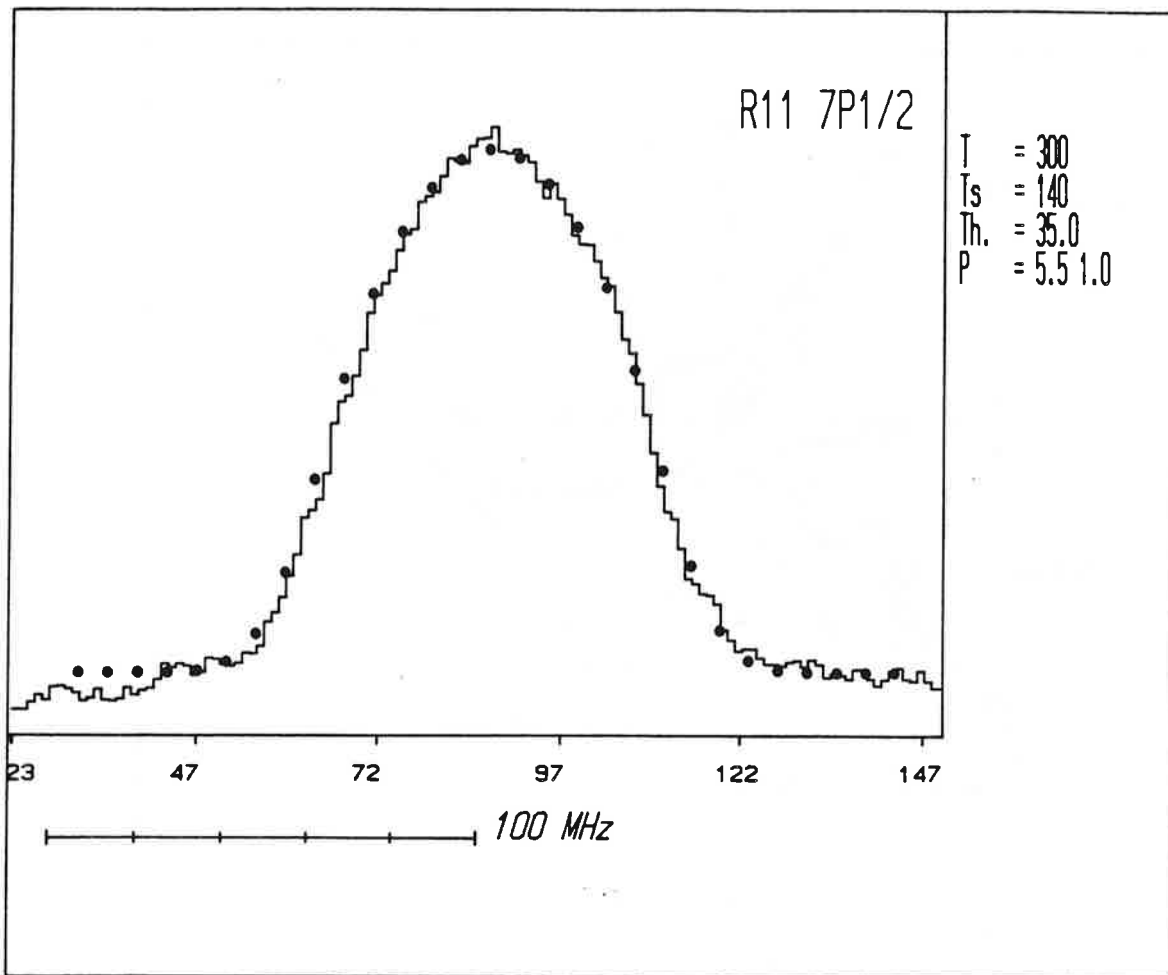


fig.3

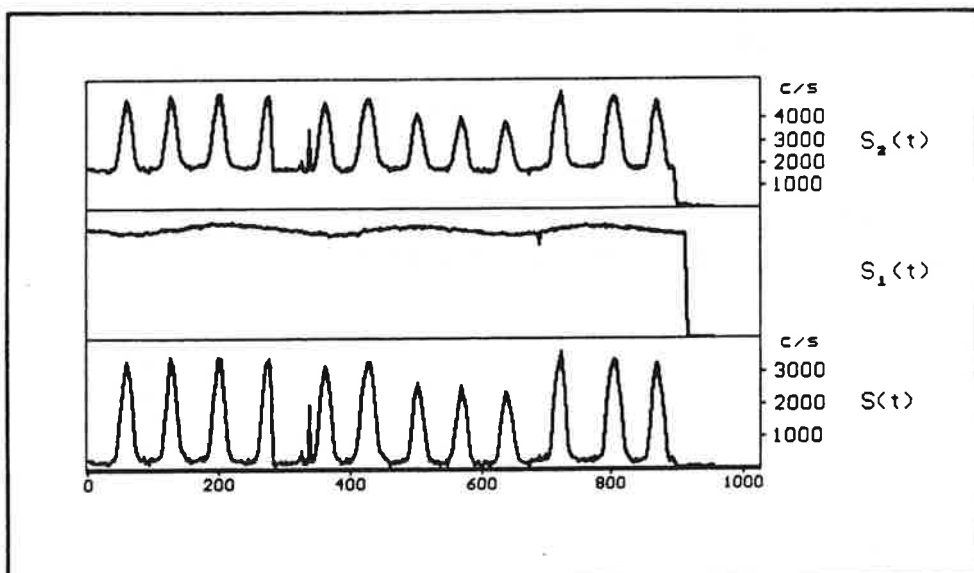


fig.4

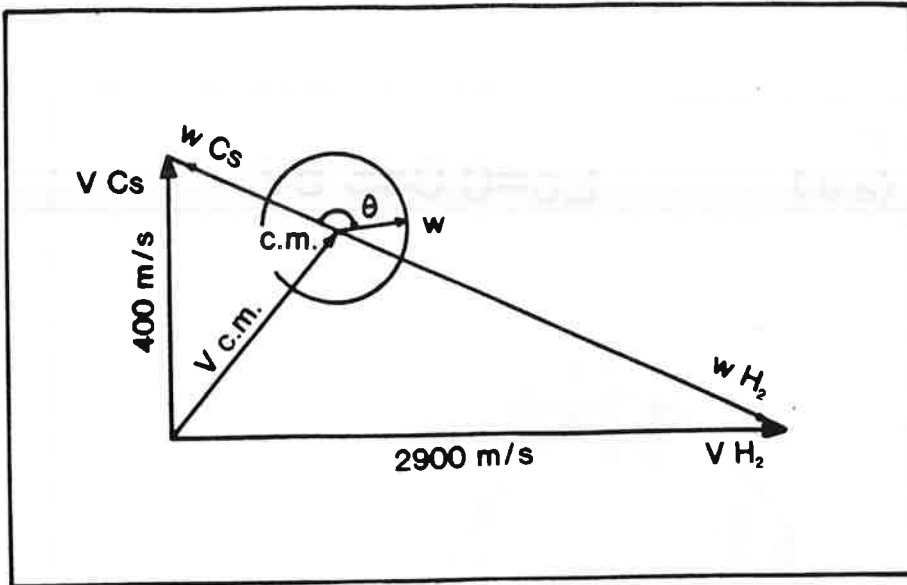


fig.5

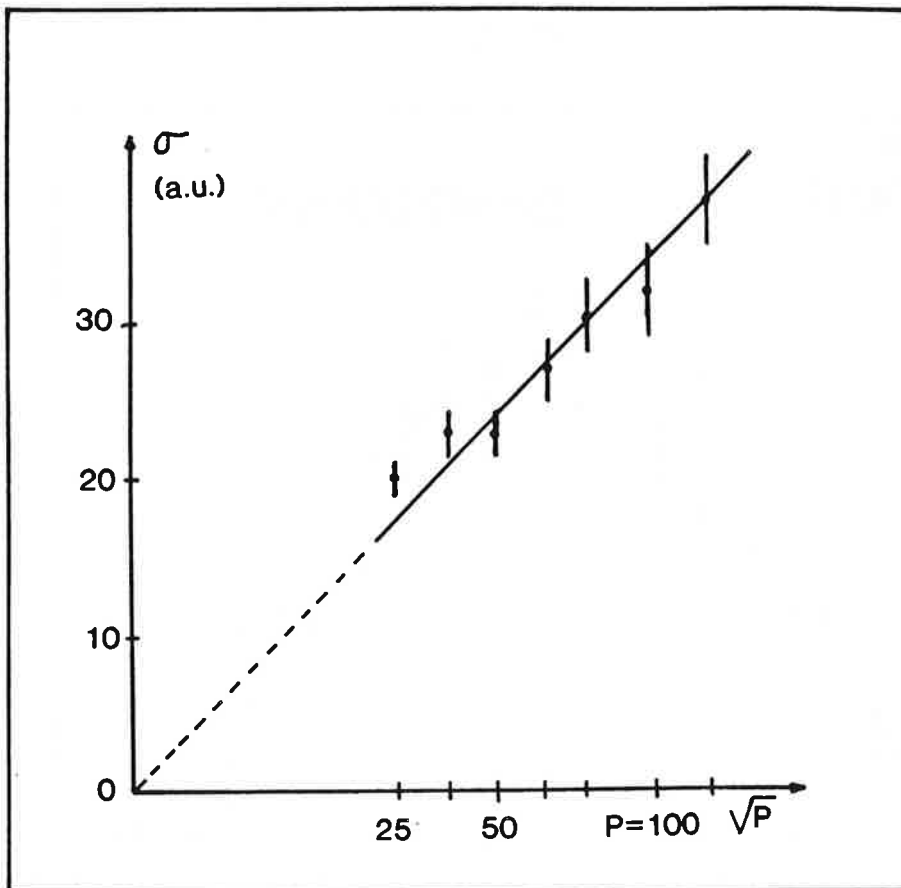


fig.6

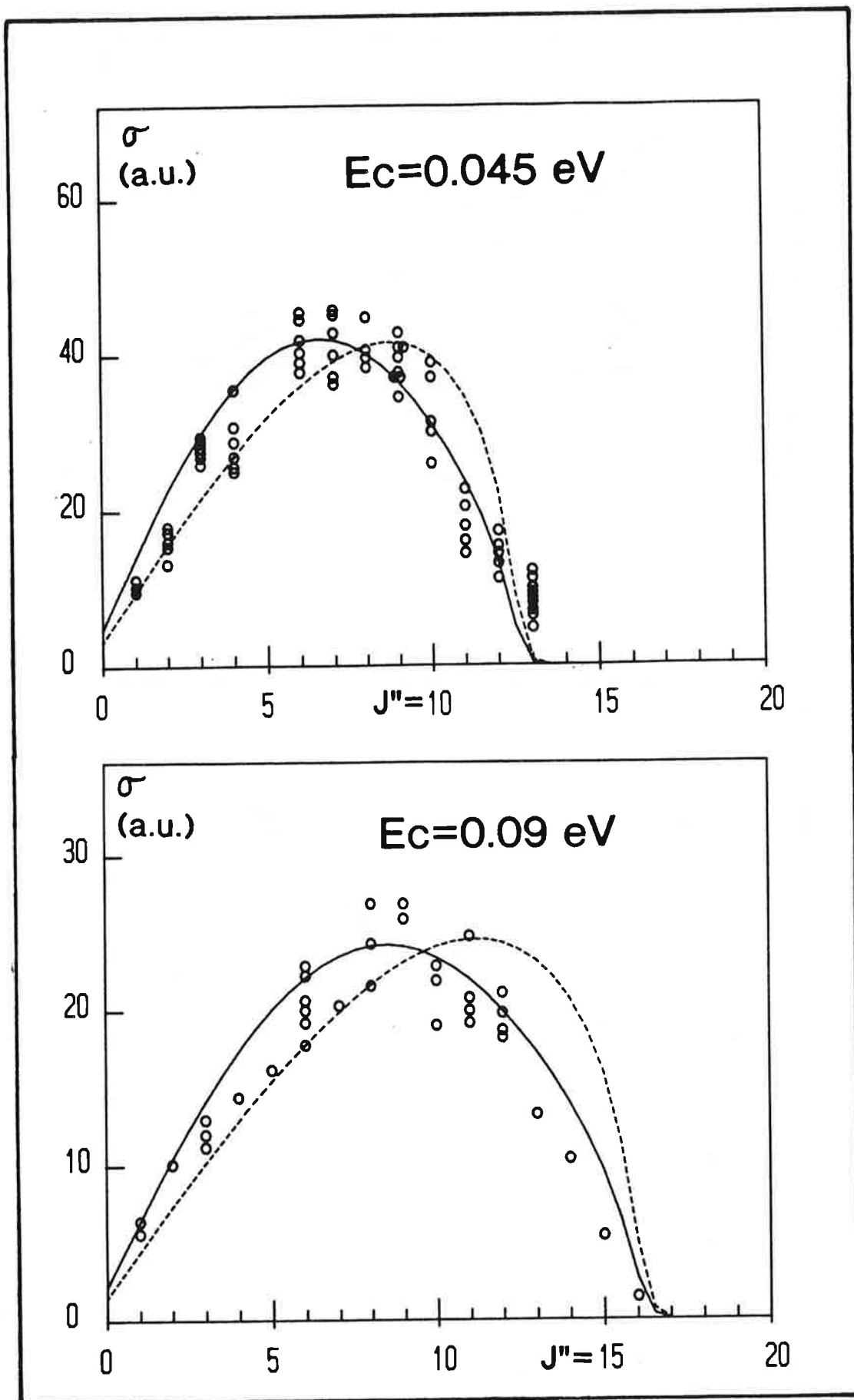


fig.7

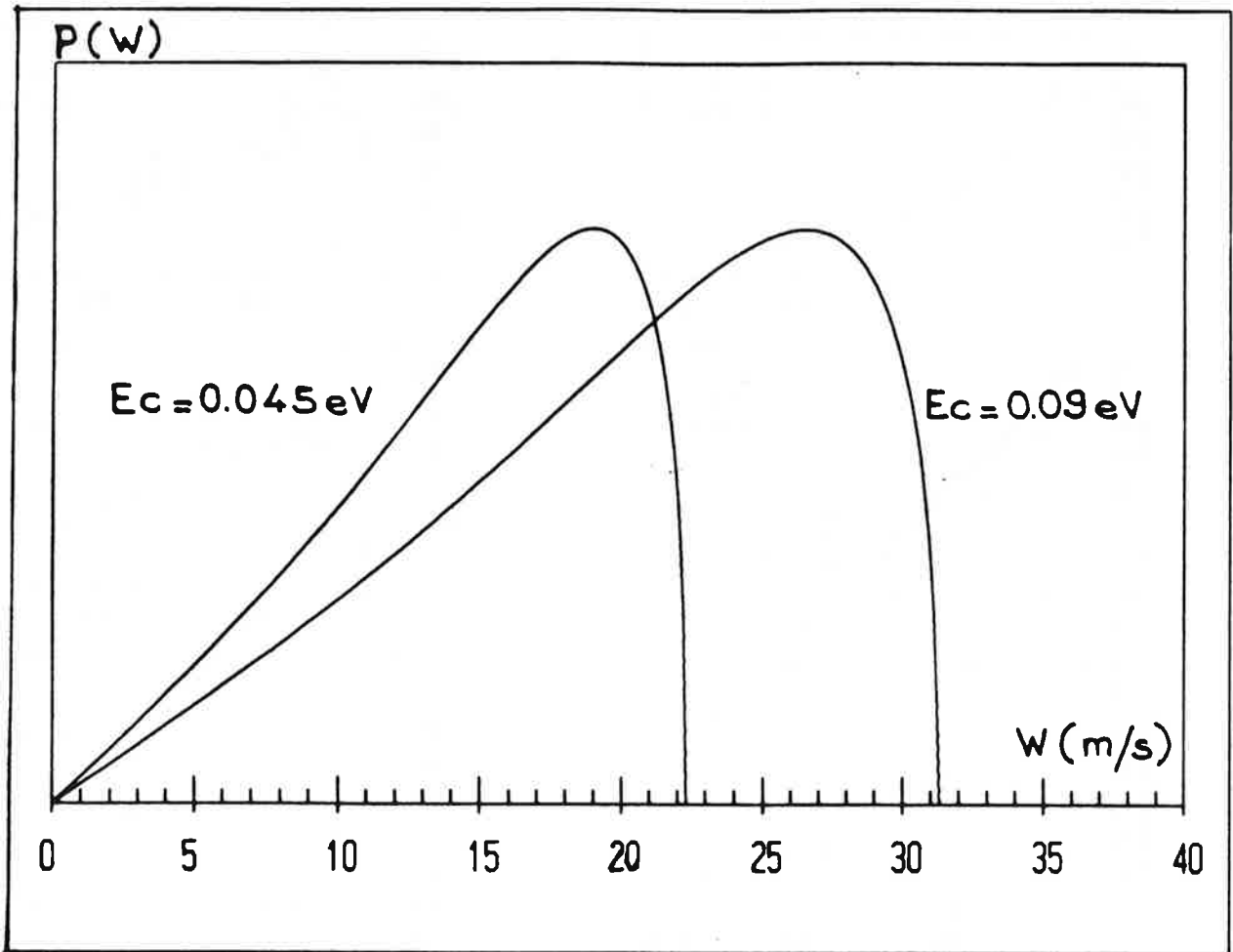


fig.8

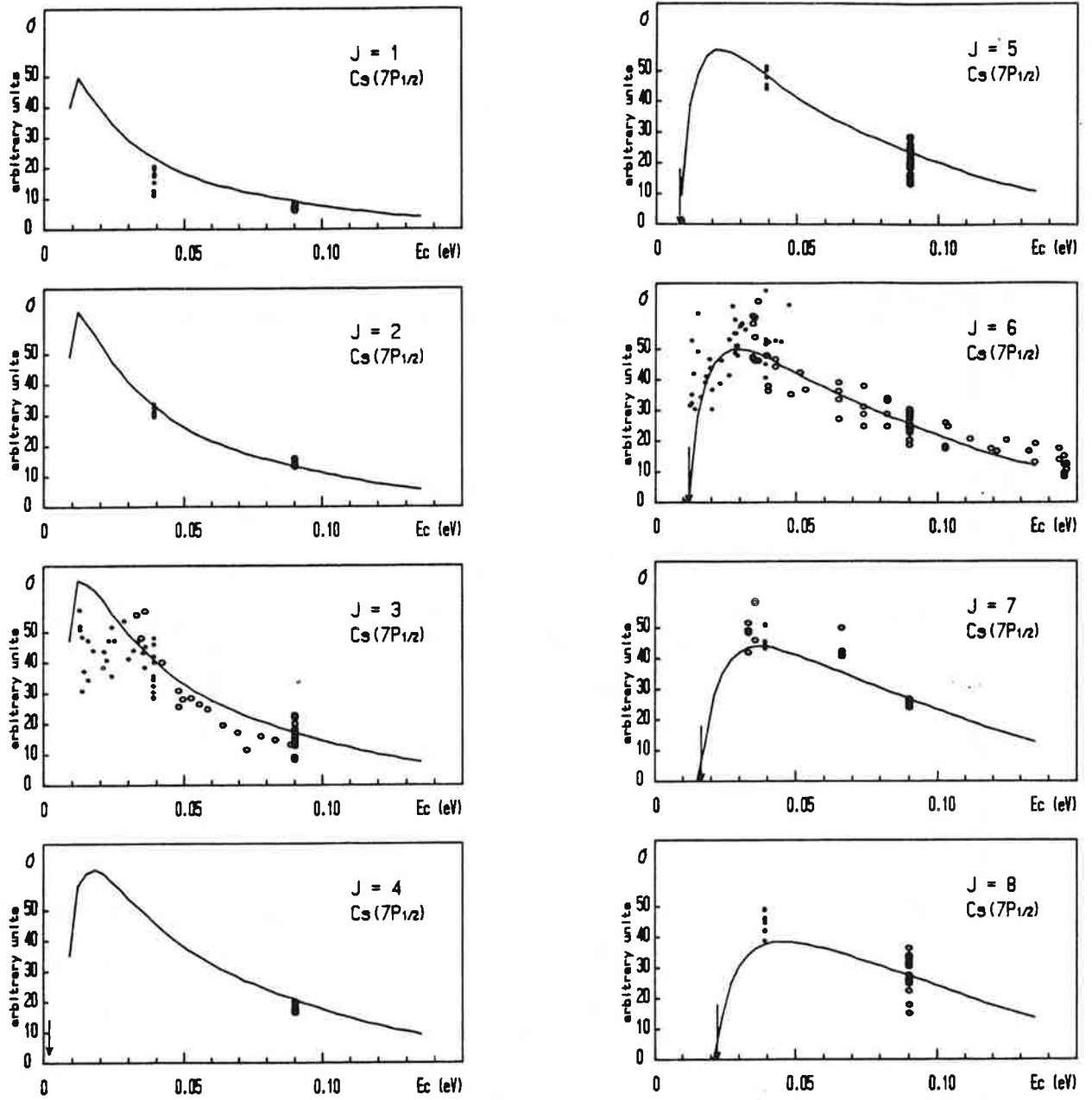


fig.9

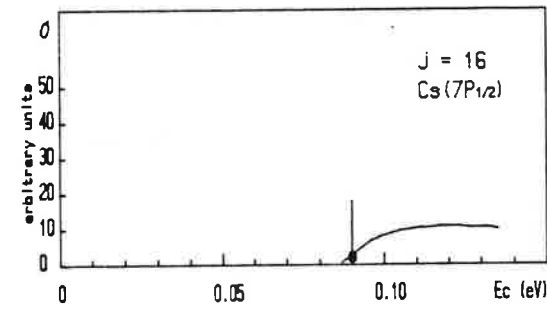
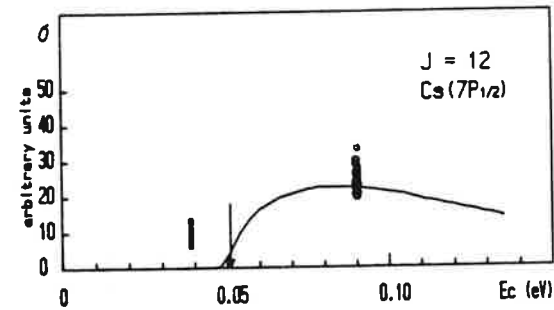
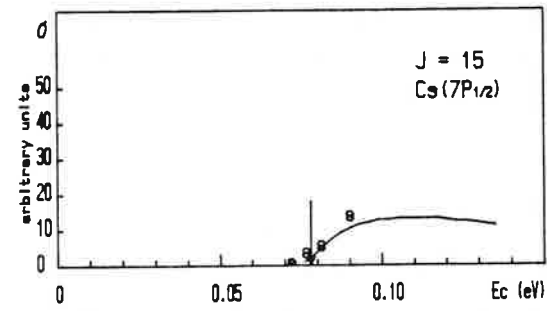
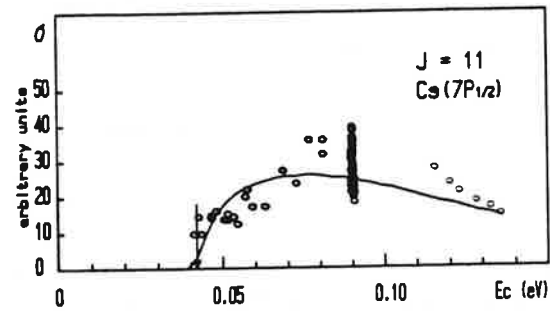
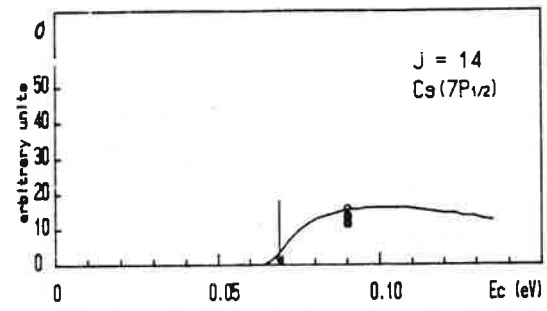
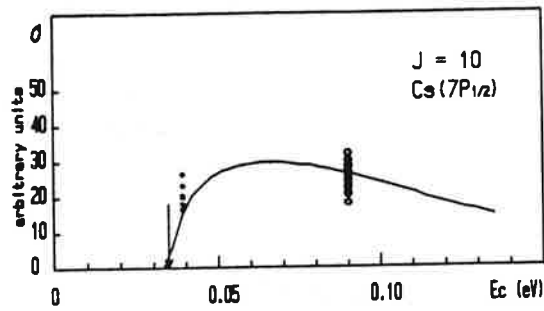
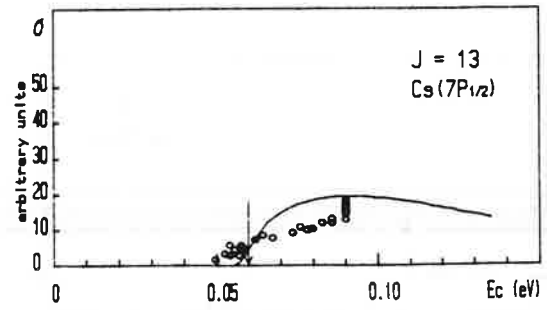
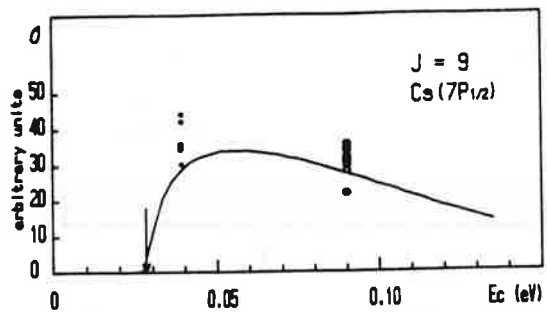


fig.9 bis

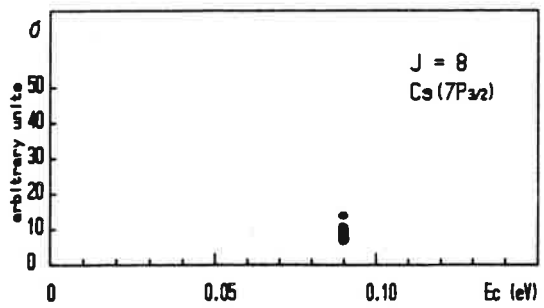
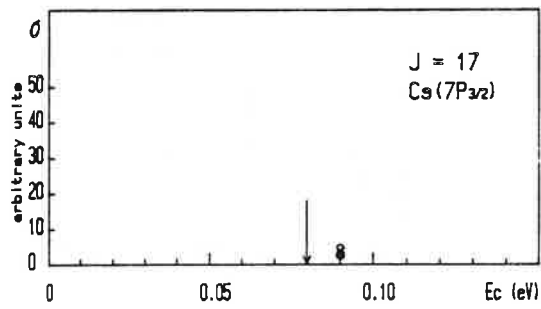
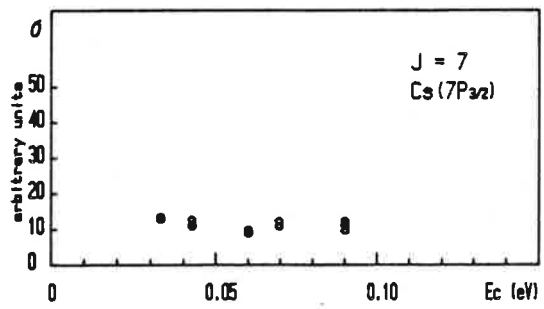
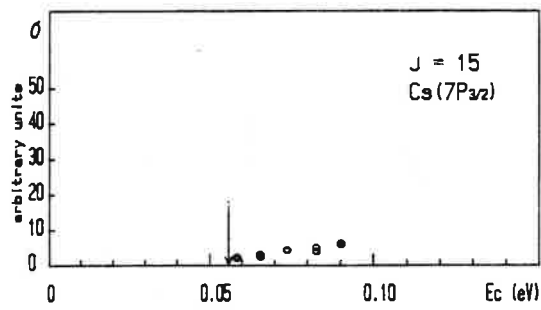
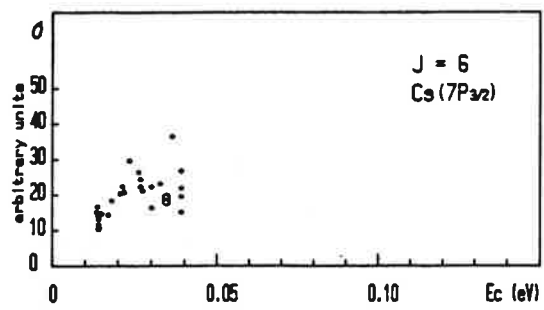
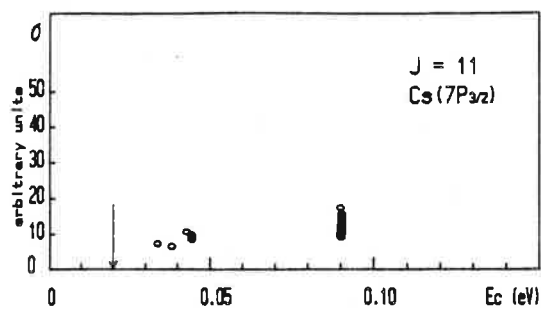
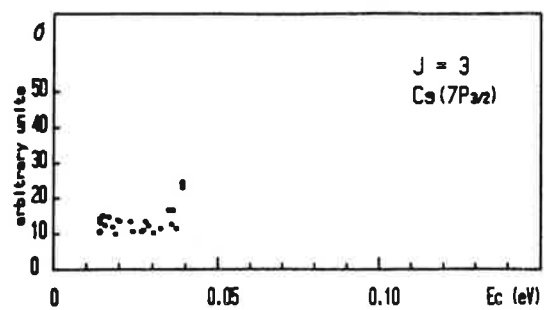


fig.10

The Cs(7P) + H₂ → CsH + H reaction. I. Angular scattering measurements by Doppler analysis

J.-M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter

Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S. II, Bât. 505, 91405 Orsay-Cedex, France

(Received 14 December 1989; accepted 27 March 1990)

The Cs(7P) + H₂ → CsH ($X^1\Sigma^+$) ($v''=0, J''$) + H reaction has been studied in a crossed-beam experiment, with electronic excitation of Cs atoms and laser-induced fluorescence detection of CsH products. The Doppler technique has been applied to determine the center of mass angular scattering probability of CsH products, for all rotational levels between 1 and 14 (in $v''=0$) and for various values of the collision energy between 0.03 and 0.13 eV. We have used two complementary arrangements of the analysis laser beam: With a "parallel" arrangement (the laser beam is along the collision axis), the shape analysis of fluorescence profiles leads directly to the angular scattering probability but experimental constraints limit the range of measurements; with a "perpendicular" arrangement (the laser beam is perpendicular to the collision plane), fluorescence profiles are symmetrical and "forward" contributions cannot be separated from "backward" ones. However, extensive shape analyses have been performed with this perpendicular arrangement, since the direction of scattering was determined earlier by recording several profiles with the parallel arrangement. For the title reaction, it is shown unambiguously that, in the center of mass, CsH products scatter preferentially at small angle, in the forward direction with respect to the Cs initial velocity. The angular scattering probability varies with the collision energy but is independent of the rotational level of the product molecule (thus of its recoil velocity). These results are compatible with the harpooning mechanism which was suggested for the reaction.

INTRODUCTION

The Cs(7P) + H₂ → CsH ($X^1\Sigma^+$) (v'', J'') + H photochemical reaction is of interest in molecular reaction dynamics because it can be reduced to a three-electron, three-center system whose simplicity allows for calculations of *ab initio* potentials and dynamics of collision. For this system, a detailed comparison between experimental and theoretical results is instructive, as soon as product state distributions (requiring high energy resolution) and differential cross sections (requiring angular analysis) are simultaneously determined: This is possible in crossed-beam experiments by use of cw laser beams and supersonic beams of particles. Reactions of alkalis and alkaline earths with hydrogen have been seldom studied since they are highly endoergic. To our knowledge, in addition to the title reaction,¹⁻⁹ only the K* + H₂ reaction¹⁰ and the Mg* + H₂ reaction¹¹⁻¹³ have been subject to experiment. A common feature of these three reactions is that they involve a harpooning mechanism. Several experimental studies concern reactions of excited atoms with hydrogen, namely Hg* + H₂^{14,15} or O* + H₂,^{16,17} but their reaction mechanism is different, as it is in many reactions involving ground state atoms and hydrogen, H + H₂ and F + H₂ for example.¹⁸ Many reactions between alkalis (or alkaline earths) and halogens also imply a harpooning mechanism.^{18,19} It will be shown here that some of them present a number of similarities with the title reaction.

The reaction between excited cesium atoms and molecular hydrogen offers attractive properties linked to the spectral characteristics of the cesium atom and to the relative dissociation energies of hydrogen and cesium

hydrides. The entrance potential surface of the system [connected to Cs(7P)] is at least the 11th one above ground state [underlying surfaces are connected with Cs(6S, 6P, 5D, and 7S)], whereas the product surface is correlated to the CsH ($X^1\Sigma^+$) ground state. The endoergicity of the reaction, 2.7 eV,¹⁻⁴ is just compensated by excitation of Cs atoms to the 7P state; moreover, the system has to transit from the entrance valley to the exit one (at the same energy), through the crossings with the other underlying surfaces which lead to quenching processes. Experimentally, one expects that in a highly supersonic expansion, all hydrogen molecules are in the $v''=0$ level and in the lowest $J''=0,1$ rotational levels (if *ortho* and *para* forms of hydrogen cool independently of each other). Furthermore, the relative kinetic energy is well defined and can be varied. Continuous wave tunable dye lasers can be used to selectively excite Cs atoms in definite ($7P_{1/2,3/2}, F$) hyperfine structure levels and to characterize CsH products in definite rovibrational levels of the $X^1\Sigma^+$ ground state through application of the laser-induced fluorescence technique (LIF).

The first measurements that we performed with this experimental technique concerned the effects of the fine and the hyperfine structure of Cs atoms upon reactive cross sections.²⁻⁶ They were interpreted thanks to the determination of the reaction path on diabatic potential energy surfaces^{3,20} and to calculations of the reaction dynamics,²¹⁻²³ which showed that the reaction is mainly controlled by a harpooning mechanism occurring in the entrance channel. In a second step, we undertook extensive measurements to characterize product states (total cross sections for all available rovibrational states and their vari-

ation with collision energy): They will be presented and discussed in a forthcoming paper (paper II, Ref. 24). The spectral resolution of the setup being high enough to perform profile analysis, thus to determine the Doppler shift which is associated with the recoil velocity of CsH products, it has been possible to get the angular scattering probability directly in the center of mass (c.m.). This is the aim of this report (paper I).

PRINCIPLE OF THE MEASUREMENT

Application of the LIF technique of detection to measure c.m. angular scattering probabilities in crossed-beam experiments was first proposed by Kinsey²⁵ and it was analyzed in detail by Serri *et al.*²⁶ The basic idea is to determine the orientation of the recoil velocity of products, from the Doppler shift of the laser radiation that they absorb in a given rovibrational state: By tuning the laser frequency around the absorption frequency, one obtains a Doppler profile of fluorescence whose shape depends on the orientation of the laser beam with respect to the collision axis. In practice, the angular scattering probability is calculated through a straightforward Fourier transformation procedure of a set of Doppler profiles recorded for various orientations of the laser beam. In the case where the product velocity is unique and known, only one recording with a proper orientation is required; it is the case of inelastic scattering experiments.²⁷⁻³⁰ To our knowledge, the LIF technique was applied to angular scattering of reaction products, only in the case of NO₂ + H³¹ and I₂ + F.³² Lack of experimental data in the field of reaction dynamics can be due to several reasons:

- (i) The magnitude of product recoil velocities is not unique or not accurately known;
- (ii) the spectral resolution is too low (use of pulsed lasers and/or small Doppler shifts);
- (iii) the fluorescence signal is too small; and
- (iv) the laser beam arrangement is difficult to handle.

In the original paper of Serri *et al.*,²⁶ two laser beam arrangements were proposed: parallel and perpendicular to the collision axis. The main features of these two arrangements are the following:

(1) In the "parallel" arrangement, each spectral element of the Doppler profile corresponds, for a unique product velocity, to a unique scattering angle θ and the angular scattering probability $P(\theta)$ is obtained from a simple deconvolution of the recorded profile. The angular resolution is best for θ around 90°. When the laser beam is not perpendicular to the velocity of the center of mass, the whole Doppler profile is shifted with respect to the resonance frequency.

(2) In the "perpendicular" arrangement, the laser beam is perpendicular to the velocity of the center of mass and the Doppler profile is symmetrical with respect to the resonance frequency. A given spectral element results from the contributions of products scattering at different angles θ ; the deconvolution of the recorded profile yields the Doppler profile which can be numerically inverted to obtain the sum of $P(\theta)$ and $P(\pi-\theta)$.²⁶ In that geometry, one cannot distinguish between contributions at θ and contributions at

$\pi-\theta$, i.e., separate forward scattering and backward scattering; the angular resolution is best for θ near 0°.

However, in practice, the second arrangement offers some advantages:

- (i) There is no Doppler shift associated with the velocity of the center of mass: Measured velocities always refer to velocities in c.m.;
- (ii) recorded profiles are symmetrical with respect to the resonance frequency: absolute Doppler shifts can be measured; and

(iii) experimental constraints are minimized: In particular, stray light in the collision chamber can be reduced.

In our experiment, the two particle beams collide perpendicularly and the two collinear laser beams are usually perpendicular to the collision plane. This perpendicular beam arrangement is most convenient to measure total cross sections (in particular when they are small, for instance near energy thresholds) and also to perform extensive profile analyses: We used it systematically. The parallel arrangement which yields much worse signal-to-noise ratios was used to determine unambiguously the direction of scattering with respect to the collision axis in some typical cases.

EXPERIMENTAL

As noticed earlier, the reaction endoergiticity is just compensated by the electronic excitation of Cs atoms: Thus, the energy available to products is principally provided by the relative kinetic energy of reagents, which is typically in the thermal range. Taking as reference the energy of the three particles at infinite distances, one can write the energy balance of the reaction as follows, if all hydrogen molecules in the supersonic beam are in the ($v''=0, J''=0$) ground state:

$$\begin{aligned} -D_0^0(\text{H}_2) + h\nu(7P - 6S_{1/2}) + Ec \\ = -D_0^0(\text{CsH}) + Ej + \Delta E, \end{aligned} \quad (1)$$

where D_0^0 are dissociation energies, Ec is the kinetic energy of reagents (in c.m.), Ej is the rotational energy in the $v''=0$ level, and ΔE is the kinetic energy (in c.m.) shared by the two products. Here, the endoergiticity of the reaction is³³

$$D_0^0(\text{H}_2) - D_0^0(\text{CsH}) = 2.697 \text{ eV.}$$

The amount of potential energy Ep above the $X^1\Sigma^+$ ($v''=0, J''=0$) ground level of CsH products is

$$Ep = -D_0^0(\text{H}_2) + h\nu(7P - 6S_{1/2}) + D_0^0(\text{CsH}). \quad (2)$$

$Ep = 0.0016 \text{ eV}$ when Cs atoms are excited to the ($7P_{1/2}$) level and $Ep = 0.024 \text{ eV}$ when they are excited to Cs($7P_{3/2}$).^{2-4,33}

The effusive beam of Cs atoms is generated by an oven heated at 450 °C and the mean velocity of Cs atoms is of the order of 400 m/s. The supersonic beam of hydrogen molecules is produced by a Campargue-type apparatus³⁴ working with a nozzle pressure of 70 bar and a nozzle diameter of 37 μ . Under these conditions, 99% of molecules are in the two lowest rovibrational levels^{34,35} which

are separated by 0.015 eV only, an energy comparable to the energy dispersion of the beam, 0.018 eV typically. With the beam nozzle at room temperature, the velocity of H₂ molecules is 2900 m/s in the laboratory frame and the relative velocity between Cs atoms and H₂ molecules is 2930 m/s. Then, the kinetic energy in the center of mass, $E_c = 0.09$ eV, is practically equal to the kinetic energy of the hydrogen molecules in the laboratory frame: With $E_p = 0.0016$ eV, it is possible to populate only the $X^1\Sigma^+$ ($v''=0$) level of CsH, up to $J'' = 16$.²⁻⁴

The velocity of H₂ molecules can be varied by cooling or heating the nozzle of the beam, from $T = 100$ K to $T = 500$ K: Then, E_c varies from 0.03 to 0.15 eV and the collision axis, usually at 8° with respect to the hydrogen beam, rotates from 13° to 6°, respectively.

The recoil velocity which is acquired by CsH products in the center of mass is

$$w = (1/135)^{1/2} (2\Delta E / m_{\text{CsH}})^{1/2}. \quad (3)$$

From Eqs. (1) and (3), it follows that all CsH fragments produced in a given (v'' , J'') level have the same velocity w . This velocity is usually small: For instance, with $E_p = 0.0016$ eV and $E_c = 0.09$ eV, $w = 31$ m/s for $v''=0$, $J''=0$. The corresponding full Doppler width of the fluorescence profile is thus also small, 110 MHz typically (3.7×10^{-3} cm⁻¹), and the profile analysis requires high resolution.

To perform this analysis, the cw single-mode tunable dye laser which is used to induce the fluorescence of CsH molecules is driven by a sigmometer³⁶ and its frequency is slowly scanned (by 1 MHz per second, typically) over a definite $X^1\Sigma^+$ ($v''=0$, J'') → $A^1\Sigma^+$ ($v'=5$, $J''+1$) transition of CsH (around 18 500 cm⁻¹, typically³³). The corresponding fluorescence light is collected by a parabolic mirror and focused onto the cathode of a low noise photomultiplier whose signal is recorded as a function of the laser frequency. Analysis of the signal is performed by use of a microcomputer, in order to separate CsH fluorescence light from residual fluorescence light emitted by Cs atoms and stray light in the collision chamber.

Recorded fluorescence profiles $F(v-v_0)$ are the convolution of Doppler profiles $D(v-v_0)$ by the "apparatus function" of the experiment $A(v)$. This one comes from the natural width of molecular transitions broadened by saturation^{32,37} (≈ 22 MHz), from the jitter of the analysis laser (≈ 5 MHz), from the angular divergence of particle beams and laser beams (≈ 20 MHz), and, finally, from the energy dispersion of the hydrogen beam ($\approx 20\%$, leading to a Doppler broadening of 10 MHz); it is well approximated by a Gaussian (FWHM ≈ 30 MHz) as it could be estimated directly by recording fluorescence profiles at threshold energies, i.e., those for which $\Delta E \approx 0$. This estimation was confirmed by use of saturated-absorption techniques.³⁷

DOPPLER PROFILES IN CENTER OF MASS

Classically,¹⁸ the velocity of CsH products in the laboratory frame is the sum of two components: The velocity $V_{\text{c.m.}}$ of the center of mass and the velocity w in the center

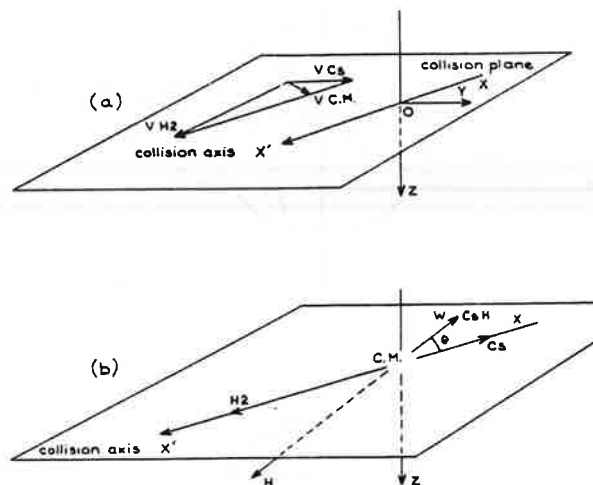


FIG. 1. Beam arrangements. (a) Relative positions of reference axes and particle beams. (b) Relative velocities (not on scale); the figure corresponds to forward scattering ($\theta < 90^\circ$) for CsH products with respect to the Cs beam.

of mass (Fig. 1). In our case, we define the collision axis OX' (nearly parallel to the hydrogen beam) and θ as the angle of w with OX (the opposite direction to the collision axis). In the center of mass, forward scattering [Fig. 1(b)] corresponds to CsH molecules which scatter in the direction of Cs atoms and H atoms which scatter in the direction of H₂ molecules, i.e., to deflection angles θ smaller than 90°. We assume, as usual, that the probability $P(\theta)$ is symmetrical with respect to the collision axis:

$$P(\theta) = \left(\frac{dN}{d\Omega} \right) / N \text{ (steradian}^{-1} \text{ units)}, \quad (4)$$

where dN represents the flux of CsH molecules which scatter at θ in the solid angle $d\Omega$ and N is the total flux of scattering molecules [$P(\theta)$ is proportional to the differential cross section $d\sigma/d\Omega$]. The Doppler shift associated with a given w is

$$v - v_0 = (v_0 w / c) \cos \alpha, \quad (5)$$

where α is the angle of w with the laser propagation axis, v_0 the resonance frequency, and c the velocity of light.

Parallel arrangement [Fig. 2(a)]

In this case, the laser beam is along the collision axis OX' and is not strictly perpendicular to $V_{\text{c.m.}}$: A small Doppler shift of the whole Doppler profile results, ≈ 12 MHz at $E_c = 0.09$ eV.

In this geometry, each spectral element of the resulting Doppler profile $D(v - v_0)$ is due to CsH products which scatter with the velocity w and with the same angle θ ($\theta = \pi - \alpha$). The flux of particles which scatter between θ and $\theta + d\theta$ is

$$dN = 2\pi N P(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (6)$$

They are excited in the frequency interval

$$dv = v_0 w \sin \theta d\theta / c. \quad (7)$$

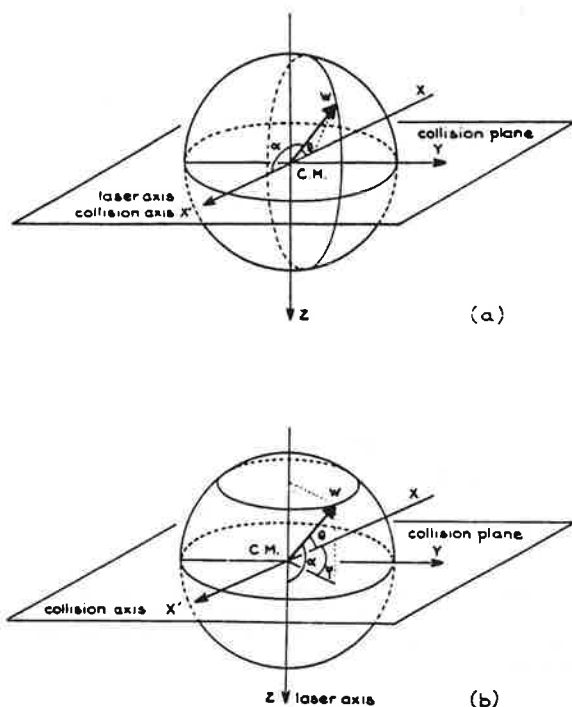


FIG. 2. Laser axis vs collision axis; w is the velocity of CsH in c.m. All point on the circle pointed by w give contributions at the same frequency (same α value). (a) Parallel arrangement. (b) Perpendicular arrangement.

Then

$$D(\nu - \nu_0) \propto dN/d\nu = 2\pi P(\theta) Nc / (\nu_0 w). \quad (8)$$

As noticed by Serri *et al.*,²⁶ the angular resolution $d\nu/d\theta$ is the lowest for θ values $\approx 0^\circ$ and 180° : For example, products scattering between 0° and 30° span over a spectral range of 7% of the whole Doppler profile.

Perpendicular arrangement [Fig. 2(b)]

In this case, the laser beam is along OZ and perpendicular to $V_{c.m.}$. The relation between $D(\nu - \nu_0)$ and $P(\theta)$ is not direct because θ is now a function of α and the azimuthal angle φ . In spherical coordinates, we define φ as the angle between the OX axis and the projection of w over the collision plane: θ , α , and φ are connected by the relation

$$\theta = \arccos[\sin \alpha \cos \varphi]. \quad (9)$$

As noticed by Serri *et al.*,²⁶ the contributions to a spectral element of the Doppler profile at a given frequency ν (thus at a given α) come from particles which scatter with all θ values varying between $(\pi/2) - \alpha$ and $(\pi/2) + \alpha$. The flux of particles which scatter in the solid angle $2\pi \sin \alpha d\alpha$ with the angle α between α and $\alpha + d\alpha$, is now

$$dN = N d\alpha \sin \alpha \int_0^{2\pi} P[\theta(\alpha, \varphi)] d\varphi. \quad (10)$$

It follows that

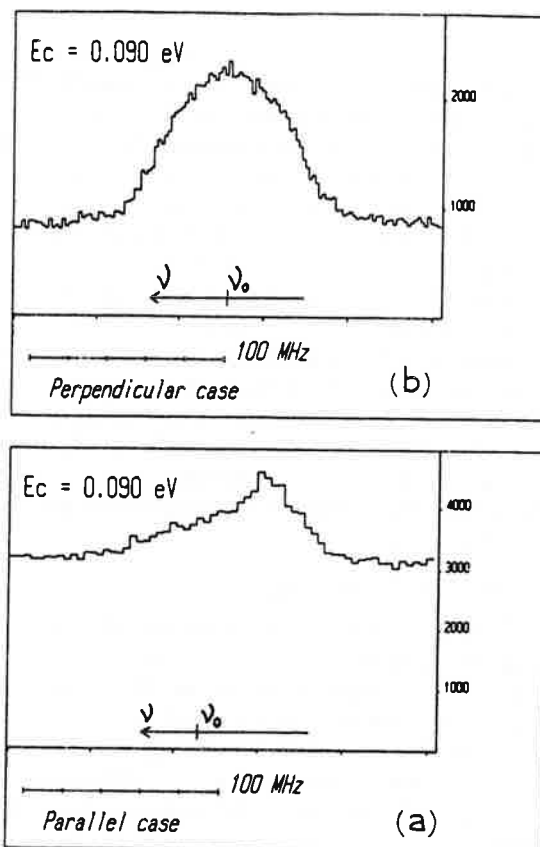


FIG. 3. Recorded fluorescence profiles with the laser beam axis parallel (a) and perpendicular (b) to the collision axis, under same experimental conditions ($E_c = 0.09$ eV; $J'' = 11$). Vertical scale in counts/s; the background is due to stray light and fluorescence of Cs atoms.

$$D(\nu - \nu_0) \propto (Nc/\nu_0 w) \int_0^{2\pi} P[\theta(\alpha, \varphi)] d\varphi. \quad (11)$$

The integral is easily calculable by numerical methods. In all cases, $D(\nu - \nu_0)$ is symmetrical with respect to ν_0 since products scatter symmetrically with respect to the collision plane. Serri *et al.*²⁶ gave a numerical method to get $P(\theta) + P(\pi - \theta)$ from a mathematical inversion of $D(\nu - \nu_0)$ and they calculated the angular resolution: It is the lowest for $\theta \approx 90^\circ$.

EXPERIMENTAL RESULTS

Figures 3(a) and 3(b) show raw recorded fluorescence profiles when CsH products are detected in the $J'' = 11$ level; the background is due to stray light in the collision chamber (particularly intense with the parallel arrangement) and to the fluorescence of Cs atoms which cannot be completely eliminated by optical filters. The constant residual stray light is measured by tuning the first laser beam off resonance and is subtracted from the raw data. Then, the background due to the Cs fluorescence is removed, by simultaneously recording this fluorescence with another photomultiplier and by subtracting it from the raw profiles after proper calibration. Finally, the CsH fluorescence

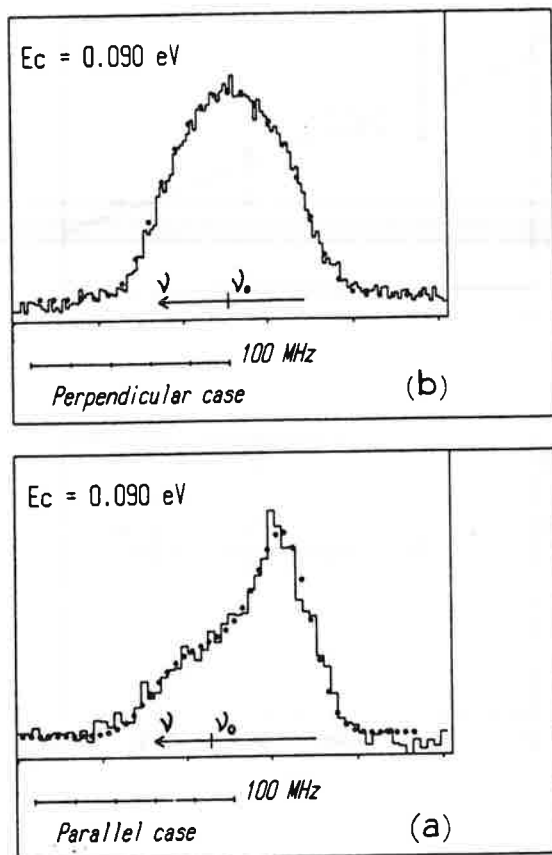


FIG. 4. Recorded profiles with the laser beam axis parallel (a) and perpendicular (b) to the collision axis, under experimental conditions of Fig. 3, but after data processing to suppress the background. Dots represent the best fit calculated profiles, with $\theta_0 = 35^\circ$ and $p_0 = 5.5$.

profile is normalized with respect to the Cs fluorescence. Results of this procedure are shown in Figs. 4(a) and 4(b). With the parallel beam arrangement, one observes an asymmetrical profile, with a red shifted peak corresponding to a narrow pronounced forward peaking of CsH products with respect to the Cs beam. With the perpendicular arrangement, the profile is symmetrical and peaks at ν_0 ; its width corresponds to the maximal value of the Doppler shift expected from application of expressions (3) and (5), revealing that CsH products scatter at all angles.

The procedure of the profile analysis is as follows: Using a trial function $P(\theta)$, one calculates the Doppler profile $D(\nu - \nu_0)$ which is further convoluted with the apparatus function $A(\nu)$; the calculated fluorescence profile $F(\nu - \nu_0)$ is then compared to the recorded profile and $P(\theta)$ is obtained by minimizing their rms difference δ . The shape of fluorescence profiles recorded with the parallel arrangement [see Fig. 4(a)] suggests that $P(\theta)$ is a monotonic decreasing function of θ , peaking at 0° . Consequently, we have used the following trial function:

$$P(\theta) = P_1 + P_2 \exp - [(\text{Ln}2)(\theta^2/\theta_0^2)], \quad (12)$$

where P_1 , P_2 , and θ_0 are parameters. The first term P_1 , if alone, would correspond to isotropic scattering and would

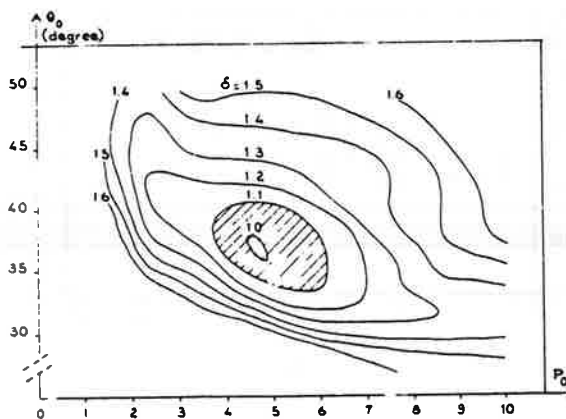


FIG. 5. Root-mean-square difference δ of the fitting procedure, as a function of the two parameters θ_0 and p_0 ; the continuous lines indicate iso-values of δ in arbitrary units; the most probable values of the two parameters lie in the shaded area ($\delta < 1.1$).

give a rectangular Doppler profile; the second Gaussian term (HWHM: θ_0) represents the anisotropic contribution at small angles. $P(\theta)$ is thus determined by only two parameters θ_0 and $p_0 = P_2/P_1$ which are obtained by the best fit procedure. A significant example is shown in Figs. 4(a) and 4(b), where computed profiles are compared with recorded ones: The fit procedure leads to the same values of the two parameters $\theta_0 = 35^\circ \pm 5^\circ$ and $p_0 = 5 \pm 1$. Error bars are determined by studying the variations of the rms difference δ as function of the two parameters: The result is shown in Fig. 5, where the optimal values of the two parameters lie within the shaded area.

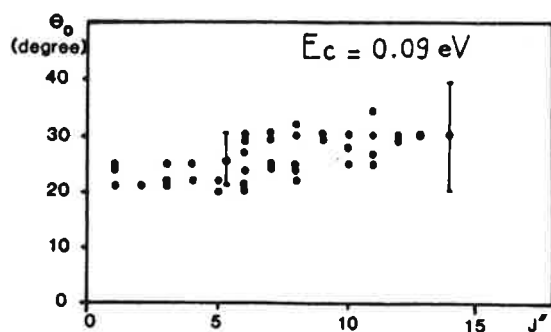
Comparison of Figs. 4(a) and 4(b) demonstrates that the two laser beam arrangements give consistent results. Consequently, we performed extensive analyses with the perpendicular beam arrangement, principally because it yields better signal-to-noise ratios, and we verified the validity of $P(\theta)$ by use of the parallel one. Hundreds of fluorescence profiles were recorded for all J'' values ranging from 1 to 16 and for various values of the collision energy, from 0.03 to 0.15 eV.

In the case of a Cs($7P_{1/2}$) excitation, experimental results are the following:

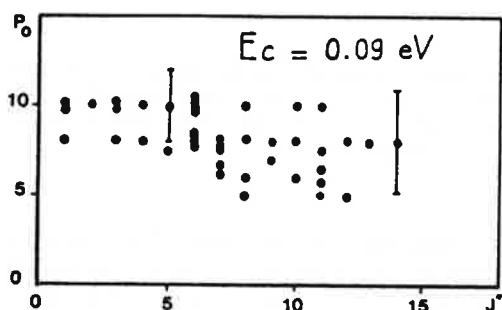
(1) $P(\theta)$ peaks in the forward direction, with an angular width θ_0 of the order of 30° .

(2) To experimental uncertainty, $P(\theta)$ appears independent of J'' values. Figures 6(a) and 6(b) show the nearly constant values of the two parameters for $E_c = 0.09$ eV. Uncertainties for low J'' values are $\pm 20\%$ typically, and reach $\pm 30\%$ for high J'' , for which the Doppler width is comparable to the width of the apparatus function (the width ratio is 1.8 for $J'' = 14$). Consequently, at that collision energy, $P(\theta)$ is independent of the product velocity w in c.m. [see expressions (1) and (3)].

(3) $P(\theta)$ depends on the collision energy: θ_0 decreases by roughly a factor of 2 with increasing energy, from 0.03 to 0.13 eV, whereas p_0 remains nearly constant, as shown in Figs. 7(a) and 7(b), in the case of $J'' = 6$. Uncertainties



(a)



(b)

FIG. 6. Experimental values of θ_0 (a) and p_0 (b) as function of J'' values at $E_c = 0.09$ eV. Each point corresponds to a different recording.

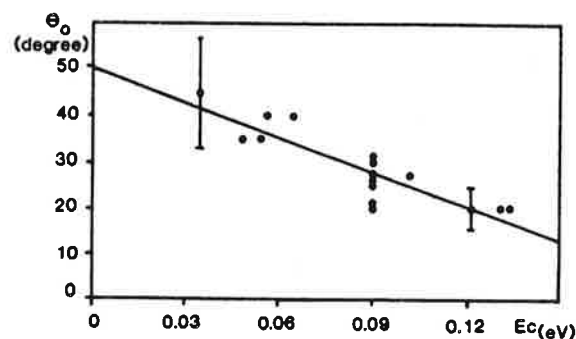
are $\pm 20\%$ at high energy and $\pm 30\%$ at the lowest energy used (the width ratio is also 1.8).

$P(\theta)$ is represented in Fig. 8, for four values of the collision energy; it illustrates clearly the decrease of the angular width with collision energy, from 40° to 20° typically in the range under study.

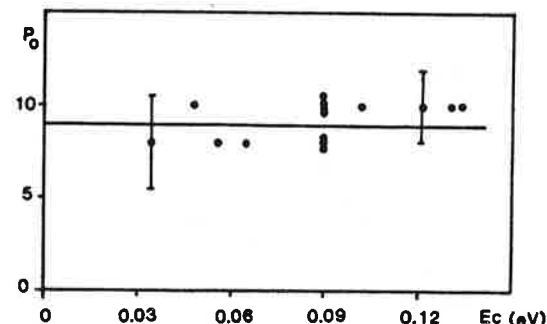
Corresponding variations of the product $P(\theta) \sin \theta$ [$P(\theta) \sin \theta d\theta$ is the probability to scatter between θ and $\theta + d\theta$] are displayed in Fig. 9. It shows that a majority of products scatter in the forward direction ($\theta < 90^\circ$), a feature which appears also on the profile recorded with the parallel arrangement [Fig. 4(a)]; it shows also that the percentage of CsH products which scatter in the forward direction decreases with collision energy, from 70% to 55%, when the collision energy increases from 0.03 to 0.12 eV.

Figures 10 and 11 display fluorescence profiles recorded for various values of the collision energy (for $J'' = 6$ and $J'' = 11$, respectively) and the comparison with profiles calculated from the shape of $P(\theta)$ determined above. The apparatus function of the experiment is represented by the profile [Fig. 11 (a)] recorded with an energy close to the threshold one ($\Delta E \approx 0$).

A good way to visualize angular scattering data is to plot a c.m. flux-velocity contour map, showing the probability to scatter in a definite direction with a definite velocity.¹⁸ To plot this contour map, we need to know the product velocity distribution which, in our case, is



(a)



(b)

FIG. 7. Variations of θ_0 (a) and p_0 (b) as function of the incident energy E_c , for $J'' = 6$. Each point corresponds to a different recording; the continuous line represents the best linear approximation.

obtained directly from the rotational distribution of products in the $v'' = 0$ level [see expressions (1) and (3)]. Rotational distributions $P(J'')$ determined earlier³ were completed for two values of the collision energy ($E_c = 0.09$

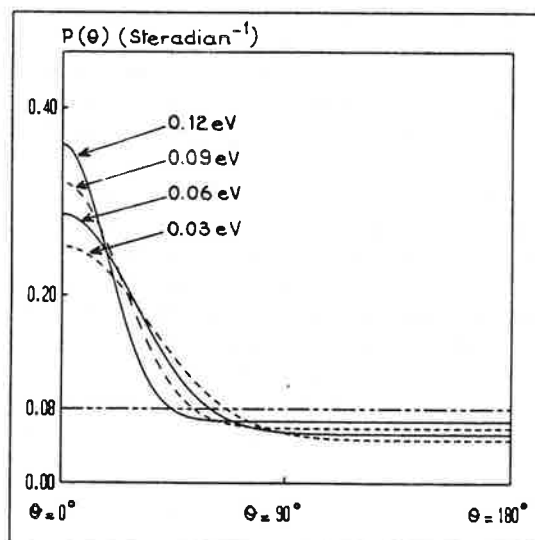


FIG. 8. Evolution with incident energy E_c of $P(\theta)$, for $J'' = 6$. The continuous line at 0.08 steradian⁻¹ corresponds to the isotropic distribution of products. The probability to scatter at small angles increases when the collision energy increases.

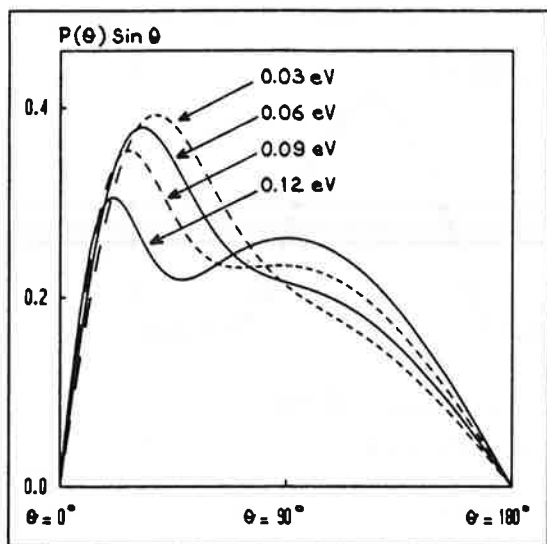


FIG. 9. Evolution with incident energy E_c of the product $P(\theta) \sin \theta$ for $J'' = 6$. The forward scattering is proportional to the area of the curve between 0° and 90° : It decreases when the collision energy increases.

and 0.045 eV, see paper II), by measuring the areas of CsH fluorescence profiles and by normalizing them with respect to the Cs fluorescence and to the hydrogen flux. These distributions are presented in Figs. 12(a) and 12(b): The interesting feature is that they extend up the maximal values $J'' = 16$ and $J'' = 11$, respectively, where $\Delta E = 0$. Furthermore, they exhibit the same "surprisal",¹⁸ meaning that their shape is identical vs the ratio E_j/E_c . Corresponding distributions $P(w)$ of CsH velocities in c.m. are displayed in Fig. 13: They exhibit a maximum at $w = 27$ m/s and $w = 19$ m/s, respectively.

The two corresponding flux-velocity diagrams $P(\theta) \times P(w)$ are shown in Figs. 14(a) and 14(b) and exhibit a maximal probability (~ 10 in arbitrary units, marked by a black triangle) at $\theta = 0^\circ$, $w = 27$ m/s, and $w = 19$ m/s, respectively. Isoprobability contours are indicated for various values of the probability ($\sim 9, 8, 7, \dots, 1$). Maximal values of w are 31 and 22 m/s, respectively, deduced from the energy balance of the reaction for $J'' = 0$: They are reached for all scattering angles. With respect to the contour map at $E_c = 0.045$ eV, the one at 0.09 eV exhibits a narrower forward peaking.

Experiments performed with various orientations of

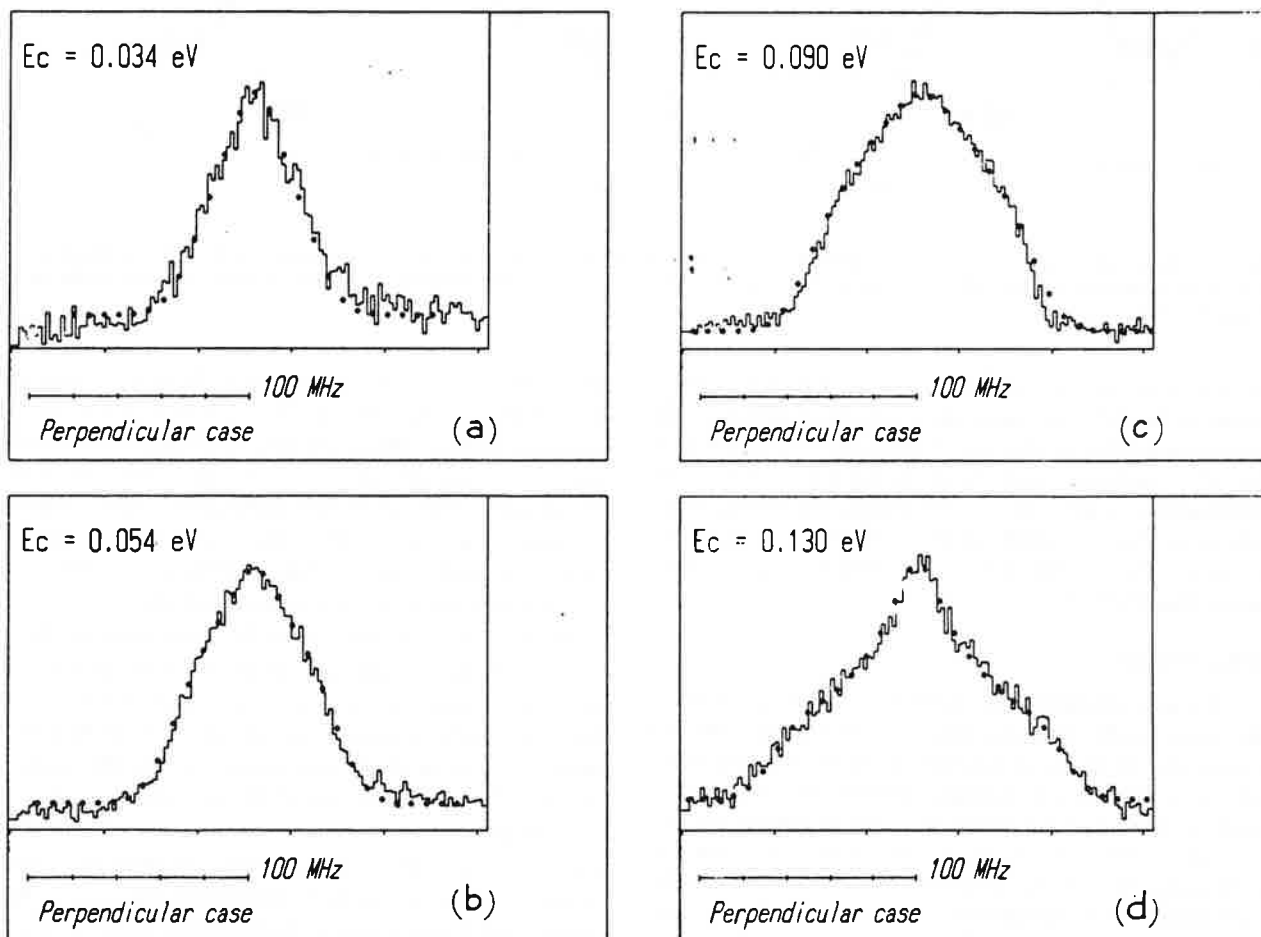


FIG. 10. Fluorescence profiles (cont. line) recorded with the perpendicular beam arrangement, for different values of the collision energy and for $J'' = 6$. Dots represent profiles calculated with the shapes of $P(\theta)$ indicated in Fig. 8.

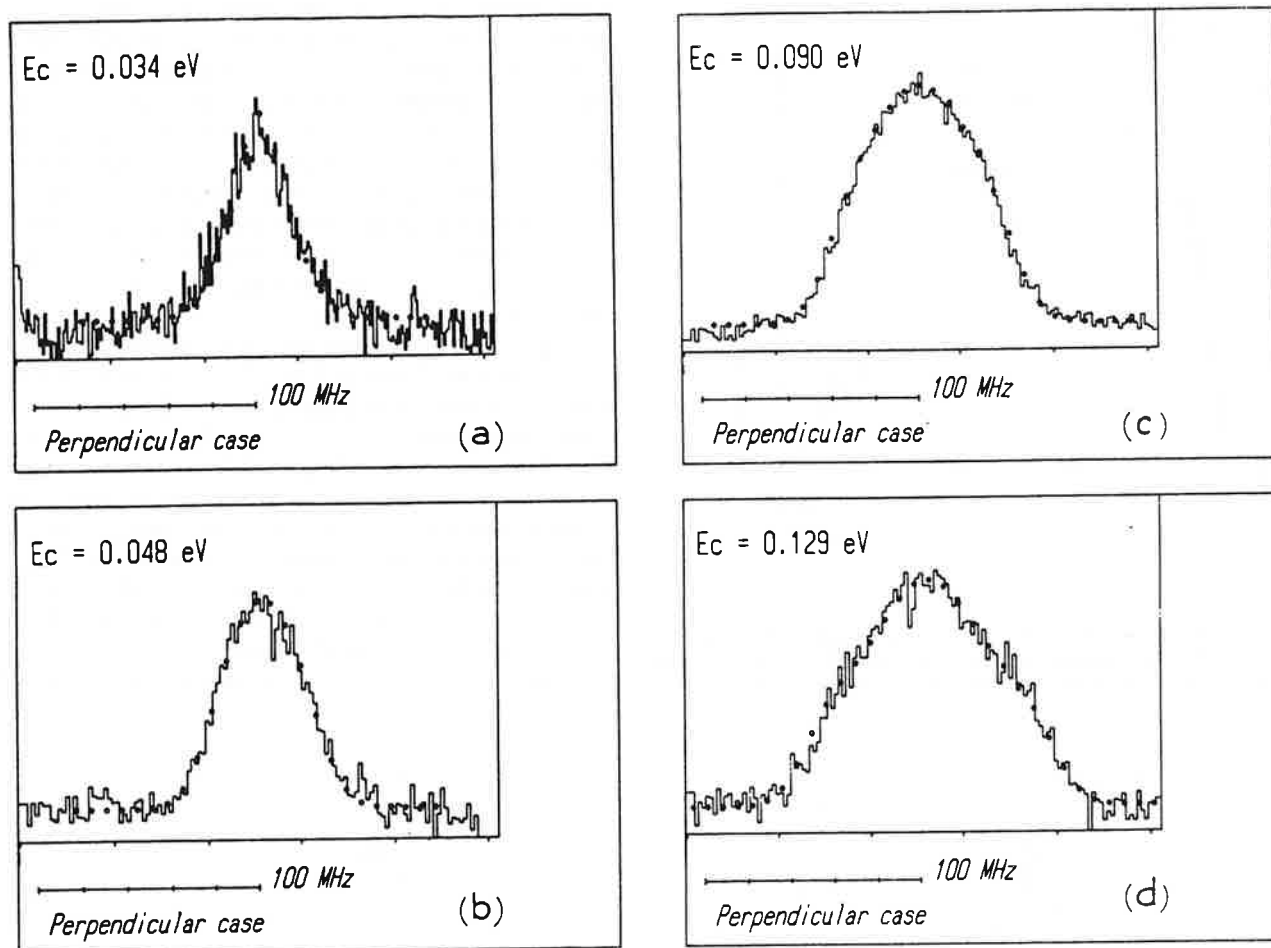


FIG. 11. Fluorescence profiles (cont. line) recorded with the perpendicular beam arrangement, for different values of the collision energy and for $J'' = 11$. Dots represent profiles calculated with the shapes of $P(\theta)$ indicated in Fig. 8. The profile at $E_c = 0.034$ eV (a) corresponds to the reaction threshold for $J'' = 11$.

the linear polarization of the laser beam which excites Cs atoms in the $7P$ state⁶ have shown no dependence of the angular scattering probability. Recordings obtained with a Cs($7P_{3/2}$) excitation have shown the same general features: Fluorescence profiles are broader because the energy available to products is larger by 0.024 eV, but cross sections are smaller by a factor of 4 to 10^{2-4} and the angular analysis is less sensitive.

DISCUSSION

We are confident in the above analysis, since it leads to the same results with two different beam geometries. Of course, due to the small amount of energy which is available to CsH products, Doppler profiles are only several times broader than the apparatus function and we are able to propose only a rough shape for the angular scattering probability; this limited accuracy restricts definite conclusions about the independence of the differential cross section with the rotation of CsH products.

The same technique of analysis was used by Kinsey *et al.*²⁷ to measure the differential cross section of the inelastic process $\text{Na}(3P_{1/2}) + \text{Ar} \rightarrow \text{Na}(3P_{3/2}) + \text{Ar}$ and, very re-

cently, by Vigué *et al.*³² to determine the angular scattering probability in the reaction $\text{I}_2 + \text{F} \rightarrow \text{IF} + \text{I}$, for various quantum states of the IF molecule: In that case, first measurements indicate that the scattering is isotropic at high J'' values (≈ 150) and peaks preferentially in the forward direction at low J'' . In the study of the $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$ reaction, Kinsey *et al.*³¹ had to determine both the *angle* of scattering and the *velocity* of OH products. For that, they used the laser-induced fluorescence technique, with various orientations of the laser beam, to characterize product states and to measure the frequency shifts of fluorescence profiles with respect to the central frequency of the absorption line. As the linewidth of their UV pulsed laser was 1500 MHz (much larger than the Doppler width), profile analyses were of course not easy to perform. In our case, the magnitude of the product velocity is unique and well determined for a given rotational level: In principle, high resolution analyses of fluorescence profiles recorded with one orientation of the laser beam only (along the collision axis) yield the differential scattering cross section.

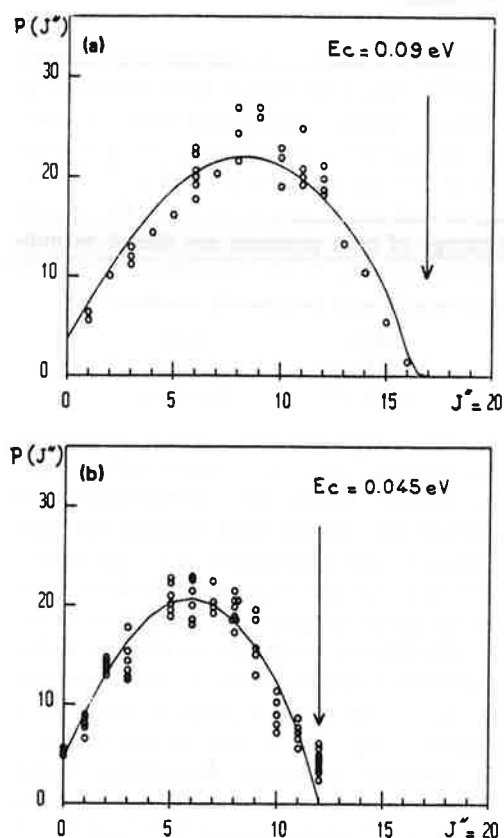


FIG. 12. Rotational distributions $P(J^*)$ (arbitrary units) of CsH products at two collision energies. The continuous line represents the statistical distribution with a surprisal parameter equal to +1; the arrow indicates the maximal value of J^* which could be reached when one takes into account the energy dispersion due to the spread of the hydrogen beam velocities ($\approx 10\%$).

In the Cs(7P) + H₂ → CsH + H reaction, a harpooning process occurs at the crossing ($R_c \approx 7-8$ a.u.) between the neutral Cs(7P) + H₂ entrance valley and the ionic Cs⁺-H₂⁻ intermediate: This crossing controls the magni-

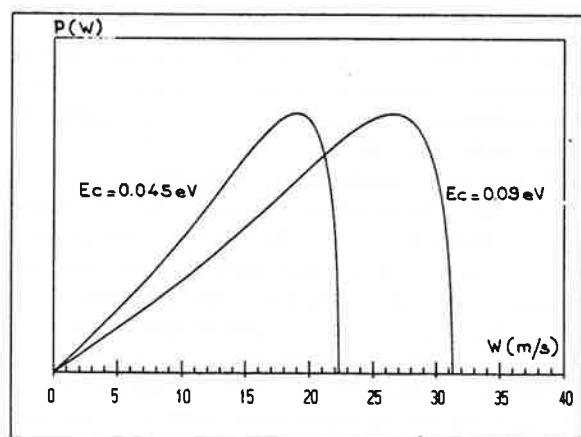


FIG. 13. Recoil velocity distributions $P(w)$ (arbitrary units) of CsH products at two collision energies; they are deduced from the distributions of Fig. 12 (cont. line).

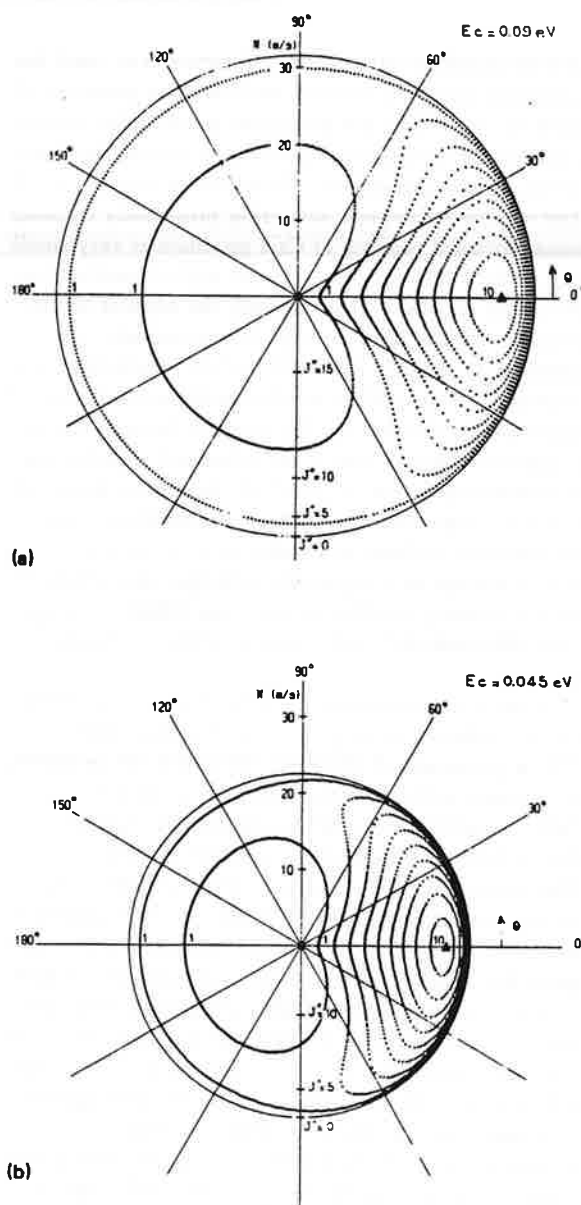


FIG. 14. Center-of-mass flux velocity contour map, at two collision energies. Vertical radius are scaled in w and J^* values; for $E_c = 0.09$ eV for example, $w=0$ corresponds to $J^* = 16$, $w = 31$ m/s corresponds to $J^* = 0$. The maximal probability (~ 10) is marked by a black triangle on the horizontal axis; isoprobability contours are shown for various values of the probability ($\sim 9, 8, \dots, 1$).

tude of the total reactive cross section.^{2,3,20-22} The ionic intermediate potential is characterized by a shallow well (depth ≈ 0.16 eV below the entrance valley, in a diabatic representation²⁰) which corresponds to a compact geometry (interatomic distances correspond to H₂ and CsH equilibrium ones): It controls the deflexion of reaction products. Calculations²⁰ and experiments²⁴ indicate that there is no barrier at the entrance or at the exit valleys higher than 0.02 eV. Finally, the calculations of Gadéa and Durup²¹ show that the probability of the harpooning process does not vary much with the impact parameter, up to $b \approx 8$ a.u., where it falls to zero.

In their quantum calculations,²³ Launay *et al.* used the rotating linear model of collision in a collinear geometry of approach to show that the deflection is a roughly monotonic (although with some resonances) decreasing function of the impact parameter, which falls to zero for $b \approx 8$ a.u. The calculated angular scattering probability exhibits an intense forward peaking of CsH products at very small θ angles (8% of CsH products scatter with θ smaller than 5°) and a fast oscillatory background; the angular scattering changes slightly with energy. Comparatively, our experimental data indicate that 30% of CsH products scatter with θ between 0° and 30°; as for the oscillatory structure of the background, it could not be observed because the angular resolution is too low. This calculated angular scattering probability is not J'' resolved, but the comparison keeps a sense since we have shown that product rotation has no influence, at least to experimental accuracy.

It is of interest to compare the principal characteristics of this harpooning reaction to the ones which were analyzed by Herschbach³⁸ and listed in reference books,^{18,19} briefly:

- (i) a very large cross section (10^{-14} cm⁻², typically), generally attributed to large distance electron jumps;
- (ii) a pronounced forward scattering of products, which narrows with increasing product recoil velocity;
- (iii) a small influence of the collision energy; and
- (iv) a high excitation of the product vibration.

The experimental cross section of the Cs(7P) + H₂ reaction was estimated to be 10^{-16} cm⁻²,^{2,3} two orders of magnitude smaller than for reactions between alkalis and halogens, but it is related to a very particular photochemical process, starting from a high excited electronic state. Actually, the cross section is not directly connected to the electron jump distance ($R_c \approx 7-8$ a.u.), because dominant quenching processes associated with the underlying covalent surfaces limit the efficiency of the reaction.²⁰

Similar differential cross sections were observed in several harpooning systems involving simple molecules, e.g., K, Rb, Cs + Cl₂,³⁹ and K + I₂,⁴⁰ for which the authors found the same shape of $P(\theta)$. Comparable differential cross sections were obtained by use of other techniques of analysis, in many harpooning reactions such as K, Rb, Cs + Br₂ and I₂,⁴¹⁻⁴³ K + CH₃I,⁴⁴ or Li + NO₂.⁴⁵ For all these highly exoergic systems, the narrow forward scattering is attributed to large impact parameter collisions; except for K + I₂,³⁹ the forward scattering depends on product velocity but not on collision energy. For the Cs + H₂ system, the largest impact parameters leading to reaction are of the order of 8 a.u., and the corresponding collisions probably lead also to small angular deviations, in accordance with Launay's calculations.²³ The variation of the angular scattering probability with collision energy might be related to the fact that this reaction is operated at threshold: The angular deviation could be sensitive to large variations of the collision energy (by a factor 4), from very low values to values comparable to the depth of the intermediate well. This sensitivity to collision energy appears also in the important variation of the percentage of products which scatter in the forward direction.

The other common feature of the harpooning reactions mentioned above³⁸⁻⁴⁵ lies in the high internal excitation of products (vibration mainly) rather than in the translational one. In the Cs(7P) + H₂ reaction, the zero-point vibrational energy of CsH products is 0.053 eV;³³ the rotational energy of CsH products in $v'' = 0$ and the relative translational energy of both products are shared as indicated in the following table, for the two values of the collision energy E_c which were extensively studied:

E_c	$\langle E_j \rangle$	$\langle \Delta E \rangle$
0.09 eV	0.027 eV	0.063 eV
0.045 eV	0.014 eV	0.031 eV

where the mean values $\langle E_j \rangle$ and $\langle \Delta E \rangle$ are calculated from the $P(J'')$ distributions (Fig. 12). Above the reaction threshold, the collision energy goes preferentially into product translation and not into CsH rotation, the ratio $\langle \Delta E \rangle / \langle E_j \rangle$ being constant and equal to 2.3 (this result is due to the fact that the two rotational distributions of products have the same "surprisal"). This feature is not necessarily in contradiction with the harpooning model. For reactions between a metallic atom M and a homonuclear diatomic X₁-X₂, the electron jump occurs at large distances. Simultaneously, the system contracts into a M⁺-X₁⁻-X₂ compact geometry, dissociation occurs along the X₁⁻-X₂ bond, and a large impulse is given to the X₁⁻ ion, resulting in vibration between M⁺ and X₁⁻. A slightly different model ("soft" harpooning) was proposed to interpret experimental data for the Mg(¹S) + Cl₂ reaction:⁴⁶ as the electron jump occurs at a distance (≈ 4.5 a.u.) of the order of the equilibrium distance of the MgCl molecule, this one cannot vibrate but only rotate. The Cs(7P) + H₂ system is probably intermediate between these two extremes since the electron jump occurs at a small ($R_c \approx 7-8$ a.u.) but larger distance than the equilibrium distance of the product molecule ($R_{\text{CsH}} \approx 5$ a.u.). Only a small contraction of the interatomic distances is possible, resulting mainly in a translational release of the energy.

CONCLUSIONS

In spite of the small velocity of CsH products in c.m. which limits the accuracy of the measurements, it has been possible to determine the angular scattering probability for all rotational levels of the X¹Σ⁺ ($v'' = 0$) level of CsH. A forward peaking of products has been clearly identified which narrows with increasing collision energy but which does not significantly vary with the rotational energy (thus the recoil energy) of the product molecule. These features are in general agreement with a harpooning model of collision; the observed differences might be due to the properties of the system itself, particularly because it is just at threshold. Calculations of classical trajectories and quantal calculations of rotationally resolved differential cross sections will be performed when potential surfaces for various geometries of approach are determined; this work is in progress and will lead to a better understanding of this unusual photochemical process, in particular of the correlation between angular momenta.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank J. Vergès for his participation to preliminary experiments, D. Garcès for her technical assistance and constant help along all measurements, and A. Richard who built up the data processing system. We also thank J.-M. Launay, B. Lepetit, and F.-X. Gadéa for discussions and communication of their results prior to publication.

- ¹F.-X. Gadéa, G. H. Jeung, M. Pélissier, J.-P. Malrieu, J.-L. Picqué, G. Rahmat, J. Vergès, and R. Vetter, *Laser Chem.* **2**, 361 (1983).
- ²C. Crépin, J.-L. Picqué, G. Rahmat, J. Vergès, R. Vetter, F.-X. Gadéa, M. Pélissier, F. Spiegelmann, and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **110**, 395 (1984).
- ³G. Rahmat, J. Vergès, R. Vetter, F.-X. Gadéa, M. Pélissier, and F. Spiegelmann, *Recent Advances in Molecular Reaction Dynamics*, edited by R. Vetter and J. Vigué in CNRS, Paris, (1986), p. 225.
- ⁴G. Rahmat, F. Spiegelmann, J. Vergès, and R. Vetter, *Chem. Phys. Lett.* **135**, 459 (1987).
- ⁵G. Rahmat, J. Vergès, and R. Vetter, *J. Phys. (Paris) Supp. No. 12* **48**, 601 (1987).
- ⁶F.-X. Gadéa, J.-M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter, *Chem. Phys. Lett.* **151**, 183 (1988).
- ⁷B. Sayer, M. Ferray, J. Lozingot, and J. Berlande, *J. Chem. Phys.* **75**, 3894 (1981).
- ⁸J.-P. Visticot, M. Ferray, P. d'Oliveira, and B. Sayer, *J. Chem. Phys.* **84**, 1482 (1986).
- ⁹J.-P. Visticot, M. Ferray, P. d'Oliveira, and B. Sayer, *Laser Chem.* **5**, 367 (1986).
- ¹⁰K.-C. Lin and H.-C. Chang, *J. Chem. Phys.* **90**, 6151 (1989).
- ¹¹W. H. Breckenridge and H. Umemoto, *J. Chem. Phys.* **75**, 4153 (1981).
- ¹²W. H. Breckenridge and H. Umemoto, *J. Chem. Phys.* **80**, 4168 (1984).
- ¹³K.-C. Lin and C.-H. Huang, *J. Chem. Phys.* **91**, 5387 (1989).
- ¹⁴N. Bras, J.-C. Jeannot, and D. Perrin, *J. Chem. Phys.* **87**, 219 (1987).
- ¹⁵A. Bernier and Ph. Millié, *J. Chem. Phys.* **88**, 4843 (1988).
- ¹⁶G. K. Smith and J. E. Butler, *J. Chem. Phys.* **73**, 2243 (1980).
- ¹⁷A. Lebéhot, J. Marx, F. Aguilon, and R. Campargue, in *Rarefield Gas Dynamics*, edited by V. Boffi and C. Cercignani (B. G. Teubner, Stuttgart, 1986), Teubner 2, 34 (1986).
- ¹⁸*Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, edited by R. D. Levine and R. B. Bernstein (Oxford University, Oxford, 1987).
- ¹⁹*Alkali Halide Vapors*, edited by P. Davidovits and D. L. McFadden (Academic, New York, 1979).
- ²⁰F.-X. Gadéa, F. Spiegelmann, M. Pélissier, and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **84**, 4872 (1986).
- ²¹F.-X. Gadéa and J. Durup, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 43 (1987).
- ²²B. Lepetit, M. Le Dourneuf, J.-M. Launay, and F.-X. Gadéa, *Chem. Phys. Lett.* **135**, 377 (1987).
- ²³B. Lepetit, J.-M. Launay, and M. Le Dourneuf, *Chem. Phys.* **134**, 1 (1989).
- ²⁴J.-M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter, *J. Chem. Phys.* (submitted).
- ²⁵J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.* **66**, 2560 (1977).
- ²⁶J. A. Serri, J. L. Kinsey, and D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **75**, 663 (1981).
- ²⁷W. D. Phillips, J. A. Serri, D. J. Ely, D. E. Pritchard, K. R. Way, and J. L. Kinsey, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 937 (1978).
- ²⁸W. P. Moskowitz, B. Stewart, R. M. Bilotta, J. L. Kinsey, and D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **80**, 5496 (1984).
- ²⁹N. Smith, T. P. Scott, and D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **81**, 1229 (1984).
- ³⁰J. A. Serri, C. H. Becker, M. B. Elbel, J. L. Kinsey, W. P. Moskowitz, and D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **74**, 5116 (1981).
- ³¹E. J. Murphy, J. H. Brophy, G. S. Arnold, W. L. Dimpfl, and J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.* **70**, 5910 (1979).
- ³²B. Girard, N. Billy, G. Gouédard, and J. Vigué, in *Abstracts of the Seventh European Conference on Dynamics of Molecular Collisions*, Assisi (1988); N. Billy, B. Girard, G. Gouédard, and J. Vigué, *Laser Chem.* (to be published).
- ³³C. Crépin, J. Vergès, and C. Amiot, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 10 (1984); C. Crépin, Thèse de Troisième Cycle, Université de Paris-Orsay (1984).
- ³⁴R. Campargue, A. Lebéhot, and J. C. Lemonnier, in *Rarefield Gas Dynamics*, edited by J. L. Potter (AIAA, New York, 1977), p. 1033; J. Marx, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris-Orsay (1986).
- ³⁵H. P. Godfried, I. F. Silvera, J. van Straaten, and R. G. Duy, in *Rarefield Gas Dynamics*, edited by S. S. Fischer (AIAA, New York, 1981), p. 772.
- ³⁶P. Juncar and J. Pinard, *Opt. Commun.* **14**, 438 (1975).
- ³⁷J. M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter, *Laser Chem.* (to be published).
- ³⁸D. R. Herschbach, *Appl. Opt. Suppl.* **2**, 128 (1965).
- ³⁹R. Grice and P. B. Empedocles, *J. Chem. Phys.* **48**, 5352 (1968).
- ⁴⁰S. M. Lin, D. J. Mascord, and R. Grice, *Mol. Phys.* **28**, 975 (1974).
- ⁴¹J. H. Birely and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **44**, 1690 (1966).
- ⁴²J. H. Birely, R. R. Herm, K. R. Wilson, and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **47**, 993 (1967).
- ⁴³K. T. Gillen, A. M. Rulis, and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **54**, 2831 (1971).
- ⁴⁴M. Pauluth and G. Rotzoll, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 238 (1984).
- ⁴⁵C. M. Sholeen and R. R. Herm, *J. Chem. Phys.* **64**, 5231 (1976).
- ⁴⁶B. Bourguignon, M.-A. Gargoura, J. Rostas, and G. Taieb, *J. Phys. Chem.* **91**, 2080 (1987).

ANGULAR SELECTION OF PRODUCTS BY USE OF SATURATED-ABSORPTION TECHNIQUES IN THE $\text{Cs}(7P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ REACTION

J.-M. L'HERMITE, G. RAHMAT and R. VETTER

*Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II Bat. 505, 91405 Orsay-Cedex,
France*

(Received 20 February, 1990; in final form 1 March, 1990)

The $\text{Cs}(7P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ reaction is studied in a crossed-beam experiment with laser-induced fluorescence detection of CsH products. The usual flux ($\approx 50 \text{ mW/mm}^2$) which is delivered by the C.W. tunable dye laser used in the experiment is enough to saturate the absorption by CsH products. Then, by crossing twice the laser beam through the collision volume (counterpropagating beams), one realizes the conditions of saturated-absorption experiments: when the laser frequency is tuned to a resonance frequency of CsH products, a defect to absorption occurs for these products which scatter in the collision plane and a "saturation dip" appears at the center of the corresponding fluorescence profile. Application of this technique to crossed-beam experiments can lead to the selection of product molecules which scatter in any definite plane. A different geometry of the laser beams (bent beams) is proposed to select molecules which scatter in any definite direction: it could be applied to detect an asymmetry in the scattering of the products with respect to the collision axis, when a particular preparation of the reagents is realized.

KEY WORDS: Reactive collisions, crossed-beam experiments, laser-induced fluorescence, Doppler technique, saturated-absorption, angular selection of products.

INTRODUCTION

It is now well established that the use of the laser-induced fluorescence (L.I.F.) technique to detect reaction products in crossed-beam experiments offers a number of advantages:¹ experimental simplicity, high sensitivity and high resolution essentially. First it allows for measurement of reactive cross sections for products in definite rovibrational levels; second it allows, when C.W. lasers are used, for the spectral analysis of fluorescence profiles, hence high resolution informations on the velocity and the angular scattering probability of reaction products, directly in the center of mass (Doppler technique).²⁻⁶ In cases where the laser intensity is large enough to saturate the absorption by product molecules, the use of classical saturated-absorption techniques increases the spectral resolution, allowing for example the identification of hyperfine components in fluorescence signals.^{7,8} Here, we present another application of saturated-absorption techniques to crossed-beam experiments: the selection of reaction products which scatter in definite planes or in definite directions.

In classical saturated-absorption experiments conducted in gas cells at low pres-

sure,^{9,10} the aim is to eliminate the Doppler broadening which generally limits the spectral resolution. In these experiments, a tunable laser beam at frequency ν is used to saturate the absorption of molecules (or atoms) whose velocity component along the propagation direction of the beam, V_x , follows the Doppler relation:

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 V_x / c \quad (1)$$

where ν_0 is the molecular resonance frequency and c the velocity of light. A counterpropagating probe beam at the same frequency is absorbed by the molecules whose velocity component is $-V_x$. As the laser frequency is scanned, one observes at $\nu = \nu_0$ a weaker absorption of the probe beam since the absorption by molecules with $V_x = 0$ is already saturated. The dip which appears has a Lorentzian shape, its width is the natural width broadened by saturation.⁹⁻¹⁰ Usual experimental techniques (modulation of the saturation beam and lock-in detection on the probe) allow for separation and recording of the dip itself: saturation spectroscopy is thus a means to perform high resolution Doppler-free measurements. Collisional studies can also be performed.^{11,12}

COUNTERPROPAGATING BEAM ARRANGEMENT IN Cs* + H₂ → CsH + H EXPERIMENTS

In the high resolution crossed-beam experiment devoted to the study of the Cs(7P) + H₂ → CsH X ¹Σ⁺($\nu'' = 0, J''$) + H photochemical reaction,^{6,13-16} a first C.W. laser beam is used to excite Cs atoms to a given (7P_{1/2}, F') hyperfine level and a second, tunable, C.W., collinear laser beam is used to detect CsH products, through the L.I.F. technique. In the experimental results presented here, the two laser beams are adjusted perpendicularly to the collision plane. A precise and slow scanning (1MHz/s typically) of the second laser frequency over the absorption profile of a given X ¹Σ⁺($\nu'' = 0, J''$) → A ¹Σ⁺($\nu' = 5, J' = J'' + 1$) transition of CsH molecules yields a fluorescence profile A(ν), shown on Figure 1a for $J'' = 6$. Its area represents the reactive cross section relative to J'' and its shape gives information on the velocity and the angular scattering probability of reaction products.⁶

In our experiment, we observed a saturation of the CsH absorption, the fluorescence signal being proportional to the square root of the laser flux, usually between 40 and 100 mW/mm²: the excitation of CsH products is performed in a coherent saturation regime⁵ and the CsH absorption is proportional to the Rabi frequency f_1 , thus to the laser field. By sending the analysis laser beam back to the collision volume (by a simple reflection on a mirror) we observed, as expected, a "saturation dip" at the central frequency ν_0 of the fluorescence profile B(ν): it is shown on Figure 1b.

In this reactive system, the reagent energy is well determined: thus, all CsH molecules which are detected on a definite rotational level have the same kinetic energy, thus the same modules w of the velocity in the center of mass.^{6,13-16} Figure 2 explains the formation of the dip. For $\nu \neq \nu_0$, the molecules which absorb the radiation are those which scatter with a velocity component w_x along the "primary"

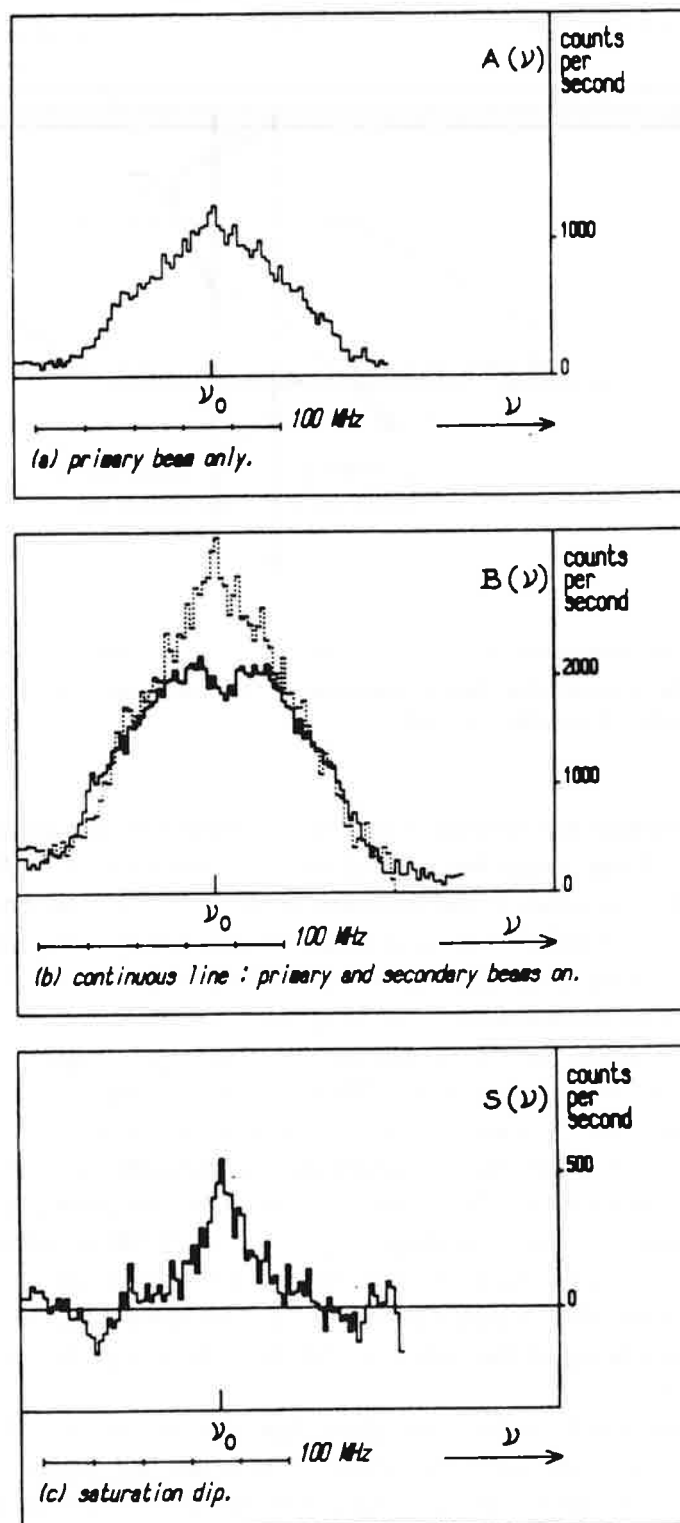


Figure 1 Fluorescence profiles of the $X\ ^1\Sigma^+(v'' = 0, J'' = 6) \rightarrow A\ ^1\Sigma^+(v' = 5, J' = 7)$ line of CsH. Each point of recorded profiles corresponds to integration of the fluorescence signal for one second. (a) $A(\nu)$: primary beam only. (b) $B(\nu)$ (continuous line): "primary" and "secondary" beams on. Dots correspond to $2A(\nu)$. (c) Saturation dip $S(\nu)$, obtained by subtracting the two profiles of Figure 1b (i.e. $S(\nu) = 2A(\nu) - B(\nu)$).

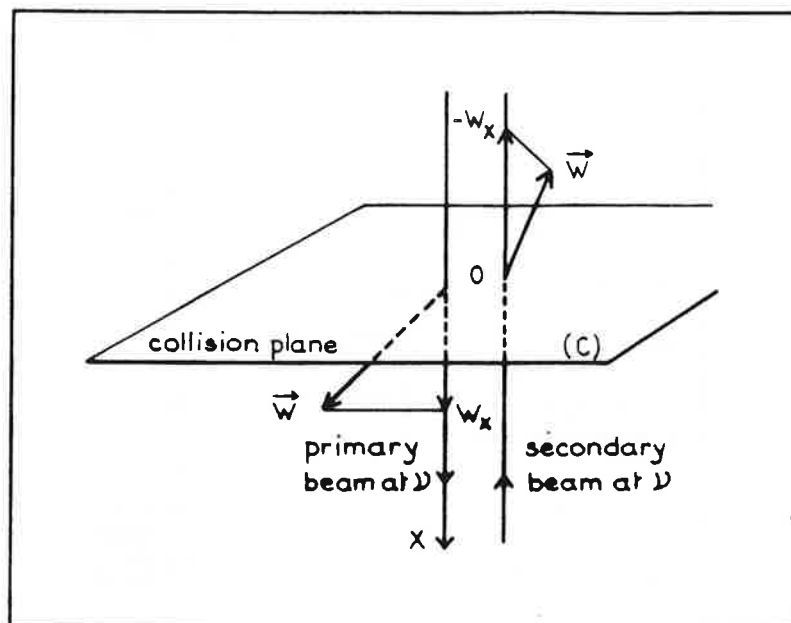


Figure 2 Schematic diagram of the beam arrangement; the "secondary" laser beam is collinear with the "primary" one (counterpropagating waves).

laser beam, according to expression (1); the molecules which absorb the radiation of the "secondary" laser beam have a velocity component $-w_x$. As products scatter symmetrically with respect to the collision plane (C), the total signal $B(\nu)$ is roughly twice the signal $A(\nu)$ relative to one single beam. For $\nu = \nu_0$, the molecules which absorb the two counterpropagating beams correspond to $w_x = 0$, they scatter in the collision plane: due to saturation, the magnitude of the signal is $\sqrt{2}A(\nu_0)$ only and a dip occurs in the fluorescence profile at the resonance frequency.

Figure 1c shows the saturation dip $S(\nu) = 2A(\nu) - B(\nu)$, extracted from the two curves of Figure 1b. It can be approximated by a Lorentzian, whose width $\delta\nu \approx 20\text{--}25$ MHz (F.W.H.M.) is mainly due to the natural width ($\Gamma \approx 14$ MHz) of the molecular transition broadened by saturation: in our coherent saturation regime, the saturation width is equal to $\delta\nu_R = f_1 \sqrt{\Gamma \tau} = 22$ MHz, where $f_1 = 4.8$ MHz¹⁷ and $\tau = 1.5 \cdot 10^{-9}$ s is the mean transit time of CsH products in the laser field. The jitter of the laser and the Doppler broadening associated with the angular divergence of the laser beams being of the order of 5 MHz each, it appears that $\delta\nu$ and $\delta\nu_R$ are in good agreement.

The shape and width of the saturation dips that we recorded refer to molecules which scatter around the collision plane, with a non-negligible velocity dispersion along the laser axis. In the general case where two counterpropagating beams of same energy and same frequency are used, the saturation dip has the same shape and the same width as the interaction between molecules and one single laser beam.^{9,10} In our case (Figure 3), absorption occurs for two symmetrical bands of molecules whose velocity dispersion is a Lorentzian of width δw_x ; saturation occurs when the two bands overlap, in a central zone whose velocity dispersion is also a Lorentzian of

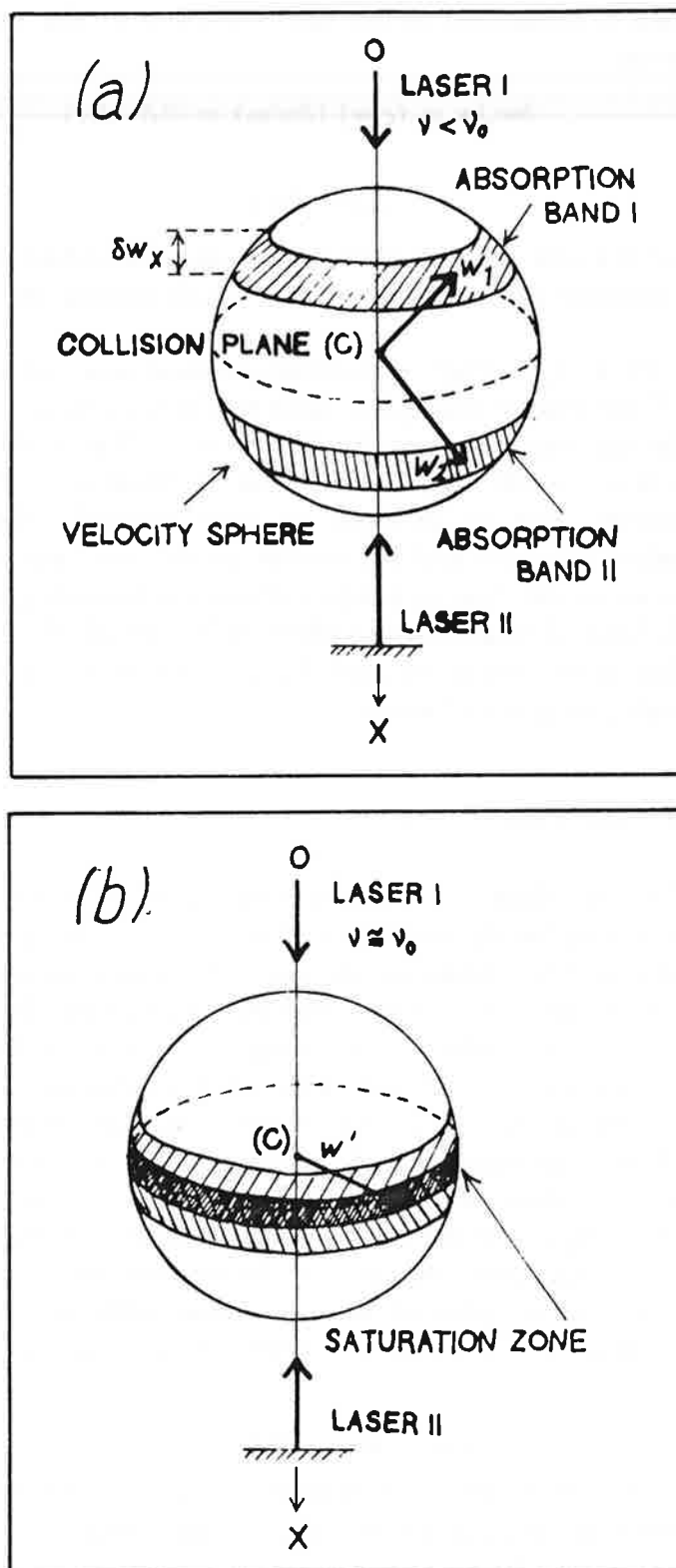


Figure 3 Velocity sphere in the center of mass showing: (a) the two absorption bands (width δw_x), for $v < v_0$; (b) the saturation zone, for $v \approx v_0$, when the two bands overlap around the collision plane. \vec{w}' is the velocity of molecules which absorb beam I and beam II simultaneously.

width δw_x which is connected to the spectral width of the saturation dip by the following relation:

$$\delta w_x/w = (c/w) (\delta v/v_0) = 2(\delta v/\Delta v) \quad (2)$$

where:

$$\Delta v = 2wv_0/c \quad (3)$$

is the full Doppler width. $\delta w_x/w$ represents the angular width (in radian) of the class of molecules (around the collision plane) which absorb the two beams simultaneously.

For the $\text{Cs}(7P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ photochemical reaction which is operated at threshold,^{6,13-16} the kinetic energy available to CsH products is very small and so is their velocity in the center of mass: for $J'' = 6$; $w = 28$ m/s, the corresponding full Doppler width is $\Delta v = 100$ MHz ($3.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). With $\delta v = 25$ MHz, the angular width $\delta w_x/w$ corresponds to an angle of $\pm 15^\circ$, typically. Saturation dips were observed for other J'' values and led roughly to the same parameters.

Since the use of modulation techniques allows for recording of the dip itself, this saturation technique offers a means to select molecules which scatter in the collision plane. Any other scattering plane could be selected by a proper orientation of the two counterpropagating laser beams.

BENT BEAM ARRANGEMENTS

In the particular case where the velocity in the center of mass, w , is unique for all detected products, one has the possibility, also, to select some particular *directions* of scattering, by use of a *bent* beam arrangement. Consider the case of Figure 4a: the "primary" beam (beam I along OX_1) and the "secondary" beam (beam II along OX_2) cross at the collision volume with an angle γ : they are in the plane (L). \vec{w} fixed by its angle β with respect to OZ and by the angle α of its projection over (L) with respect to OX_1 . We choose the particular case where the velocity of the center of mass (along OZ) is perpendicular to (L). Figure 4b represents the velocity sphere in the center of mass: products which absorb the radiation of beam I at the frequency ν scatter with \vec{w} pointing on circle I and products which absorb the radiation of beam II (at the same frequency) point on circle II. Saturation occurs for molecules whose velocity vectors \vec{w}' and \vec{w}'' point at the intersection of the two circles, i.e., those for which the projections of \vec{w} over the two laser axis, w_{x1} and w_{x2} , verify the Doppler relation:

$$w_{x1} = w_{x2} = c(\nu - \nu_0)/\nu_0 \quad (4)$$

As $w_{x1} = w \sin \beta \cos \alpha$ and $w_{x2} = w \sin \beta \cos (\alpha - \gamma)$, the relation (4) is verified for one particular value of α equal to $\gamma/2$. Two distinct values of β , β' and $\beta'' = \pi - \beta'$ are solutions of relation (4), with:

$$\beta'(\nu) = \arcsin \left[\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu \cos (\gamma/2)} \right] \quad (5)$$

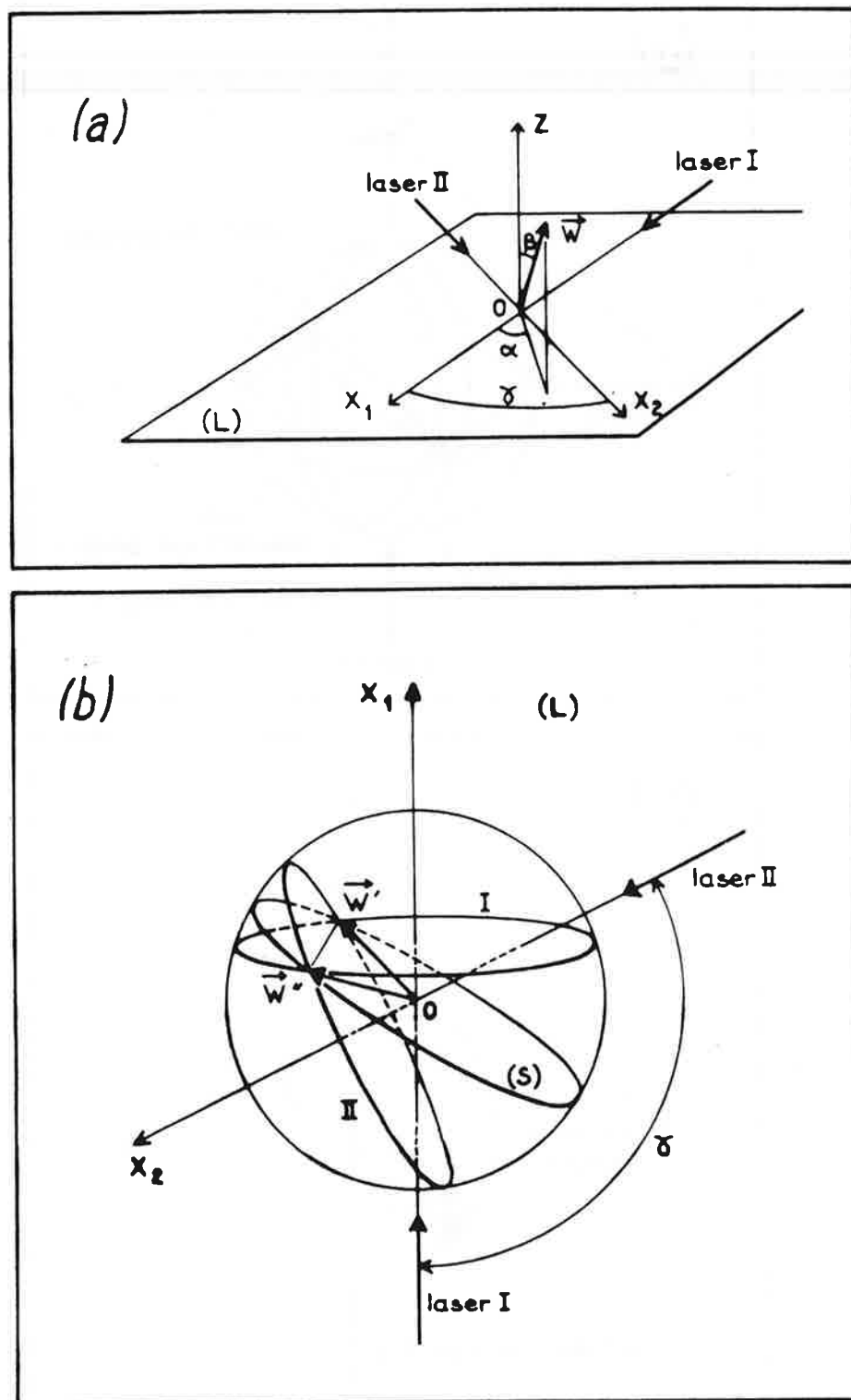


Figure 4 Bent beam arrangement. (a) the two laser beams make an angle γ and the velocity of the center of mass is along OZ , \vec{w} is the velocity of products in the centre of mass. (b) velocity sphere in the center of mass; molecules which absorb simultaneously the two beams point their velocity vectors \vec{w}' and \vec{w}'' on the circle (S) , bisector of the planes (ZOX_1) and (ZOX_2) .

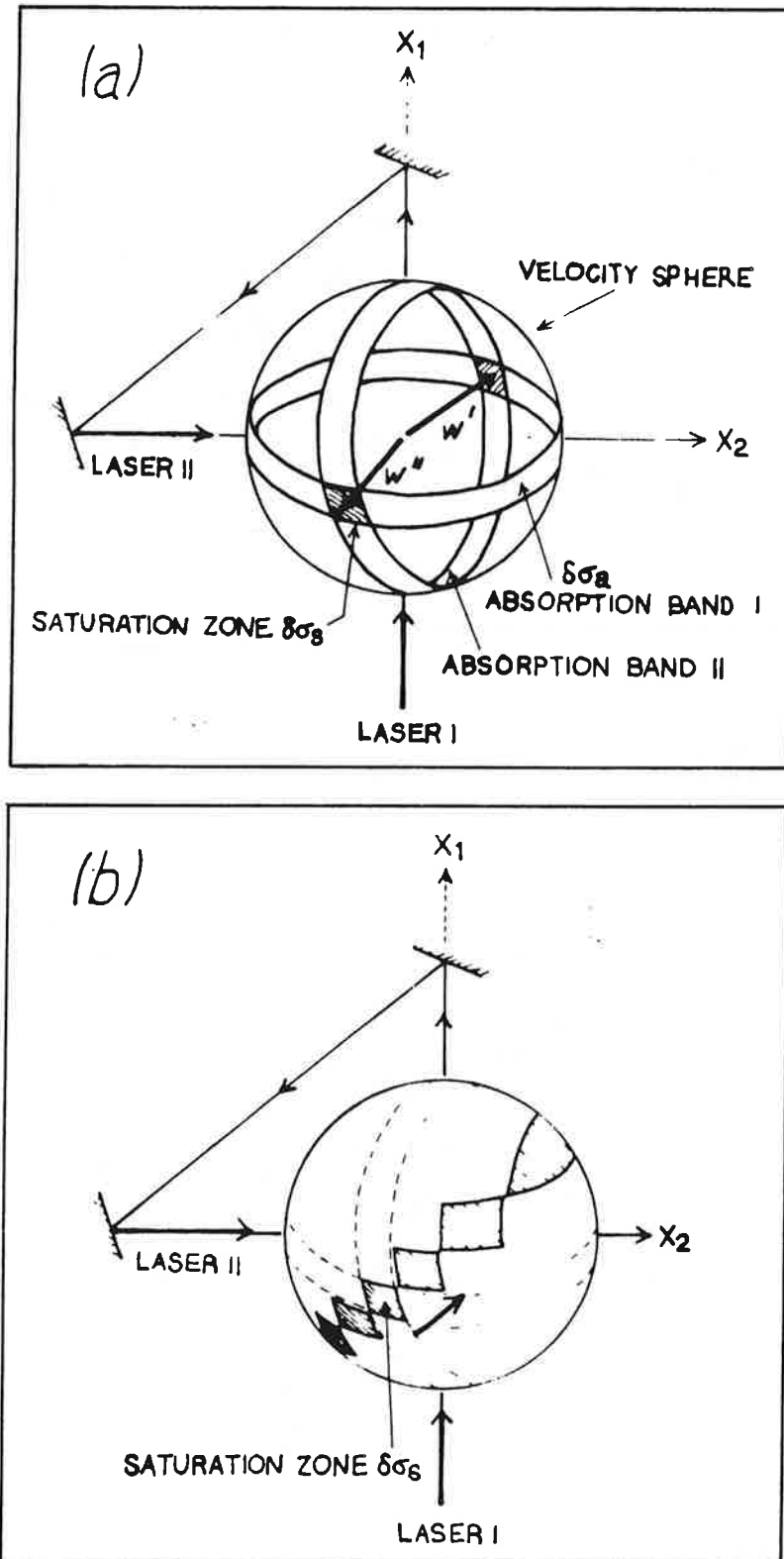


Figure 5 Bent beam arrangement, with $\gamma = 90^\circ$. (a) the two absorption bands (width δw_x , area and $\delta \sigma_a$) intersect in two saturation zones (area $\delta \sigma_s$). (b) saturation zones move on the velocity sphere when one increases the laser frequency step by step, by the quantity $\delta \nu$.

Consequently, the choice of γ defines the particular circle (S) on the velocity sphere where saturation occurs (S is bisector of circles I and II). The angle β can be chosen between 0 and 180° by adjusting the laser frequency according to expression (5), between the limits:

$$v_0 - (\Delta v/2) \cos (\gamma/2) \leq v \leq v_0 + (\Delta v/2) \cos (\gamma/2). \quad (6)$$

Outside these limits, circle I and circle II do not intersect and no saturation occurs. At the limits of v indicated above, only one velocity is selected since $\beta' = \beta'' = \pi/2$ (\vec{w} is in the plane (L)).

In practice, due to the width of the interaction between molecules and radiation, absorption occurs for two bands of same width $\delta w_x = 2w(\delta v/\Delta v)$ and of same area $\delta\sigma_a = 4\pi w^2(\delta v/\Delta v)$: actually, to simplify calculations of the final angular resolution, we will use in the following a constant interaction over the frequency range δv (in that case, the saturation dip $S(v)$ would be triangular instead of Lorentzian). Saturation occurs in two zones of the velocity sphere where the two bands intersect (Figure 5a, in the particular case where the two laser beams are perpendicular, $\gamma = 90^\circ$). In the most general case, these two zones are diamond-shaped, with two diagonal lengths $w \delta\alpha$ and $w \delta\beta$; their area is $\delta\sigma_s \approx w^2 \delta\alpha \delta\beta/2$. The relative positions of these zones on the velocity sphere are indicated on Figure 5b for various values of the laser frequency with respect to the resonance frequency.

In the case where δv is small compared with Δv :

$$\begin{aligned} \delta\alpha &= 2(\delta v/\Delta v)/\sin (\gamma/2) \\ \delta\beta &= 2(\delta v/\Delta v)/(\cos (\gamma/2) \cos \beta) \\ \delta\sigma_s &= 4w^2 (\delta v/\Delta v)^2/(\sin \gamma \cos \beta) \end{aligned} \quad (7)$$

When β varies from 0° to 90°, the area $\delta\sigma_s$ selected on the velocity sphere increases, hence the angular resolution decreases.

In the case where δv is not small compared with Δv , it is necessary to perform an integration over the velocity sphere to obtain $\delta\sigma_s$; in the case of $\gamma = 90^\circ$, it reduces to:

$$\delta\sigma_s = 4 w^2 (\delta v/\Delta v)^2 \int_{x-\delta x}^{x+\delta x} dx \int_{x-\delta x}^{x+\delta x} dy (1 - x^2 - y^2)^{-1/2} \quad (8)$$

where $x = y = w_{x1}/w = 2(v - v_0)/\Delta v$ and $\delta x = (\delta v/\Delta v)$.

The quantities $\delta\alpha$, $\delta\beta$ and $\delta\sigma_a$ are quoted on Figures 6a and 6b, versus the laser frequency and the corresponding angle β , for three values of the ratio $\delta v/\Delta v$: 0.05, 0.15 and 0.25 (this last value corresponds to our experimental situation, for $J'' = 6$). As expected, $\delta\alpha$ remains constant with β , $\delta\beta$ increases rapidly with β : consequently, the final angular resolution increases with β , since $\delta\sigma_s$ follows approximately the variation of $\delta\beta$. In the case of an isotropic scattering of products, the magnitude of the saturation dip with respect to the absorption signal due to a single laser beam is $Q = 2(1 - 1/\sqrt{2}) (\delta\sigma_s/\delta\sigma_a)$. As $(\delta\sigma_s/\delta\sigma_a)$ is proportional to $\delta v/\Delta v$, the saturation signal is small when the angular resolution is high.

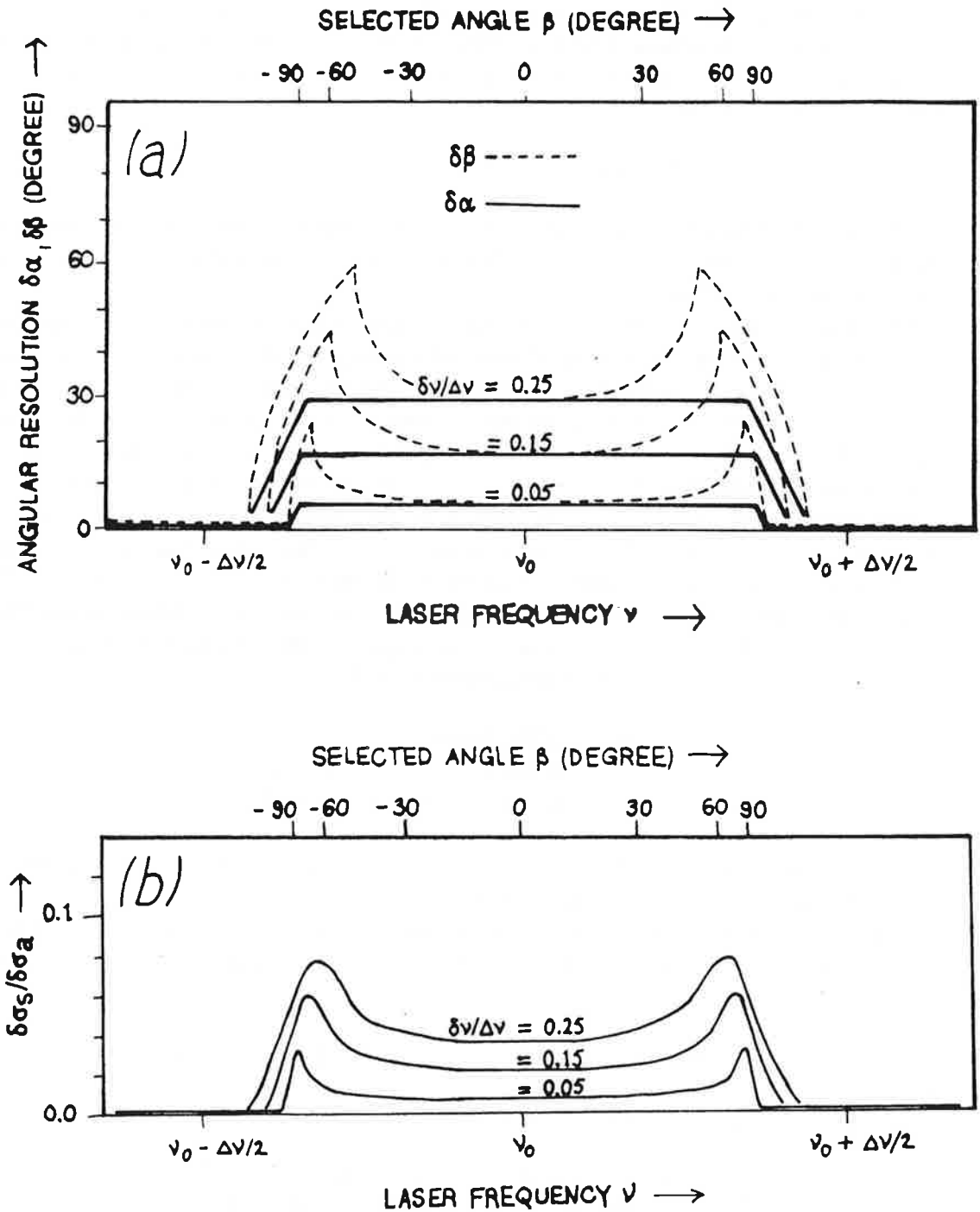


Figure 6 Variations of $\delta\alpha$, $\delta\beta$ (Fig. 6a) and $\delta\sigma_s/\delta\sigma_a$ (Fig. 6b) versus the laser frequency and the selected angle β for three values of the spectral width $\delta\nu$. The angular resolution is best at small β values.

DISCUSSION

Saturated-absorption using this bent arrangement could be of interest in crossed-beam experiments, to determine reactive scattering differential cross sections from the shape of fluorescence profiles. In the case where it is not possible to adjust the analysis laser beam along the collision axis (the most general case), at least two recordings of fluorescence profiles with two different orientations of the laser beam are necessary to obtain the angular scattering probability without ambiguity (even if the product velocity is unique).²⁻⁶ In saturated-absorption experiments using this bent arrangement, one obtains directly, at a given frequency, the contribution of only two scattering directions which reduce to one for $\beta = 90^\circ$. Another application of this saturation technique is offered for experiments where it is essential to select one particular direction of scattering: for example, for experiments on alignment/orientation of reagents where it was shown that the scattering may not be symmetrical with respect to the collision axis.¹⁸

These experiments can be realized only if the fluorescence signal is large enough because the saturation signal itself corresponds to a small fraction of the scattering products. The saturation signal with a counterpropagating beam arrangement is evidently larger than the saturation signal with a bent beam arrangement since the former corresponds to all products which scatter in a given plane and the latter to products which scatter in two directions only. The cross section of the $\text{Cs}(7\text{P}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ reaction is small, 10^{-16} cm^2 approximatively.¹³⁻¹⁶ under our experimental conditions, the fluorescence signal corresponds at best to a few thousands counts/s only and the saturation signal is just a little larger than the statistical noise (see Figure 1). For this reason, we did not try to perform polarization experiments¹⁹ with this bent beam arrangement. Moreover, due to the small velocity of CsH products in the center of mass, Doppler profiles are very narrow, only three or four times broader than the "apparatus function" of the experiment whose width is of the order of δv typically: this limits the final angular resolution and restricts the interest of the bent beam arrangement. Better conditions could be found in inelastic scattering studies where cross sections and product velocities are much larger.

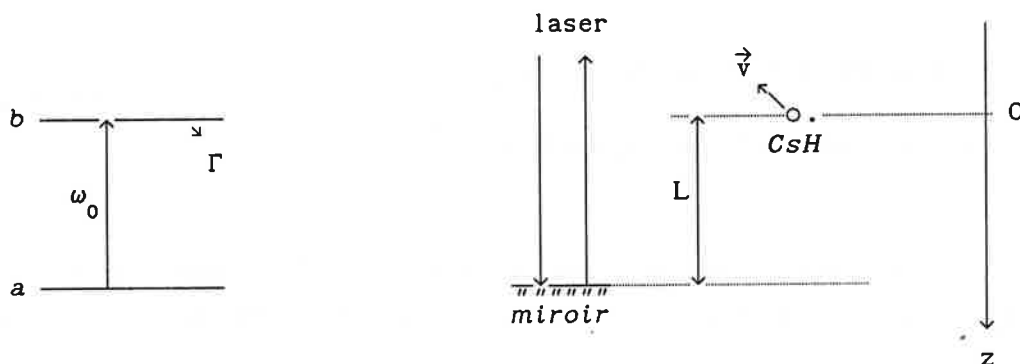
References

1. R. B. Bernstein, *Chemical Reactivity via Molecular Beam and Laser Techniques*, Oxford University Press, Oxford (1982).
2. J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2560 (1977).
3. J. A. Serri, J. L. Kinsey and D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, **75**, 663 (1981).
4. E. J. Murphy, J. H. Brophy, G. S. Arnold, W. L. Dimpfl and J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **70**, 5910 (1979).
5. N. Billy, B. Girard, G. Gouédard and J. Vigué, *Mol. Phys.*, **61**, 65 (1987) and *Laser Chem.*, **93**, 434 (1990).
6. J.-M. L'Hermite, G. Rahmat and R. Vetter, *J. Chem. Phys.*, **93**, 434 (1990).
7. G. Meijer, W. Ubachs, J. J. ter Meulen and A. Dymanus, Abstracts of the XIth International Symposium on Molecular Beams, Edinburgh, p. 483 (1987).
8. B. Girard, N. Billy, G. Gouédard and J. Vigué, Abstracts of the VIIth European Conference on the Dynamics of Molecular Collisions, Assisi, p. 96 (1988) and private communication.
9. V. S. Letokhov, in *High Resolution Laser Spectroscopy*, ed. K. Shimoda, Springer-Verlag, Berlin, p. 95 (1976).

10. H. Walther, in *Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules*, ed. H. Walther, Springer-Verlag, Berlin, p. 99 (1976).
11. P. W. Smith and T. Hansch, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 740 (1971).
12. R. Vetter and P. R. Berman, *Comments in Atomic and Molecular Physics*, **10**, 69 (1981).
13. C. Crépin, J.-L. Picqué, G. Rahmat, J. Vergés, R. Vetter, F.-X. Gadéa, M. Pélissier, F. Spiegelmann and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 395 (1984).
14. G. Rahmat, J. Vergés, R. Vetter, F.-X. Gadéa, M. Pélissier and F. Spiegelmann, in *Recent Advances in Molecular Reaction Dynamics*, ed. R. Vetter and J. Vigué, Editions du C.N.R.S., Paris, p. 225 (1986).
15. G. Rahmat, F. Spiegelmann, J. Vergés and R. Vetter, *Chem. Phys. Lett.*, **135**, 459 (1987).
16. G. Rahmat, J. Vergés and R. Vetter, *J. de Physique, Supp.* no 12, **48**, 601 (1987).
17. The Rabi frequency $f_1 = 4.8$ MHz is calculated with a laser power of 50 mW, a beam diameter of 1.2 mm, a dipole moment of 3.5 Debye (H. Telle, *J. Chem. Phys.*, **81**, 195, 1984) calculated at the internuclear distance (5.4 a. u.) of the molecular transition and a Franck-Condon factor of 0.17.
18. R. Düren and E. Hasselbrink, *J. Chem. Phys.*, **91**, 5455 (1987).
19. F.-X. Gadéa, J.-M. L'Hermite, G. Rahmat and R. Vetter, *Chem. Phys. Lett.*, **151**, 183 (1988).

APPENDICE : Calcul de l'écart à l'absorption linéaire.

On se propose ici de calculer le profil d'écart à l'absorption linéaire, donné par $2 \times \text{Signal}(\text{un laser}) - \text{Signal}(\text{deux lasers})$; les caractéristiques de ce profil sont directement reliées à la fonction d'interaction laser-molécule et nous ont permis de confirmer la validité de la fonction d'interaction adoptée jusqu'ici.



On modélise la molécule par un système ouvert à deux niveaux avec un taux de relaxation Γ pour le niveau b. On applique à ce système un champ électrique E , égal à la somme des champs électriques du laser "à l'aller" et "au retour" :

$$E = E_1 + E_2$$

avec

$$\begin{cases} E_1 = E \cos(\omega t + Kz) \\ E_2 = E \cos(\omega t - K(z + 2L) + \pi) \end{cases}$$

(On a négligé les pertes par réflexion sur le miroir et considéré que l'amplitude du champ était la même à l'aller et au retour)

Soit v la projection de la vitesse \vec{v} de la molécule dans le repère du centre de masse sur l'axe du laser. Si $z=0$ à $t=0$, z est donné par la relation $z = vt$. Si on pose $\phi = 2KL + \pi$, $\omega_1 = \omega + Kv$, $\omega_2 = \omega - Kv + \phi$ et $\Omega = \frac{E}{2\pi\hbar} \langle a | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | b \rangle$ (Ω est la pulsation de Rabi), les équations aux populations des niveaux a et b s'écrivent :

$$\begin{cases} \dot{a} = i\Omega[\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t + \phi)]b \\ \dot{b} = i\omega_0 b + i\Omega[\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t + \phi)]a - \frac{\Gamma}{2}b \end{cases} \quad (A-1)$$

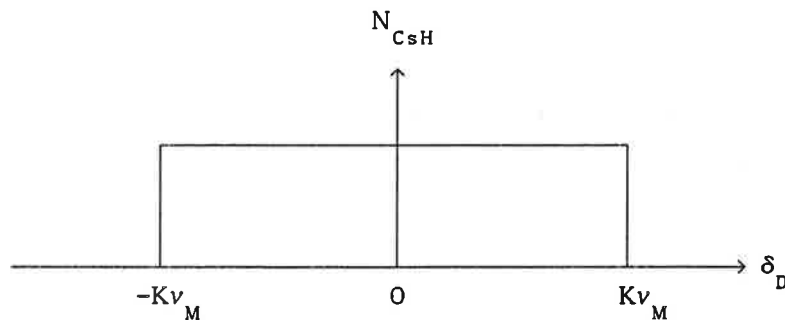
en posant $c_b = b \exp(i\omega_0 t)$, $c_a = a$, $\delta_D = Kv = (\omega_1 - \omega_2)/2$ et $\delta_L = \omega_0 - \omega$, et en faisant l'approximation des ondes tournantes (on néglige les termes oscillant rapidement, aux fréquences $\omega_1 + \omega_0$ et $\omega_2 + \omega_0$), le système (A-1) devient :

$$\begin{cases} \dot{c}_a = i\Omega \exp[i(\delta_L t - \phi/2)] \cos(\delta_D t + \phi/2) c_b \\ \dot{c}_b = i\Omega \exp[i(\delta_L t - \phi/2)] \cos(\delta_D t + \phi/2) c_a - \frac{\Gamma}{2} c_b \end{cases} \quad (A-2)$$

En posant comme conditions initiales $c_a = 1$ et $c_b = 0$, le signal émis de $t=0$ à $t=\tau_1$ est égal à (le branchement a lieu à $t=0$ et la fin de l'interaction à $t=\tau_1$) :

$$I(\delta_L, \delta_D) = \Gamma \int_0^{\tau_1} |c_b(\delta_L, \delta_D)|^2 dt \quad (A-3)$$

Examinons le profil de fluorescence obtenu lorsqu'on balaye la fréquence du laser ω . On considère une distribution isotrope des produits moléculaires qui sont tous produits avec une vitesse dont le module v_M est constant dans le repère du centre de masse. Le "profil Doppler" correspondant est représenté ci-dessous ($v_M = |\vec{v}|$).



Le signal détecté à une fréquence du laser ω est égal à :

$$S(\omega) = \int_{-Kv_M}^{Kv_M} I(\delta_L, \delta) d\delta \quad (A-4)$$

Lorsque le laser n'est pas renvoyé au volume de collision, le signal détecté est donné par (en utilisant l'équation (6) du chapitre II) :

$$S'(\omega) = \int_{-Kv_M + \delta_L}^{Kv_M + \delta_L} x(\delta) d\delta \quad (A-5)$$

On en déduit finalement l'écart à l'absorption linéaire $E(\omega)$:

$$E(\omega) = 2S'(\omega) - S(\omega) \quad (A-6)$$

$E(\omega)$ a été calculé numériquement (figure A-1) pour les valeurs suivantes des paramètres, correspondant à la détection des produits CsH dans l'état ($v''=0, J''=6$) et une puissance du laser de 50mW dans un diamètre de 1.2mm au volume de collision :

$$\begin{aligned} \Omega &= 30 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \\ \Gamma &= 14 \cdot 10^6 \text{ MHz} \\ \phi &= 0 \\ \delta_{DM} &= Kv_M = 50 \cdot 10^6 \text{ MHz} \\ \tau_i &= 1.5 \mu\text{s} \end{aligned}$$

Notons que le déphasage initial ϕ a été choisi arbitrairement : les profils simulés pour différentes valeurs de ϕ n'ont montré que des différences minimales entre eux. Seule la réponse des molécules dont la projection de la vitesse sur l'axe du laser est nulle est affectée de façon importante par une variation de ϕ puisque ces molécules "voient" une onde stationnaire; si $\phi = \pi$ par exemple, ces molécules sont en permanence à un nœud de vibration de l'onde stationnaire et ne sont donc jamais excitées. La réponse des molécules intégrée sur le temps d'interaction τ_1 devient insensible à la phase initiale ϕ dès que

$$Kv\tau_1 \gg 1, \text{ soit } v \gg 1/K\tau_1 \quad (A-7)$$

(la période d'oscillation du déphasage entre les champs E_1 et E_2 est très petite devant τ_1)

Dans notre cas, $1/K\tau_1 \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ et $|\vec{v}|$ est de l'ordre de plusieurs dizaines de m/s; la condition (A-7) est vérifiée dès que la direction de la vitesse des molécules s'écarte un tant soit peu de la perpendiculaire à l'axe du laser. Le nombre de produits CsH dont la réponse dépend du déphasage initial est donc très petit. Ceci explique que le signal détecté ne varie quasiment pas avec ϕ ; si cela n'avait pas été le cas, nous aurions simplement dû moyenner le signal sur $\phi \in [0, \pi]$: en effet, ϕ varie rapidement à l'intérieur du volume de collision qui est beaucoup plus grand que la période spatiale de l'onde stationnaire.

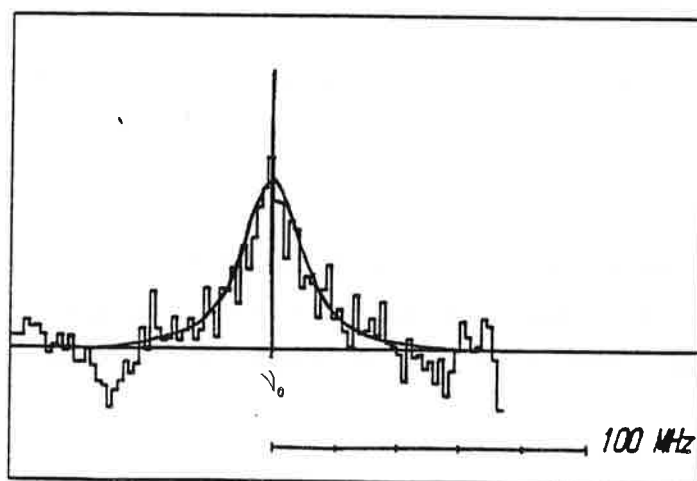


Fig.A-1: Profils expérimental et calculé d'écart à l'absorption linéaire. Les produits CsH sont ici détectés dans l'état $\text{CsH}(v''=0, J''=6)$. Le profil théorique a été calculé pour $\phi=0$.

Le profil théorique s'écarte très peu du profil expérimental (rappelons qu'il n'y a aucun paramètre ajustable), sauf aux grandes valeurs de $(\omega_L - \omega_0)$ pour lesquelles le signal expérimental devient négatif. Ces "trous" dans les ailes apparaissent dans le calcul si on considère un profil Doppler de largeur spectrale inférieure à celle de la fonction d'interaction, mais demeurent inexplicables dans les autres cas.

Pour conclure, nous dirons que la principale information qu'à apportée cette simulation est la confirmation des paramètres du calcul de la fonction d'interaction laser-molécule $x(\delta)$ (chapitre II); ce point est important puisque $x(\delta)$ nous a permis d'évaluer les sections efficaces de réaction absolues.

ETUDE DE LA REACTION $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2 \rightarrow \text{CsH}+\text{H}$ PAR LA METHODE DES
TRAJECTOIRES QUASI-CLASSIQUES.

introduction

I) LE POTENTIEL

- A) Description du potentiel utilisé.
- B) L'approche quasi-classique.

II) LE CALCUL DES TRAJECTOIRES.

- A) Equations du mouvement.
- B) Intégration des équations de Hamilton.
- C) Conditions initiales.
- D) Analyse de l'état final de réaction.

III) RESULTATS ET INTERPRETATION.

- A) Résultats du calcul de trajectoires.
- B) Les mécanismes de réaction.
- C) Distribution de l'énergie des produits.
- D) Le "quenching" vers les surfaces non réactives.

IV) CONCLUSION.

APPENDICE : Corrélations entre les paramètres collisionnels.

introduction.

La dynamique collisionnelle d'un système moléculaire est exactement décrite par les solutions de l'équation de Schrödinger si l'on connaît toutes les interactions entre les différents constituants, noyaux et électrons. Malheureusement, la complexité mathématique d'une telle opération interdit dans la pratique cette approche idéale et on doit avoir recours à des approximations. Lorsque la vitesse relative des noyaux est très petite devant celle des électrons autour de ceux-ci (ce qui est le cas pour les collisions d'énergie allant jusqu'à 1 keV), on peut utiliser l'approximation de *Born-Oppenheimer* qui traite séparément les mouvements des noyaux et des électrons : on calcule en premier lieu les fonctions d'onde dites "*adiabatiques*" des électrons qui gravitent autour des noyaux supposés immobiles, puis on considère les valeurs propres de l'énergie obtenues comme le potentiel moyen "vu" par les noyaux; lorsque le mouvement de ces derniers est infiniment lent par rapport à celui des électrons, la fonction d'onde électronique s'adapte instantanément à la position des noyaux et le système décrit alors "adiabatement" un état électronique. Le mouvement des noyaux est pris en compte en terme de couplages entre ces états adiabatiques : dans certains cas, la fonction d'onde des électrons n'a pas le temps de s'adapter à un changement brusque de configuration des noyaux et le système peut transiter d'un état adiabatique vers un autre d'énergie proche; cette transition s'effectue au voisinage d'une distance internucléaire R_c pour laquelle les courbes d'énergie adiabatiques présentent un "croisement évité" (figure 1).

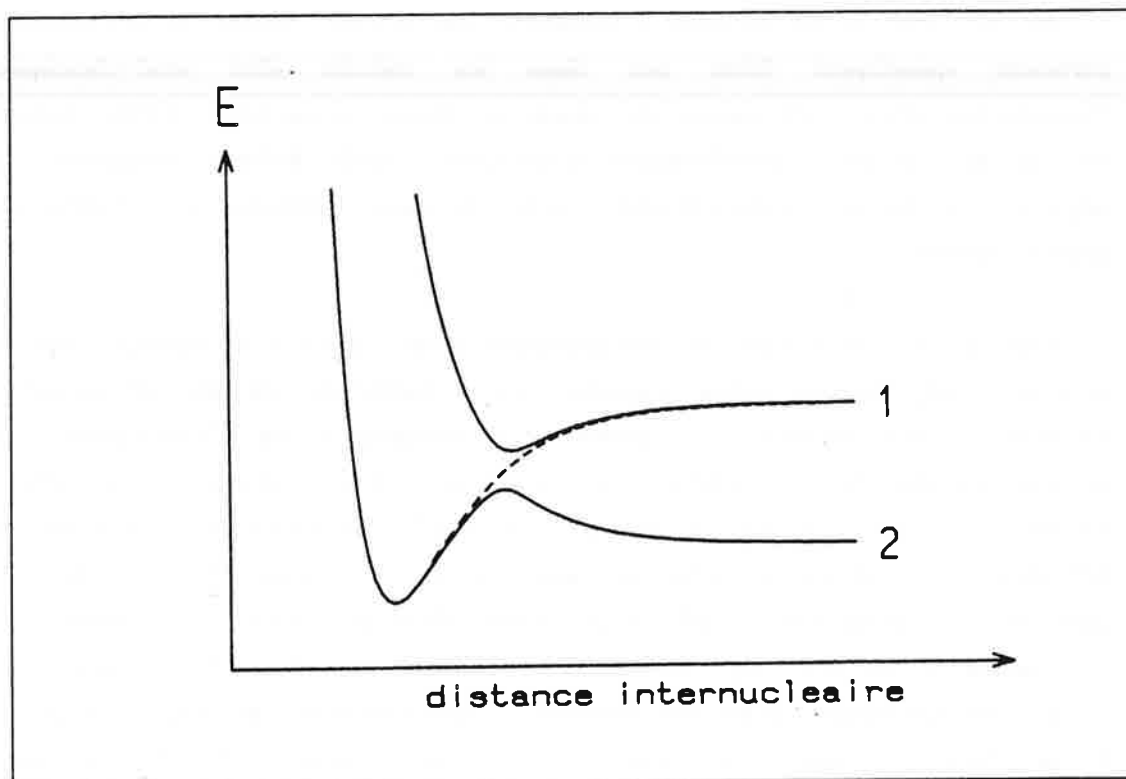


figure 1: Le système, initialement sur la surface adiabatique n°1 passe sur la surface adiabatique n°2 au niveau du croisement évité.

Au cours d'une collision, le système passe par une suite d'états adiabatiques et le mouvement des noyaux peut alors être calculé le long de ce chemin appelé "diabatique" en développant la fonction d'onde nucléaire sur une base de fonctions de vibration-rotation pour les espèces moléculaires et de paquet d'ondes pour le mouvement relatif des réactants. Cette technique, toujours basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger, est connue sous le nom de "close-coupling". A ce niveau cependant, un traitement basé sur les équations de la mécanique classique devient également possible : si, dans le cas des électrons, l'extension spatiale du paquet d'onde quantiquement associé à chaque particule, comparable aux distances caractéristiques du système, invalide la notion de trajectoire, la masse beaucoup plus importante des noyaux autorise la description classique de leur mouvement. La méthode des *trajectoires classiques* consiste à calculer selon les lois de la mécanique newtonienne la dynamique des noyaux soumis à un potentiel préalablement déterminé [1][10][13].

De tels calculs ne peuvent évidemment pas rendre compte de phénomènes purement quantiques (bien que dans les calculs dits semi-classiques l'association d'une information de phase à chaque trajectoire puisse donner lieu à des effets d'interférences quantiques), mais doivent permettre de dégager, au moins qualitativement, certaines caractéristiques essentielles du système étudié.

Les calculs de dynamique hémiquantique (voir chapitre I) réalisés sur le système $\text{Cs}+\text{H}_2$ ont été menés, rappelons le, à partir de surfaces de potentiel *ab initio* à une dimension (en géométrie colinéaire), et ne s'intéressent qu'à la voie d'entrée de la collision : ils ne peuvent donc évidemment pas rendre compte des variations de la section efficace de réaction avec l'angle de diffusion des produits (distribution angulaire) et le moment cinétique de CsH (distribution rotationnelle) que nous avons observées expérimentalement.

Launay *et al* [15] ont réalisé sur ces mêmes surfaces de potentiel des calculs de dynamique quantique utilisant l'approximation du R.L.M (Rotating Linear Model) : dans ce modèle, les atomes demeurent alignés mais l'introduction d'un terme centrifuge dans l'énergie potentielle modélise la rotation du complexe triatomique et a rendu possible le calcul de sections efficaces différentielles. Si nous avons ici un nouveau point de comparaison avec l'expérience, le principe même du calcul rend impossible la prise en compte de la rotation du produit moléculaire.

Les calculs de trajectoires quasi-classiques dans un potentiel à trois dimensions présentés dans ce chapitre, outre l'intérêt intrinsèque d'une comparaison avec les résultats quantiques, nous ont permis d'obtenir des distributions rotationnelles et angulaires directement comparables aux résultats expérimentaux.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la collision réactive $\text{Cs}+\text{H}_2$ peut être décomposée en deux étapes : les réactants subissent dans la phase d'approche une interaction de nature covalente, puis l'électron externe du césium est capté par la molécule d'hydrogène (c'est le mécanisme de "harponnage") à une distance $\text{Cs}-\text{H}_2$ d'environ 4 Å et le système évolue jusqu'à la dissociation sur la surface de potentiel ionique qui décrit Cs^+H_2^- . Nous avons choisi de limiter le calcul des trajectoires à la seconde phase de la collision en utilisant un potentiel qui décrit l'interaction entre l'atome de césium chargé positivement, un atome d'hydrogène chargé négativement, et le

second atome d'hydrogène polarisé sous l'effet de ces deux charges; cette simplification est justifiée car les calculs hémiquantiques on montré qu'à une énergie de collision donnée la probabilité de passage sur la surface ionique est quasiment indépendante du paramètre d'impact jusqu'à une valeur égale à la distance de harponnage (elle devient nulle au delà) et ne joue donc aucun rôle dans les distribution des produits de réaction entre les différents états finals bien qu'elle gouverne la section efficace totale de réaction. Le potentiel ionique a été ajusté en géométrie colinéaire sur les surfaces *ab initio*. La tridimensionnalité du potentiel utilisé nous a de plus permis de tenir compte d'une éventuelle anisotropie (d'une barrière de potentiel en géométrie non colinéaire par exemple).

Les calculs présentés dans ce chapitre concernent donc l'évolution du système depuis le harponnage jusqu'à la dissociation et décrivent les distributions d'états finals de réaction en fonction des paramètres collisionnels : moment cinétique J de CsH , angle de déflexion, durée de vie du complexe de collision, etc...; ils sont en ce sens complémentaires des calculs hémiquantiques et quantiques qui s'intéressaient aux sections efficaces totales ou différentielles non résolues en J .

1) LE POTENTIEL.

La détermination du potentiel décrivant les forces entre les différentes particules est à la base de tout calcul de trajectoires classiques et conditionne fortement la validité des calculs de dynamique. De nombreuses possibilités sont offertes qui vont des plus complexes (calculs *ab initio*) aux plus simples (potentiels modèle analytiques), en passant par les méthodes semi-empiriques du type D.I.M. (pour Diatomics-In-Molecules, qui est à la base un traitement exact, mais simplifié dans la pratique par la connaissance préalable, expérimentale ou théorique, de certaines données du problème); les références [1],[10] et [13] passent en revue ces nombreuses méthodes dont l'examen exhaustif n'entre pas dans notre sujet. Dans notre cas, nous disposons des surfaces *ab initio*, restreintes cependant à une géométrie de collision colinéaire; nous avons opté pour une description en termes de potentiel modèle semi-empirique, en nous appuyant sur les données *ab initio* pour en ajuster les paramètres. Deux avantages principaux se dégagent de ce choix : d'une part, une paramétrisation simple permet d'explorer aisément différentes caractéristiques de la forme du potentiel (barrières, puits, ...); d'autre part, le caractère analytique augmente la vitesse de calcul des trajectoires, ce qui est important quand ces calculs sont effectués sur micro-ordinateur. Ces deux points vont dans le sens d'une souplesse et d'une facilité d'utilisation qui, il ne faut pas l'oublier, contribuent à l'intérêt de l'approche classique des collisions.

De nombreux auteurs se sont penchés sur la description de réactions formant un complexe de collision ionique à l'aide de potentiels modèle [1-5]. Ceux-ci peuvent être soit totalement empiriques, représentés par des fonctions purement arbitraires choisies pour leur aptitude à représenter des formes variées (potentiel de Blais-Bunker, certains potentiels des références [2] et [4]), soit semi-empiriques, c'est à dire basés, au moins partiellement, sur des critères physiques. Les premiers concernent plutôt la description analytique de potentiels *ab initio* bien connus, puisqu'aucun critère physique ne permet d'en fixer *a priori* les paramètres. S'ils peuvent reproduire à peu près n'importe quelle forme de potentiel, on peut leur reprocher un nombre

parfois élevé de paramètres à ajuster de façon totalement arbitraire. La deuxième catégorie de modèles réduit ce problème et est en outre plus satisfaisante pour l'esprit. Les deux approches ont été comparées dans le cas de réactions de harponnage et les meilleurs résultats ont été obtenus avec un potentiel de ce type [4].

Parmi les potentiels semi-empiriques, on peut citer les surfaces L.E.P.S. (London-Ehring-Polanyi-Sato), une des plus fréquemment utilisée : les régions asymptotiques sont décrites par des fonctions de Morse représentant les fragments diatomiques isolés, auxquelles s'ajoutent des fonction répulsives de type "anti-Morse", ajustées de façon à décrire le plus correctement possible la région d'interaction (cette méthode est considérée comme semi-empirique car elle est issue à l'origine de l'extension à la molécule H_3 de la théorie du lien de valence [London, 1929]).

A) Description du potentiel utilisé.

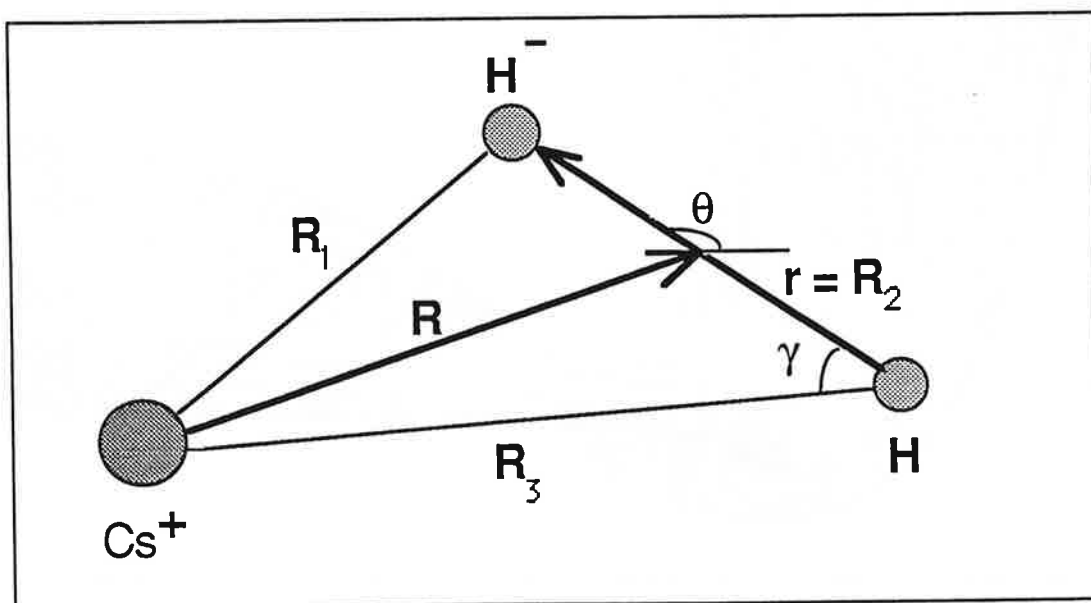


figure 2 : Variables décrivant le système triatomique $Cs-H-H$.

Nous avons adopté le potentiel semi-empirique utilisé par N. Blais pour décrire plusieurs réactions de harponnage ($K+Br_2, Rb+Br_2, Cs+Br_2, K+I_2, Rb+I_2$) [4].

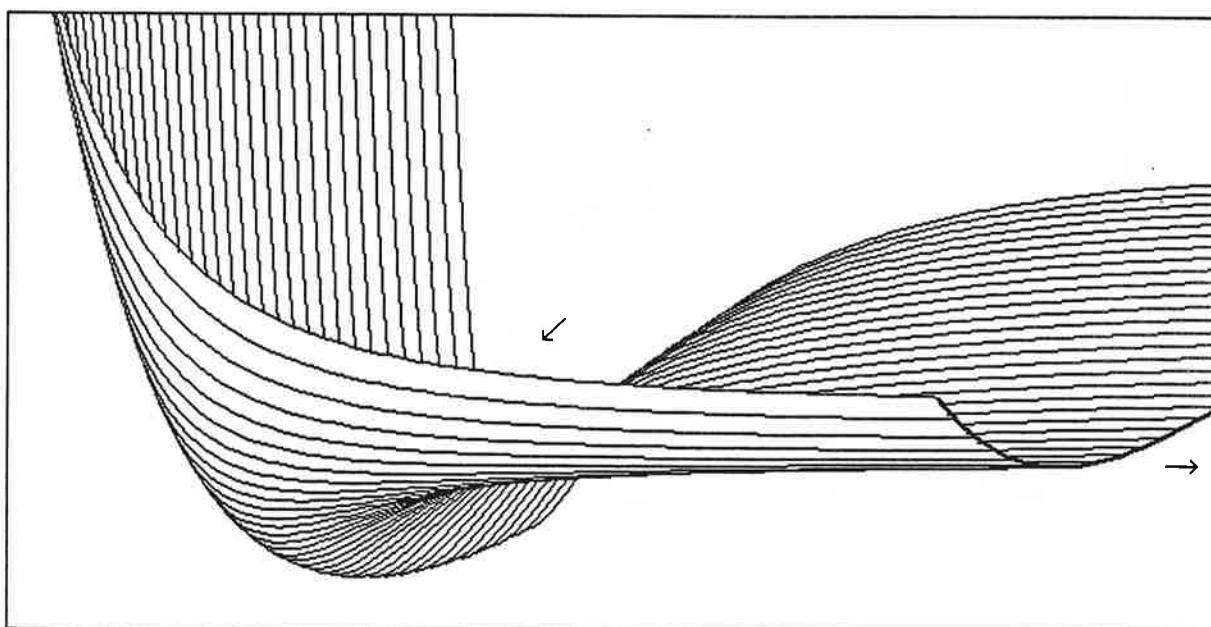
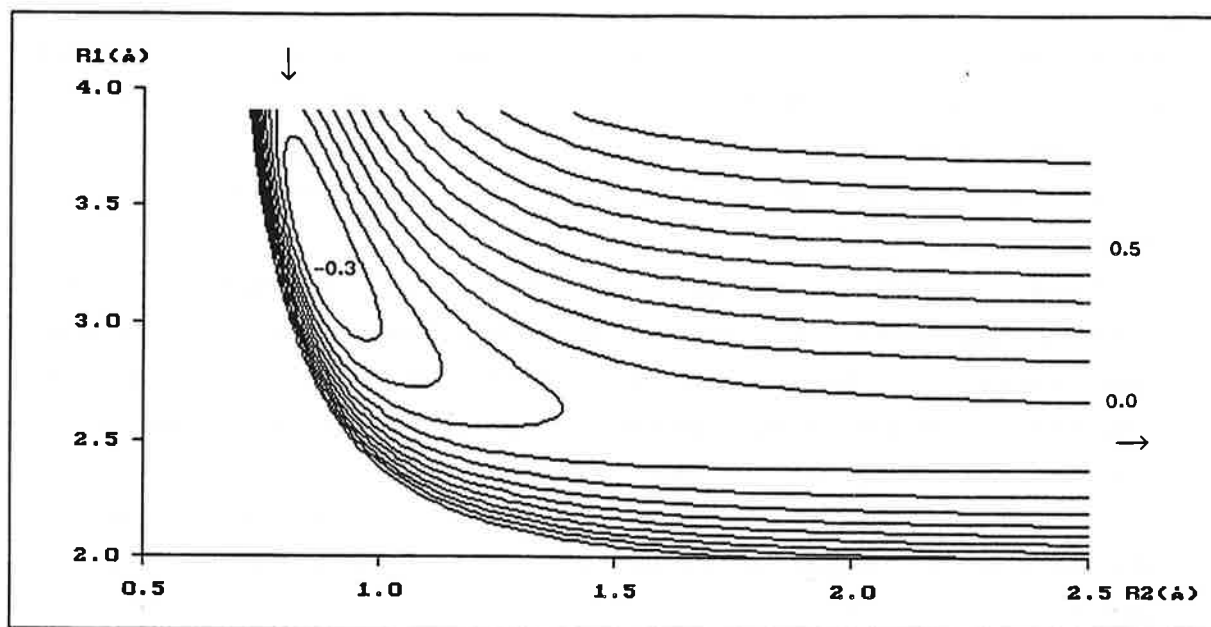


fig.3 : Potentiel en géométrie colinéaire. Les coordonnées R_1 et R_2 sont les distances internucléaires respectivement $R_{\text{Cs-H}^-}$ et $R_{\text{H-H}^-}$. L'énergie des courbes de niveaux (en haut) est en eV. Le zéro d'énergie potentielle est pris lorsque les produits sont infiniment éloignés

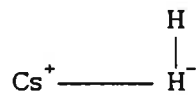
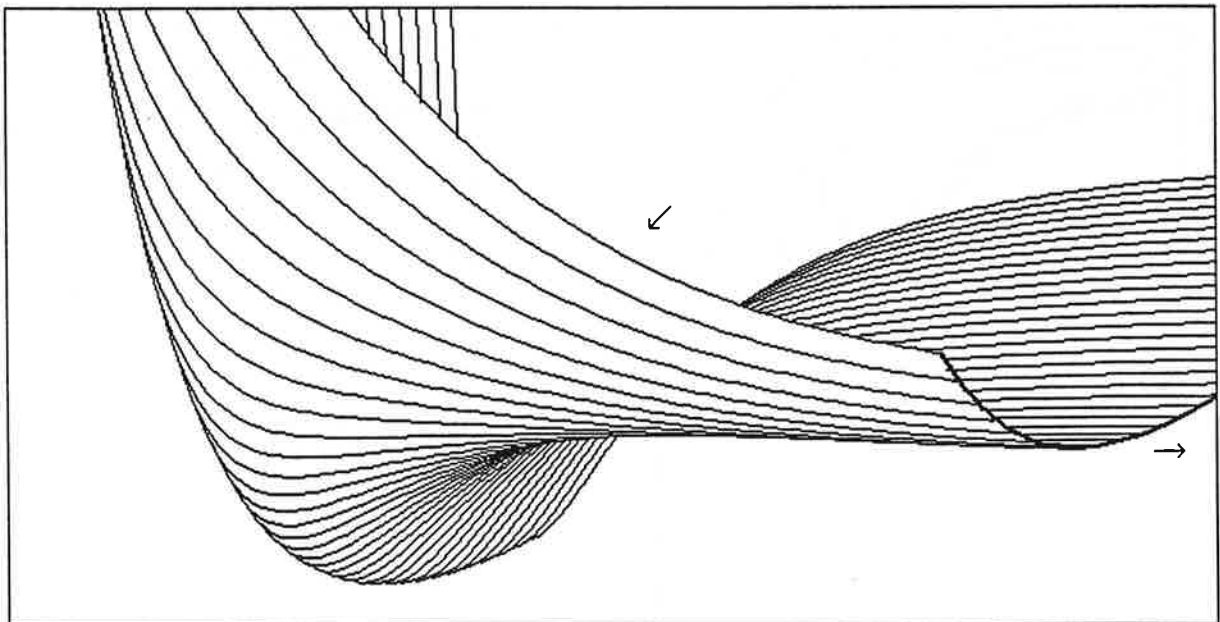
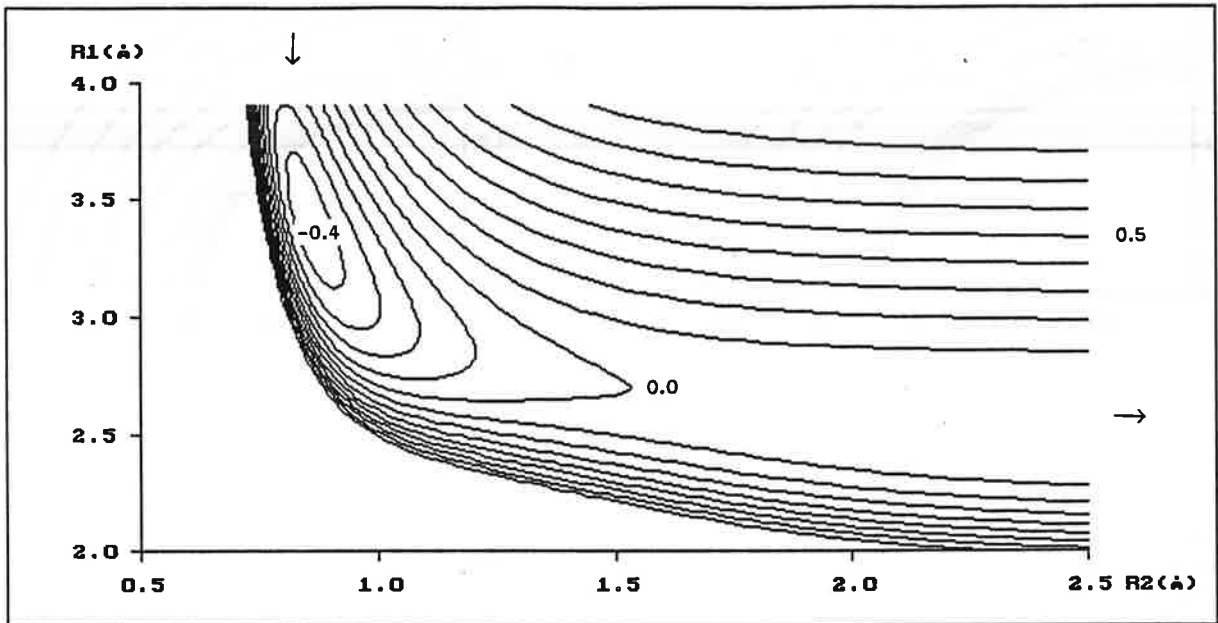


fig.4 : Potentiel en géométrie perpendiculaire. Les coordonnées R_1 et R_2 sont les distances internucléaires respectivement $R_{\text{Cs-H}^-}$ et $R_{\text{H-H}^-}$. L'énergie des courbes de niveaux (en haut) est en eV.

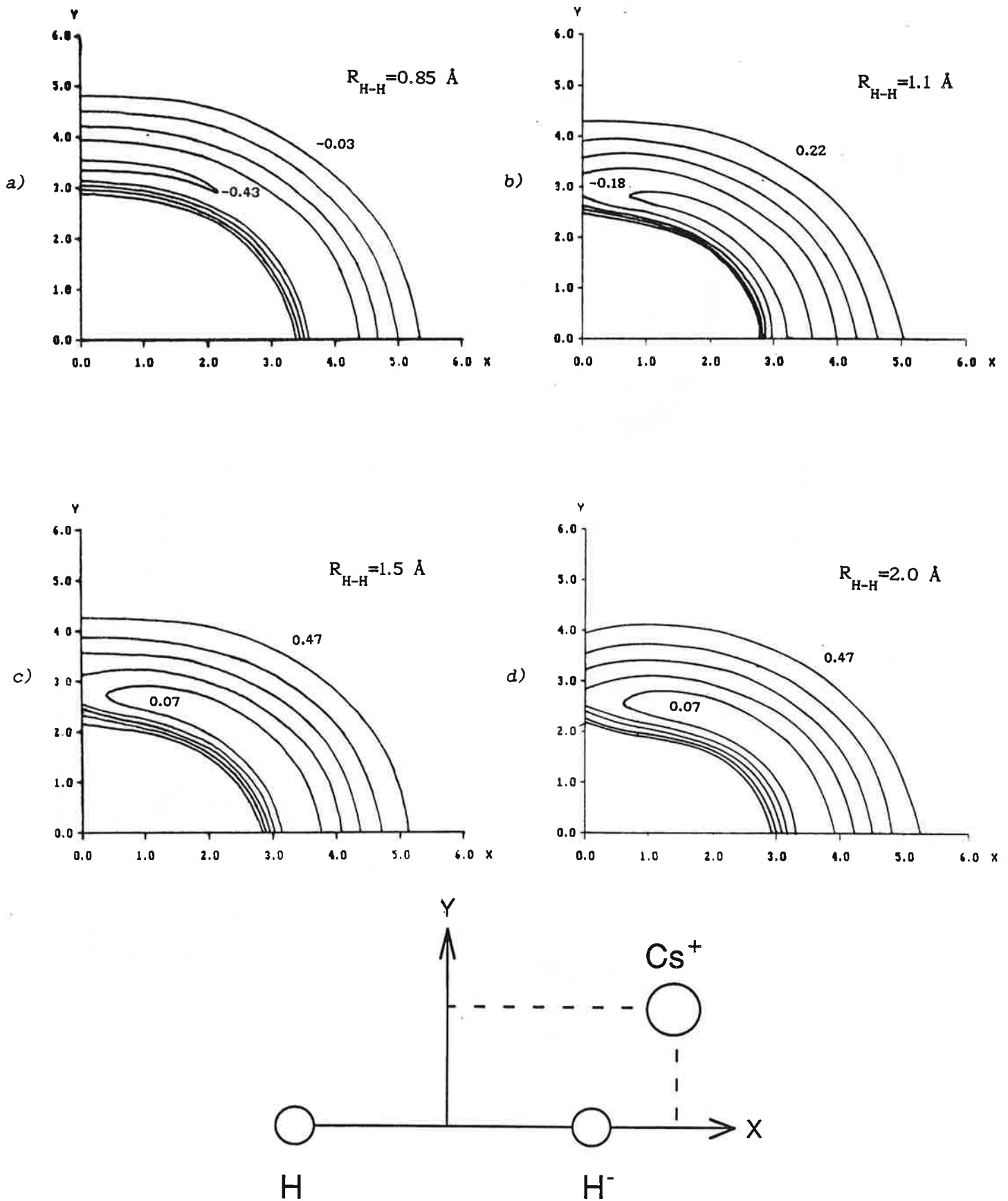


fig.5 : Courbes de niveaux montrant l'évolution des caractéristiques angulaires du potentiel lorsque la distance R_{H-H} varie. La distance entre les courbes de niveaux est de 0.1 eV.

Outre les raisons citées plus haut et la grande similitude des systèmes étudiés avec le nôtre, notre choix a été guidé par son aptitude à bien représenter la surface *ab initio* en géométrie colinéaire. Il s'exprime en fonction des distances internucléaires R_1, R_2, R_3 et de l'angle γ représentés sur la figure 2 de la manière suivante :

$$V_B = D_1 \{ [1 - \exp(-\beta(R_1 - R_{10\text{eff}}))]^2 - 1 \} \\ - 1/2 \alpha q^2 [(1/R_3)^4 + (1/R_2)^4 - 2\cos\gamma / (R_2 R_3)^2] \\ + D_2 (R_{20}/R_2)^{12} + D_3 (R_{30}/R_3)^{12} \quad (1)$$

avec

$$R_{10\text{eff}} = R_{10} + a(R_{20}/R_2)^4$$

Le premier terme est une fonction de Morse décrivant la liaison Cs^+H^- , le second représente l'effet du dipôle induit par les deux charges portées par Cs^+ et H^- sur le deuxième atome d'hydrogène et les deux derniers des forces répulsives qui contrebalancent le terme dipolaire à courtes distances. Le terme correctif $R_{10\text{eff}}$ a été introduit dans le premier terme afin de pouvoir jouer sur la profondeur et la forme du puits de potentiel dans la région d'interaction tout en conservant une distance d'équilibre correcte de la liaison H-H dans la zone de harponnage.

Les paramètres D_1 et β sont ajustés par comparaison avec le potentiel R.K.R de l'état fondamental de CsH [C.Crépin, thèse de 3^{ème} cycle] qui possède en réalité un fort caractère ionique Cs^+H^- . La valeur d'équilibre de la coordonnée R_2 à la distance de harponnage, qui doit être la plus proche possible de celle de la molécule H_2 dans son état fondamental de vibration et de rotation ($v''=0, J''=0$), est ajustée grâce au paramètre a . Nous avons considéré la polarisabilité α de l'atome d'hydrogène comme un paramètre ajustable afin d'obtenir une profondeur du puits du complexe de collision comparable à celle de la surface *ab initio* (cette profondeur, de l'ordre de 0.2 eV, est largement surévaluée lorsqu'on prend la valeur théorique de α). Notons que ce type de problème est courant et que la valeur théorique de α doit souvent être corrigée [5]. q est la charge de l'électron. Les quatre derniers paramètres D_2, R_{20}, D_3 et R_{30} , enfin, ne sont pas indépendants et se réduisent en fait aux deux paramètres ajustables $D_2 R_{20}^{12}$ et $D_3 R_{30}^{12}$: les valeurs de R_{20} et R_{30} ont été fixées arbitrairement, D_2 et D_3 permettant d'agir sur

les deux derniers termes. Nous avons donc au total quatre paramètres ajustables : α , D_1 , D_2 et a .

La surface ionique *ab initio* nous a dicté deux contraintes majeures :

-L'absence de barrière de potentiel en géométrie colinéaire.

-La présence d'un puits de faible profondeur ($\approx 0.5\text{eV}$) pour le complexe Cs^+H_2^- . Mentionnons que les calculs *ab initio* ne donnent que l'ordre de grandeur de cette profondeur qui varie avec la méthode de diabatisation adoptée.

Dans ce cadre, les paramètres suivants ont finalement été retenus :

$$R_1 = 2.5 \text{ \AA}$$

$$D_1 = 1.835 \text{ eV}$$

$$\beta = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$$

$$a = 2.0 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 0.05 \text{ \AA}^3 \quad (\text{valeur théorique : } 0.66 \text{ \AA}^3 [7])$$

$$R_{20} = 0.7 \text{ \AA}$$

$$D_2 = 2.122 \text{ eV}$$

$$R_{30} = 2.0 \text{ \AA}$$

$$D_3 = 37.45 \text{ eV}$$

Le potentiel correspondant est représenté sur les figures 3,4,5. Il est caractérisé par un puits de faible profondeur situé dans la région correspondant à la voie d'entrée de la collision, suivi d'une remontée monotone vers la vallée des produits. Aucune différence importante n'apparaît entre les géométries colinéaire et perpendiculaire, si ce n'est que cette dernière est légèrement favorisée (puisque plus basse en énergie) dans la vallée des réactants (fig.5 a), la situation s'inversant dans la vallée des produits (fig.5 d). La profondeur E_{\min} et la localisation ($R_{1\min}, R_{2\min}$) du minimum du potentiel dépendent très peu de la géométrie : en colinéaire, $R_{1\min} = 3.35\text{\AA}$, $R_{2\min} = 0.87\text{\AA}$ et $E_{\min} = -0.158 \text{ eV}$ (la profondeur du puits du potentiel *ab initio* est de -0.19 eV), en perpendiculaire, $R_{1\min} = 3.40\text{\AA}$,

$R_{2\min}^{\perp} = 0.86 \text{ \AA}$ et $E_{\min}^{\perp} = -0.173 \text{ eV}$ (le zéro d'énergie étant pris au minimum du potentiel à la distance de harponnage).

Les effets d'une barrière de potentiel sur la voie de sortie en géométrie perpendiculaire et de la profondeur du puits ont été testés en examinant leur influence sur les distributions angulaires des produits moléculaires. Dans tous les cas de figure, les distributions angulaires présentaient une importante composante "vers l'avant" observée expérimentalement et commune aux réactions de harponnage [17-23] (si l'angle de diffusion des produits CsH est repéré par rapport à la direction initiale de la vitesse de l'atome de césium dans le repère du centre de masse du système, "vers l'avant" correspond aux angles de diffusion inférieurs à 90°); cependant, l'introduction d'une barrière de potentiel conduisait à un pic de diffusion vers l'avant beaucoup plus large que dans l'expérience, ainsi qu'une composante non négligeable vers l'arrière. Une augmentation de la profondeur du puits de potentiel, quant à elle, sous estimait l'importance du pic de diffusion vers l'avant, une diminution de cette profondeur donnant lieu au résultat inverse.

Ceci est un des premiers résultats importants obtenus : La forme du potentiel dépend peu de la géométrie considérée, et il n'y a en particulier *pas de barrière de potentiel importante en géométrie perpendiculaire.*

Le potentiel V_{eff} effectivement utilisé lors du calcul des trajectoires tient compte de la possibilité de migration de la charge "-" d'un atome d'hydrogène vers l'autre [2] : Cette charge est affectée à l'atome d'hydrogène le plus proche du césium, les coefficients de transfert η et μ assurant la continuité de la dérivée du potentiel lors du passage de la charge d'un atome à l'autre.

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\text{eff}}(R_1, R_2, R_3) = \eta V_B(\text{Cs}^+, \text{H}_a^-, \text{H}_b) + \mu V_B(\text{Cs}^+, \text{H}_b^-, \text{H}_a) \\ \eta = 1/\pi \arctan \left(\frac{R_3 - R_1}{\Gamma} \right) + 0.5 \\ \mu = 1 - \eta \end{array} \right.$$

Le paramètre Γ , qui caractérise la rapidité du transfert de charge, a été

fixé à 10^{-4} , résultat d'un compromis entre deux contraintes : s'il est trop grand, le potentiel est altéré sur une trop grande plage autour de la région de transition définie par $R_1=R_3$; à l'inverse, une trop petite valeur de Γ n'adoucit pas suffisamment la brusque variation du potentiel lors du transfert de charge, problème qu'il s'agit justement d'éviter.

B) L'approche quasi-classique.

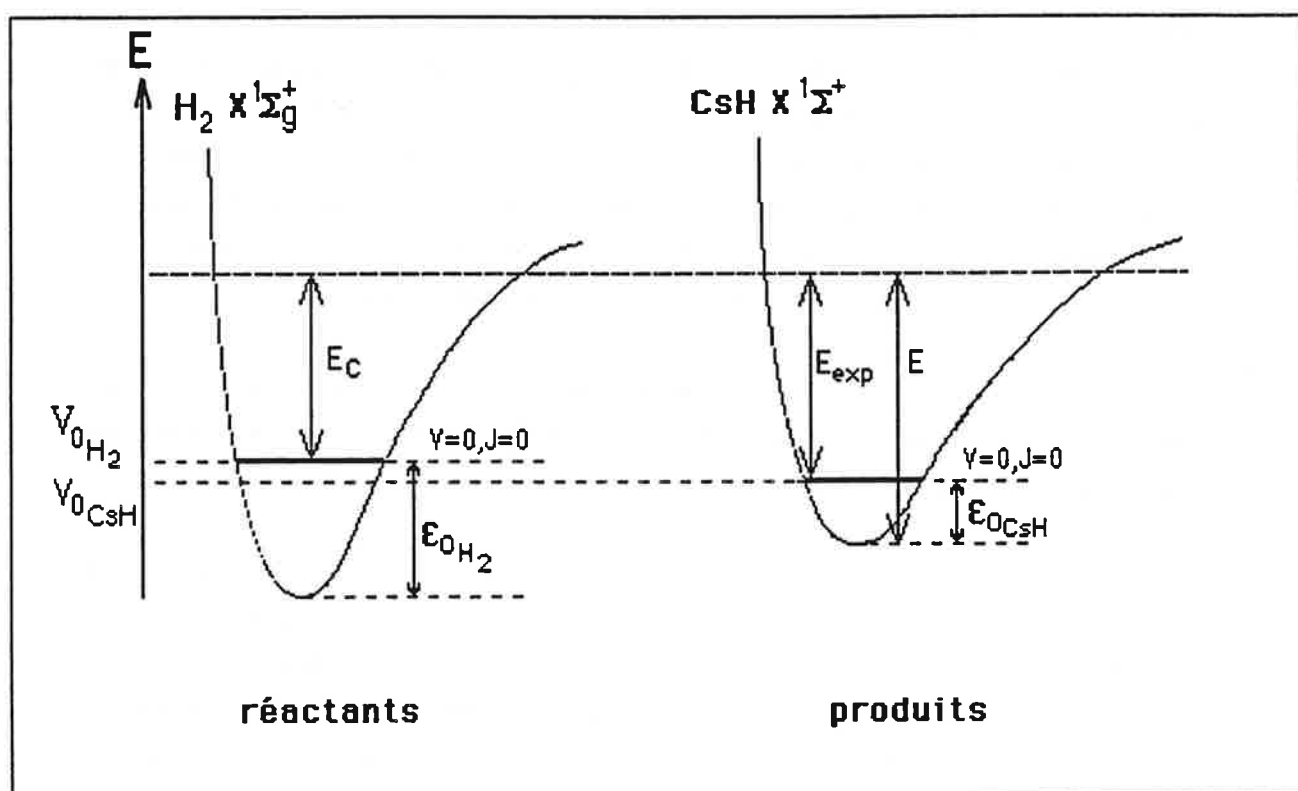


figure 6 : Bilan énergétique de la réaction $Cs(7P) + H_2 \rightarrow CsH + H$. ϵ_{0H} et ϵ_{0CsH} désignent l'énergie des demi quanta de vibration de H_2 et de CsH .

Dans toute simulation basée sur la mécanique classique se pose le problème de la correspondance classique-quantique, notamment lorsque les énergies en jeu sont comparables à celles qui séparent les niveaux quantiques. La discrétisation de variables continues, qui est à la base de la corrélation

entre les deux approches est en effet d'autant moins valide que le nombre d'états discrets accessibles est peu élevé. Ceci est particulièrement crucial dans notre cas en ce qui concerne la vibration puisque, aux énergies considérées, seul l'état fondamental ($v=0$) de chacune des molécules CsH et H_2 peut être peuplé. De plus, les énergies des demi quanta de vibration de ces molécules (ϵ_{OH_2} et ϵ_{OCsH} sur la figure 3) sont comparables à l'énergie de collision et ne peuvent donc être négligées.

Dans l'approche quasi-classique, l'énergie de vibration initiale de la molécule H_2 est égale à sa valeur quantique (un demi quantum de vibration pour nous, alors qu'elle serait nulle dans un traitement purement classique), la phase de la vibration étant choisie aléatoirement.

L'énergie de vibration de l'hydrogène dans son état fondamental ϵ_{OH_2} est égale à 0.27 eV, supérieure à toutes les autres formes d'énergie cinétique présentes; Il est certain que sa prise en compte ne peut être négligée et favorise en particulier la sortie sur la voie des produits CsH + H au détriment des collisions élastiques puisqu'elle fournit de l'énergie au mode de vibration dissociatif correspondant au processus réactif.

Dans notre potentiel, l'énergie cinétique disponible pour les produits inclue l'énergie de vibration E_v de la molécule formée. Expérimentalement, cette énergie est constante, égale à ϵ_{OCsH} , mais le calcul d'une trajectoire classique peut évidemment aboutir à n'importe quelle valeur de E_v comprise entre 0 et l'énergie cinétique totale disponible; d'autre part, l'énergie disponible en translation et en rotation est surévaluée dans la voie de sortie d'une valeur égale à ϵ_{OCsH} par rapport à l'expérience. Ces deux inconvénients sont toutefois modérés dans notre cas par deux caractéristiques du système : d'une part, les distributions rotationnelles calculées montrent une population peu importante de produits rotationnellement très excités qui correspondent à des nombres quantiques de rotation interdits par le bilan énergétique quantique; d'autre part, le calcul montre que la vibration des produits moléculaires est limitée par le phénomène de migrations de charge, et les valeurs moyennes $\langle E_v \rangle$ de l'énergie de vibration de CsH se sont révélées assez proche de celle du demi quantum, quelle que soit l'énergie de collision (0.042 eV $< \langle E_v \rangle < 0.065$ eV pour une énergie de collision comprise entre 0.05 eV et 0.15 eV, la valeur de ϵ_{OCsH} étant de 0.053 eV). Nous avons essayé de maintenir l'énergie de vibration au-dessus du seuil quantique par une méthode décrite par J.M. Bowman [6], mais cette technique acceptable pour la détermination de sections efficaces totales de réaction ne conserve pas l'impulsion totale, ce

qui a un effet particulièrement néfaste sur la validité des distributions angulaires et rotationnelles.

Il faut mentionner enfin que notre modèle très simple de potentiel ne peut aboutir qu'à des résultats assez peu sensibles à ces imperfections.

II) LE CALCUL DES TRAJECTOIRES.

A) Equations du mouvement.

Le calcul des trajectoires a été effectué en deux dimensions, c'est à dire que le mouvement des trois particules est confiné dans un plan.

Afin de simplifier l'écriture, nous allons nous restreindre ici à ce cas.

On considère un système de 3 atomes A, B, C, de masses m_A , m_B , m_C , soumis à un potentiel $V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC})$ ne dépendant que des distances internucléaires R_{AB} , R_{BC} , R_{AC} . Les positions des atomes A, B, C sont repérées par les coordonnées cartésiennes R_A , R_B , R_C , de composantes $(x_{i=1,\dots,6})$ telles que :

$$R_A = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}; \quad R_B = \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix}; \quad R_C = \begin{pmatrix} x_5 \\ x_6 \end{pmatrix};$$

Dans toute la suite, nous désignerons par M la masse totale des trois particules et par $\mu_{x,y}$ la masse réduite de deux composants (atomiques ou moléculaires) X et Y :

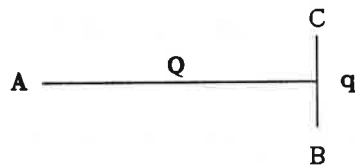
$$M = m_A + m_B + m_C$$

$$\mu_{x,y} = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$$

Le hamiltonien classique, égal ici à l'énergie totale du système, s'écrit :

$$H(\dot{x}_1, x_1) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 m_A \dot{x}_{i1}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=3}^4 m_B \dot{x}_{i1}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=5}^6 m_C \dot{x}_{i1}^2 + V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) \quad (2)$$

Le système des trois particules étant isolé, l'impulsion du centre de masse (C.M.) est une constante du mouvement. Il est commode d'introduire de nouvelles coordonnées afin de séparer le mouvement du C.M. du mouvement interne des trois corps. Dans le cas d'un système de trois particules, les coordonnées dites "de Jacobi" sont particulièrement bien adaptées à la description du mouvement interne: si les vecteurs $R_A, R_B, R_C, R_{C.M.}$ décrivent respectivement les positions des atomes A, B, C et du C.M. de (B,C), les coordonnées de Jacobi (q_1, Q_1) sont les composantes scalaires des vecteurs $q = R_B - R_C$ et $Q = R_A - R_{C.M.}$. Ces coordonnées ont l'avantage de ne pas introduire de termes croisés (du type $\frac{\partial^2}{\partial Q_1 \partial Q_{j < > 1}}$ ou $\frac{\partial^2}{\partial q_1 \partial q_{j < > 1}}$) dans l'expression de l'énergie cinétique interne du système.



Soient

$$Q = \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix}; \quad q = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}; \quad P = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix}; \quad p = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix};$$

$$P_1 = \mu_{A,BC} \dot{Q}_1; \quad P_2 = \mu_{A,BC} \dot{Q}_2; \quad p_1 = \mu_{B,C} \dot{q}_1; \quad p_2 = \mu_{B,C} \dot{q}_2; \quad (5)$$

Si le centre de masse des trois particules est repéré par le vecteur $S = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \end{pmatrix}$, les nouvelles coordonnées sont reliées aux composantes cartésiennes (x_1) par la matrice 6x6 T, définie par :

$$\begin{pmatrix} q \\ Q \\ S \end{pmatrix} = T x \quad (6)$$

$$T = \begin{matrix} & q_1 & q_2 & Q_1 & Q_2 & S_1 & S_2 \\ \begin{matrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{matrix} & \left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 1 & 0 & \frac{m_A}{M} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \frac{m_A}{M} \\ -1 & 0 & \frac{-m_B}{m_B+m_C} & 0 & \frac{m_B}{M} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \frac{-m_B}{m_B+m_C} & 0 & \frac{m_B}{M} \\ 1 & 0 & \frac{-m_C}{m_B+m_C} & 0 & \frac{m_C}{M} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{-m_C}{m_B+m_C} & 0 & \frac{m_C}{M} \end{array} \right) \end{matrix}$$

Soient (p, P, P_s) les impulsions correspondantes :

$$p = \mu_{B,C} \dot{q} ; \quad P = \mu_{A,BC} \dot{Q} ; \quad P_s = M \dot{S} ;$$

Le hamiltonien [X 2] s'écrit dans ces nouvelles coordonnées :

$$\left\{ \begin{array}{l} H(q, Q, S, p, P, P_s) = V(R_1(q, Q), R_2(q, Q), R_3(q, Q)) + T(p, P, P_s) \\ \text{avec} \\ T(p, P, P_s) = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{1}{2\mu_{B,C}} p_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} P_i^2 + \frac{1}{2M} P_{S1}^2 \right) \end{array} \right. \quad (7)$$

Les distances internucléaires R_1, R_2 et R_3 s'écrivent dans la nouvelle base :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_1(q, Q) = \left\{ \sum_{i=1}^2 \left(\frac{m_C}{m_B+m_C} q_i + Q_i \right)^2 \right\}^{1/2} \\ R_2(q, Q) = \left\{ \sum_{i=1}^2 Q_i^2 \right\}^{1/2} \\ R_3(q, Q) = \left\{ \sum_{i=1}^2 \left(\frac{m_B}{m_B+m_C} q_i - Q_i \right)^2 \right\}^{1/2} \end{array} \right. \quad (8)$$

Si l'on ne s'intéresse qu'au mouvement interne des particules dans le référentiel du centre de masse, le système des huit équations couplées de Hamilton décrivant la dynamique interne du système s'écrit finalement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Q_1}{\partial t} = \frac{P_1}{\mu_1} \\ \frac{\partial q_1}{\partial t} = \frac{p_1}{\mu_2} \\ \frac{\partial P_1}{\partial t} = - \nabla_{(Q_1)} V(R_j(\mathbf{q}, \mathbf{Q})) \\ \frac{\partial p_1}{\partial t} = - \nabla_{(q_1)} V(R_j(\mathbf{q}, \mathbf{Q})) \end{array} \right. \quad i=1,2 \quad (9)$$

B) Intégration des équations de Hamilton.

Le mouvement des particules dans le référentiel du centre de masse est obtenu en résolvant pas à pas le système d'équations (9). Parmi les nombreuses techniques d'intégration d'équations différentielles couplées du premier ordre, nous avons choisi la méthode de Runge-Kutta au quatrième ordre avec pas d'intégration variable [8]. La précision est contrôlée à chaque pas en calculant la différence entre le résultat obtenu pour un certain incrément de la variable d'intégration (le temps pour nous) et celui que donnent deux itérations successives avec un incrément deux fois plus petit, ceci pour chacune des huit variables (Q_1, q_1, P_1, p_1) . Le pas d'intégration est alors ajusté de façon à maintenir cette différence relative en deçà d'une valeur δ fixée arbitrairement. En outre, si l'énergie totale du système en fin de trajectoire diffère de plus d'un certain pourcentage arbitraire (1% de l'énergie cinétique relative des réactants, soit environ 1 meV) de l'énergie totale initiale, la trajectoire est rejetée. La première contrainte, avec $\delta=10^{-4}$, s'est avérée efficace puisqu'aucune trajectoire n'a été éliminée par le second critère. Le fait que nos trajectoires sont relativement directes comme nous le verrons plus tard, et ne nécessitent donc pas un nombre très important d'itérations, nous a évité de devoir recourir à des techniques de

contrôle de la précision plus gourmandes en temps de calcul comme par exemple le retour à l'état initial par renversement du temps [1].

C) Conditions initiales.

Expérimentalement, la molécule d'hydrogène est initialement distribuée entre les états quantiques de rotation $X^1\Sigma_g^+(v''=0, J''=0, 1)$; l'énergie qui sépare ces deux états est de 0.015 eV, donc très faible devant les autres énergies en jeu. Nous avons donc pu considérer dans un but simplificateur que la molécule H_2 ne tourne pas initialement sans nuire à la validité des résultats. L'énergie de collision E_c , égale à l'énergie relative de translation des réactants, est fixée lors d'une simulation : l'étroitesse de sa distribution expérimentale ($\Delta E_c/E_c \approx 10\%$) ne nécessite pas l'intégration du calcul sur une distribution de vitesses initiales.

1) Paramètres définissant l'état initial.

Les coordonnées de Jacobi utilisées pour le calcul sont représentées sur la figure 2 ($q=r, Q=R$). Elles ont été choisies afin de favoriser la description des réactants au détriment de celle des produits puisqu'on ne peut pas connaître à l'avance la configuration finale du système ($CsH^a + H^b$ ou bien $CsH^b + H^a$).

Un ensemble de cinq paramètres détermine l'état initial du système :

-L'orientation de H-H	: Θ
-La phase de vibration de H_2 (et donc r et \dot{r})	: δ
-Le paramètre d'impact	: b
-La vitesse relative de Cs par rapport à H_2	: V_R
-La distance Cs- H_2	: $ R = R_0$

Les trois premiers paramètres sont choisis aléatoirement par la méthode Monte Carlo. La vitesse relative initiale des réactants est directement déduite de l'énergie de collision choisie et la distance $|R|$ est fixée par le

critère suivant : l'énergie potentielle du système à cette distance initiale doit être égale à celle de la surface neutre corrélée à $(\text{Cs}(7P) + \text{H}_2)$ à la même distance puisqu'on suppose que la transition vers la surface ionique vient d'avoir lieu. Les calculs *ab initio* ayant montré que cette énergie est quasiment celle (à 10^{-3} près) du système lorsque Cs et H_2 sont isolés, c'est cette dernière valeur de référence que nous avons retenue. De $|\mathbf{R}|$ et b on déduit \mathbf{R} .

L'énergie de collision E_c choisie pour une simulation suffit à définir l'impulsion initiale $\dot{\mathbf{R}}$:

$$\begin{cases} \dot{R}_x = \sqrt{\frac{2 E_c}{\mu_1}} \\ \dot{R}_y = 0 \end{cases} \quad (10)$$

Le couplage entre la voie d'entrée et la surface ionique, qui est donné par les calculs *ab initio* en géométrie colinéaire, est quasiment constant pour les paramètres d'impact inférieurs à la distance de harponnage R_0 et nul au-delà. Nous avons supposé qu'il en était de même quelle que soit la géométrie d'entrée et nous n'avons donc introduit aucune pondération relative à la probabilité de transition vers la surface ionique.

2) Sélection des conditions initiales par la méthode Monte Carlo.

Il s'agit de choisir aléatoirement chaque paramètre concerné selon une loi de distribution représentative de sa probabilité d'occurrence (tableau I).

Considérons un ensemble de conditions initiales particulières $\{V, b, \theta, \delta\}$ (V désigne la vitesse relative des réactants). Soit $P_\Lambda(V, b, \theta, \delta)$ la probabilité "booléenne" d'apparition du processus Λ dans une collision définie par les conditions initiales $\{V, b, \theta, \delta\}$. Λ peut être le fait que la collision soit réactive ou non, que l'angle de déflexion soit compris entre θ_D et $\theta_D + d\theta_D$, ou n'importe quelle autre paramètre caractéristique de la collision:

$$P_\Lambda(V, b, \theta, \delta) = 1 \text{ si le processus } \Lambda \text{ est réalisé, } 0 \text{ sinon.}$$

La probabilité différentielle $dP(V,b,\Theta,\delta)$ pour que les paramètres initiaux soient compris respectivement entre V et $V+dV$, b et $b+db$, Θ et $\Theta+d\Theta$, δ et $\delta+d\delta$ est égale à :

$$dP(v,b,\Theta,\delta)=F(V)dV \times G(b)db \times H(\Theta)d\Theta \times I(\delta)d\delta$$

Les probabilités normalisées $F(V)$, $G(b)$, $H(\Theta)$ et $I(\delta)$ sont données par:

$$\left\{ \begin{array}{l} F(V)dV = \delta (V-V_R) dV \quad (\delta \text{ désigne ici la fonction de Dirac}) \\ G(b)db = 2b/b_{\max}^2 db \quad \text{si } b \leq b_{\max}, \quad 0 \text{ sinon} \\ H(\Theta)d\Theta = \frac{1}{2} \sin\Theta d\Theta \\ I(\delta)d\delta = \frac{1}{\pi} d\delta \end{array} \right.$$

On en déduit la probabilité totale P_Λ du processus Λ :

$$P_\Lambda = \int_{V=0}^{\infty} \int_{b=0}^{b_{\max}} \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{\delta=0}^{\pi} P_\Lambda(V,b,\Theta,\delta) dP(V,b,\Theta,\delta)$$

Dans notre cas, l'intégration sur la variable V est immédiate et la probabilité recherchée s'écrit finalement :

$$P_\Lambda = \int_{b=0}^{b_{\max}} \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{\delta=0}^{\pi} P_\Lambda(b,\Theta,\delta) dP(b,\Theta,\delta) \tag{11}$$

La méthode Monte Carlo va nous permettre d'évaluer l'intégrale (11), de la forme

$$I = \int_{x_1} \dots \int_{x_k} F(x)w(x)dx$$

x représente un ensemble particulier des variables (x_1, \dots, x_k) , $F(x)$ est une fonction numérique de ces variables et $w(x)$ une fonction de pondération connue (c'est la "loi de distribution" du tableau I).

Si l'intégrale I peut être mise sous la forme

$$I = \int_0^1 \dots \int_0^1 F(\xi) d\xi$$

l'approximation de Monte Carlo nous donne une estimation I' de I :

$$I \approx I' = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F(\eta_i) \quad (12)$$

η_i étant un ensemble $(\xi_1^i, \dots, \xi_k^i)$ avec chaque variable ξ_j^i choisie aléatoirement à partir d'une distribution uniforme.

Il s'agit donc de déterminer une fonction f telle que :

$$x = f(\xi)$$

Considérons le cas d'une variable particulière x . On doit avoir :

$$I = \int_0^a F(x)w(x)dx = \int_0^1 F(\xi)d\xi$$

La fonction f est calculée à l'aide de la condition suivante :

$$w(x)dx = d\xi$$

qui donne par intégration :

$$\xi = \int_0^\xi d\xi = \int_0^x w(x)dx = g(x) \quad (13)$$

La fonction f est alors égale à g^{-1} .

Les variables x sont pour nous (b, θ, δ) . L'équation (13) nous donne les valeurs de (ξ_1, ξ_2, ξ_3) correspondantes :

$$\left\{ \begin{aligned} \xi_1 &= \int_0^b G(b') db' = \int_0^b \frac{2b'}{b_{\max}^2} db' = \frac{b^2}{b_{\max}^2} \\ \xi_2 &= \int_0^\Theta H(\Theta') d\Theta' = \int_0^\Theta \frac{1}{2} \sin\Theta' d\Theta' = \frac{1}{2} (1 - \cos\Theta) \\ \xi_3 &= \int_0^\delta I(\delta') d\delta' = \int_0^\delta \frac{1}{\pi} d\delta' = \frac{1}{\pi} \delta \end{aligned} \right.$$

d'où l'on tire :

$$\left\{ \begin{aligned} b &= b_{\max} \sqrt{\xi_1} \\ \Theta &= \arccos(1 - 2\xi_2) \\ \delta &= \pi \xi_3 \end{aligned} \right. \quad (14)$$

Les fonctions $x=f(\xi)$ sont résumées dans le tableau I sous le nom de "fonctions d'échantillonnage".

Notre problème est maintenant entièrement résolu :

Pour chaque ensemble de variables aléatoires (ξ_1, ξ_2, ξ_3) , le calcul d'une trajectoire à partir des conditions initiales $(b_1, \Theta_1, \delta_1)$ associés par les équations (14) nous permet de calculer la fonction $F(\eta_1)$ qui est pour nous la probabilité booléenne $P_\Lambda(b_1, \Theta_1, \delta_1)$ associée au processus Λ .

Si l'on calcule N trajectoires, le nombre N_Λ de trajectoires conduisant au résultat Λ est égal à :

$$N_\Lambda = \sum_{i=1}^N P_\Lambda(b_i, \Theta_i, \delta_i)$$

et on a d'après la relation [X 12] :

$$\frac{N_{\Lambda}}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_{\Lambda}(b^i, \Theta^i, \delta^i) = P_{\Lambda}$$

Le nombre de trajectoires calculées N_{Λ} est donc bien statistiquement représentatif de la probabilité d'occurrence P_{Λ} du processus Λ .

Notons que l'erreur commise par l'approximation de Monte Carlo décroît approximativement comme $N^{-1/2}$ et est à peu près indépendante de la dimensionalité de l'intégrale à évaluer pour N suffisamment grand. Cette méthode offre en outre une caractéristique très intéressante d'un point de vue pratique : les résultats de plusieurs séries de calculs menés indépendamment peuvent être cumulés, améliorant ainsi leur précision.

Signalons enfin que si les paramètres b et Θ décrivent en pratique de façon directe l'état initial du système, la phase de vibration δ doit être convertie en module et impulsion de la variable r (qui représente l'axe internucléaire R_{H-H}) de la manière suivante :

L'énergie de vibration $E_{v''=0}$ de la molécule d'hydrogène à l'instant initial est supposée être égale au demi quantum de vibration de l'état quantique fondamental de H_2 ($\approx 0.27\text{eV}$). $r_{\min.}$ et $r_{\max.}$ désignent les points tournants du potentiel décrivant la vibration de $H_2(v''=0)$ à l'instant initial et $r_{\text{eq}} = (r_{\min.} + r_{\max.})/2$ la distance d'équilibre correspondante dans l'approximation d'un potentiel harmonique.

$|r|$ et \dot{r} sont donnés par :

$$\begin{cases} |r| = r_{\text{eq.}} + (r_{\max.} - r_{\text{eq.}}) \sin(\delta - \pi/2) \\ r \wedge \dot{r} = 0 \\ \dot{r} = \pm \{2 [E_{v''=0} - V(R, r)] / \mu_2\}^{1/2} \end{cases} \quad (15)$$

Le signe de \dot{r} est choisi aléatoirement avec un poids égal pour "+" et "-" (qui correspondent aux phases respectivement de compression et de détente de la vibration).

En résumé, l'initialisation d'une trajectoire à une énergie de collision E_c se déroule comme suit :

- Θ , b et δ sont déterminés à partir d'un tirage au sort de ξ_1, ξ_2 et ξ_3 .
- Les points tournants $r_{\min.}$ et $r_{\max.}$ sont déterminés par approximations successives. On en déduit r et \dot{r} (équations (15)).
- On détermine ensuite R dans cette configuration (équations (10)).

<i>paramètre</i>	<i>loi de distribution</i>	<i>fonction d'échantillonnage</i>
b	b	$b_{\max} \sqrt{\xi_1}$
Θ	$\sin\Theta$	$\arccos(1-2\xi_2)$
δ	1^*	$\pi(\xi_3)$

* Dans l'approximation d'un potentiel harmonique, et donc valable dans le cas d'une faible excitation vibrationnelle.

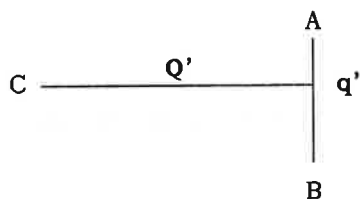
Tableau I : Paramètres du calcul Monte Carlo. ξ_1 , ξ_2 et ξ_3 sont des nombres aléatoires quelconques compris entre 0 et 1. b_{\max} est égal à la distance de harponnage R_0 .

D) Analyse de l'état final de réaction.

Les trajectoires sont arrêtées lorsque la distance entre les produit de réaction excède une distance, déterminée empiriquement (15Å), au-delà de laquelle les interactions entre produits deviennent négligeables. L'énergie dont le système dispose est toujours très inférieure à l'énergie de dissociation de CsH; il n'est donc pas nécessaire de vérifier que le produit

moléculaire est dans un état lié. Les trajectoires élastiques qui "retraversent" la voie d'entrée ($R(\text{Cs}-\text{H}^a) > R_0$ et $R(\text{Cs}-\text{H}^b) > R_0$) sont toujours éliminées en raison de la très forte probabilité (>0.9) [14] de repasser sur la surface neutre corrélée à $(\text{Cs}(7P) + \text{H}_2)$.

Considérons le cas général d'une collision réactive du type $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$. Le calcul d'une trajectoire conduit à la donnée des coordonnées finales $(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \mathbf{p}, \mathbf{P})$, peu adaptées à la description des produits de réaction. Définissons de nouvelles coordonnées de Jacobi $(\mathbf{q}', \mathbf{Q}', \mathbf{p}', \mathbf{P}')$, où \mathbf{q}' repère l'axe internucléaire de la molécule formée AB et \mathbf{Q}' relie l'atome C et le centre de masse de la molécule AB :



$$\mathbf{Q}' = \begin{pmatrix} Q'_1 \\ Q'_2 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{q}' = \begin{pmatrix} q'_1 \\ q'_2 \end{pmatrix};$$

Les moments correspondants $\begin{pmatrix} \mathbf{p}' \\ \mathbf{P}' \end{pmatrix}$ sont donnés par :

$$p'_i = \mu_{\text{A,B}} \dot{q}'_i; \quad P'_i = \mu_{\text{AB,C}} \dot{Q}'_i; \quad i=1,2 \quad (16)$$

\mathbf{q}' et \mathbf{Q}' sont reliés aux coordonnées cartésiennes $(x_{i=1,\dots,6})$ par la matrice 6×4 \mathbf{T}' :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{q}' \\ \mathbf{Q}' \end{pmatrix} = \mathbf{T}' \mathbf{x} \quad (17)$$

$$T' = \begin{matrix} & q'_1 & q'_2 & Q'_1 & Q'_2 \\ \begin{matrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{matrix} & \left(\begin{array}{cc|cc} -1 & 0 & \frac{-m_A}{m_A+m_C} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \frac{-m_A}{m_A+m_C} \\ 1 & 0 & \frac{-m_B}{m_A+m_B} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{-m_B}{m_A+m_B} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \end{matrix}$$

Q' et q' s'obtiennent à partir de (Q,q) en utilisant les équations (6) et (17) :

$$\begin{pmatrix} q' \\ Q' \end{pmatrix} = T' T^{-1} \begin{pmatrix} q \\ Q \\ S \end{pmatrix} \tag{18}$$

qui conduit à :

$$\begin{cases} q'_i = -\frac{m_C}{m_B+m_C} q_i + Q_i \\ Q'_i = -\frac{M m_B}{(m_A+m_B)(m_B+m_C)} q_i + \frac{m_A}{m_A+m_B} Q_i \end{cases} \quad i=1,2 \tag{19}$$

En dérivant (19) et en utilisant (4) et (16), la vitesse relative des produits AB et C, V_p , et vitesse de A par rapport à B, V_I , s'expriment finalement en fonction des moments p et P de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_P = \begin{pmatrix} \dot{Q}'_1 \\ \dot{Q}'_2 \end{pmatrix} \\ V_I = \begin{pmatrix} \dot{q}'_1 \\ \dot{q}'_2 \end{pmatrix} \\ \dot{Q}'_i = -\frac{1}{m_B} p_i + \frac{1}{\mu_{A,BC}} P_i \\ \dot{q}'_i = -\frac{M}{(m_A+m_B)m_C} p_i + \frac{M}{(m_A+m_B)(m_B+m_C)} P_i \\ m_A = m_{Cs} ; \quad m_B = m_C = m_H \end{array} \right. \quad (20)$$

Les équations (20) permettent de calculer tous les paramètres définissant l'état final de la réaction :

1) *Energie relative de translation des produits* E_T

$$E_T = \frac{1}{2} \mu_{CsH,H} V_P \cdot V_P \quad (21)$$

2) *angle de diffusion* Θ_D

L'angle de diffusion Θ_D dans le repère du centre de masse est défini par :

$$\cos \Theta_D = \frac{\mathbf{V}_R \cdot \mathbf{V}_P}{|\mathbf{V}_R| \cdot |\mathbf{V}_P|} \quad (22)$$

(rappelons que V_R est la vitesse relative initiale des réactants)

3) *Etat interne de CsH*

Les énergies de rotation et de vibration du produit moléculaire sont couplées et ne peuvent être directement déduites de V_I . On calcule d'abord l'énergie de rotation de la manière suivante : à partir du moment cinétique de rotation classique de CsH $\mathbf{j} = \mathbf{q}' \times \mathbf{p}'$, qui est une constante du mouvement si les

produits CsH et H sont suffisamment éloignés, on détermine le minimum du potentiel effectif V_{eff} défini par :

$$V_{\text{eff}}(r, Q') = V(r, Q) + \frac{J'' \cdot J''}{2\mu_{\text{Cs,H}} r^2}$$

en faisant varier la distance internucléaire r de CsH.

L'énergie de rotation E_R est alors donnée par :

$$E_R = \min\left\{V_{\text{eff}}(r, Q')\right\} - V(r_e, Q') \quad (23)$$

r_e étant la distance d'équilibre classique de la molécule CsH dans son état fondamental ($v''=0, J''=0$).

Le pseudo-nombre quantique de rotation de CsH, J'' , est déduit de l'expression spectroscopique $E_R = B_e J''(J''+1)$:

$$J'' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(1 + 4 \frac{E_R}{B_e}\right)^{1/2} \quad (24)$$

$$(B_e = 2.79 \text{ cm}^{-1})$$

L'énergie de vibration E_V , enfin, est simplement égale à :

$$E_V = E - E_T - E_R \quad (25)$$

III) RESULTATS ET INTERPRETATION .

Nous avons effectué les calculs pour trois énergies de collision différentes (0.05 eV, 0.10 eV et 0.15 eV) comparables aux énergies expérimentales. A chacune de ces énergies, un ensemble statistique d'environ 3600 trajectoires à été dépouillé. A l'issue de chaque trajectoire, deux paramètres, outre les positions et impulsions des particules, étaient enregistrés : la durée de vie Γ du complexe de collision (temps de séjour dans la région du potentiel définie par $R_1 < R_0$ et $R_2 < 2.0 \text{ \AA}$) et le nombre de

migrations de charges (il y a migration de charge à chaque fois que $(R_1 - R_3)$ change de signe). Les collisions élastiques n'étaient pas menées à terme mais leur nombre était comptabilisé.

A) Résultats obtenus.

La première caractéristique importante qui se dégage du calcul est la *faible durée de vie du complexe de collision*.

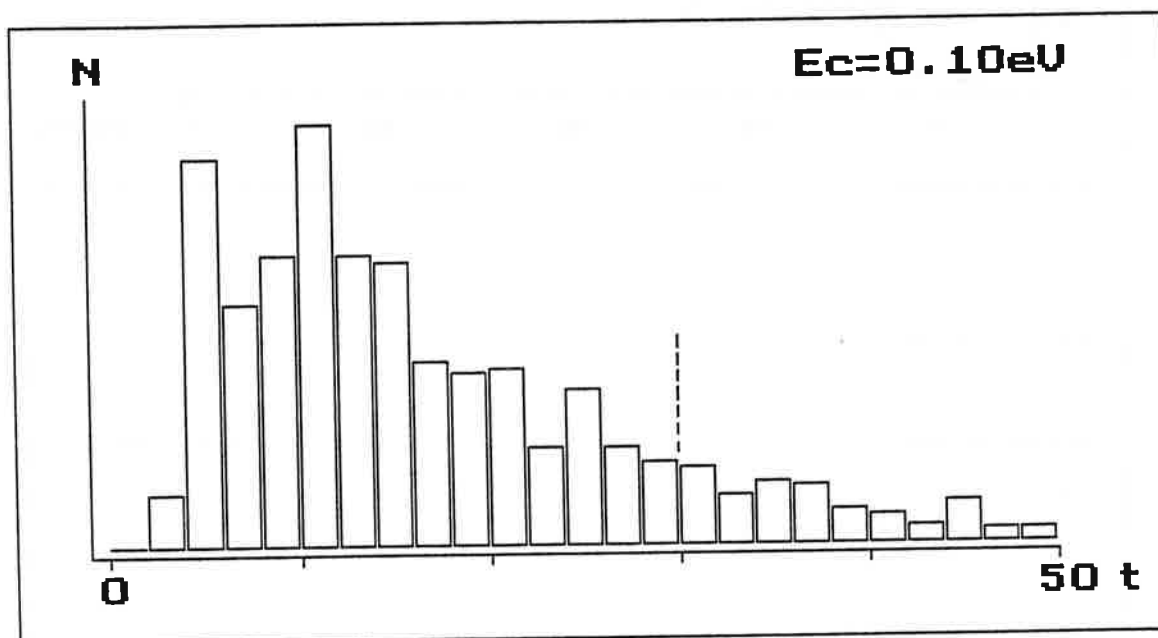


figure 7 : distribution des durées de vie du complexe de collision (en 10^{-14} s) à une énergie de collision de 0.1 eV . Le trait en pointillé à $3 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ correspond à la période de rotation typique du complexe de collision.

comme on peut le voir sur la figure 7, la plupart des collisions de produisent dans un temps de l'ordre de 10^{-13} s , inférieur à la période de rotation typique du complexe triatomique ($\approx 3 \cdot 10^{-13} \text{ s}$). Cette période de rotation a été grossièrement estimée de la manière suivante : la distance d'équilibre R du complexe de collision (R est la coordonnée de la figure 2 représentant la distance de l'atome de césium au centre de masse des deux atomes d'hydrogène) étant peu différente de celle de la molécule isolée CsH , si les deux atomes d'hydrogène sont supposés confondus cette période est égale

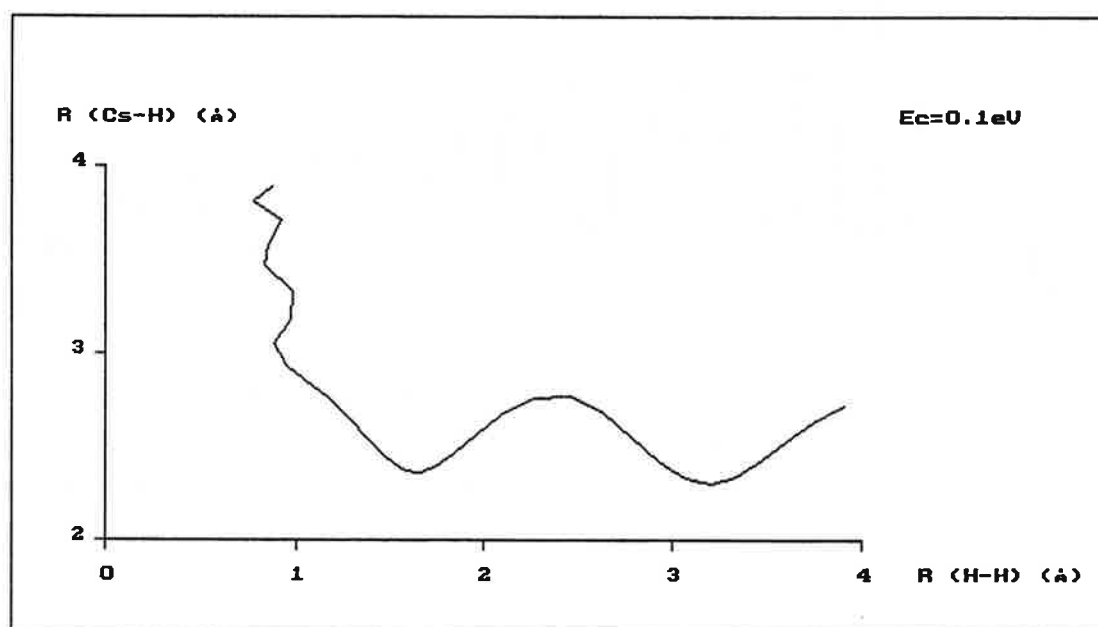
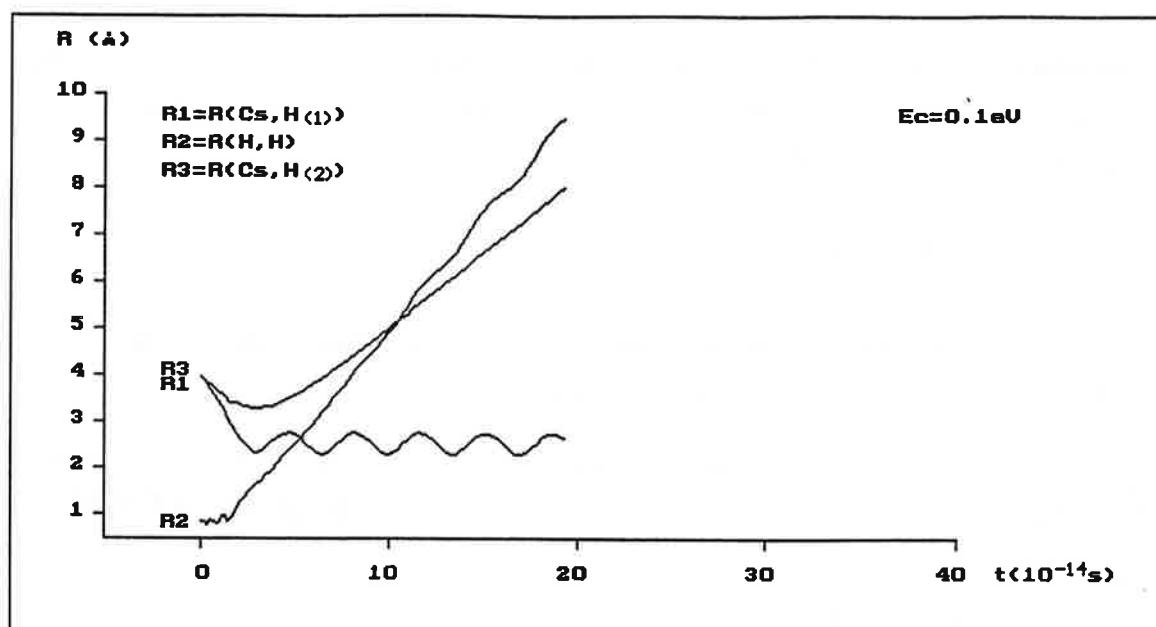


fig.8 : Exemple de trajectoire directe.

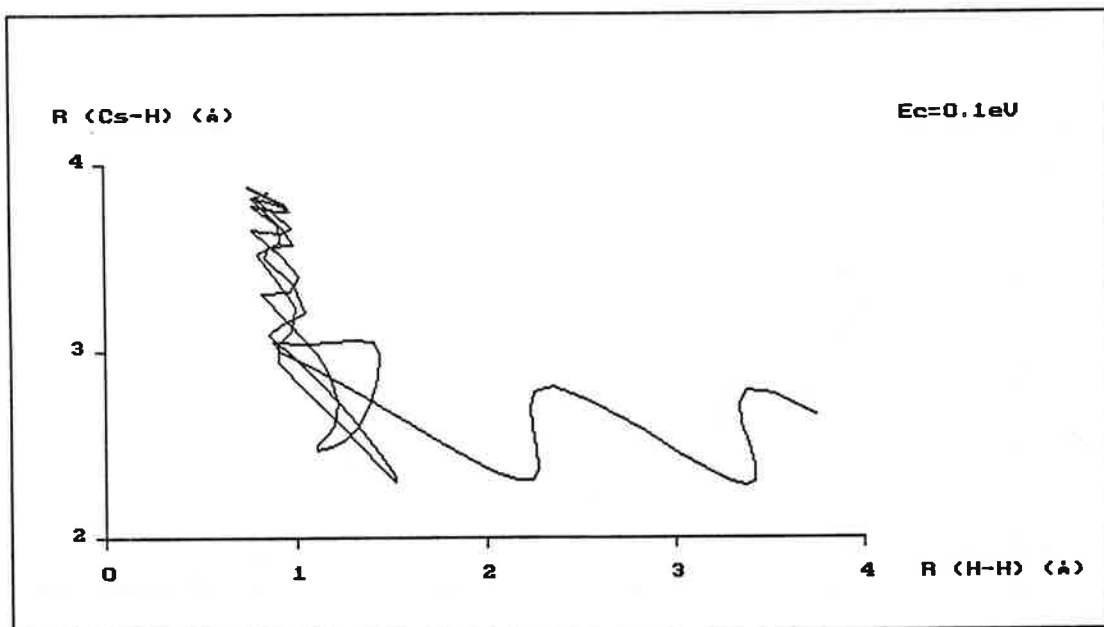
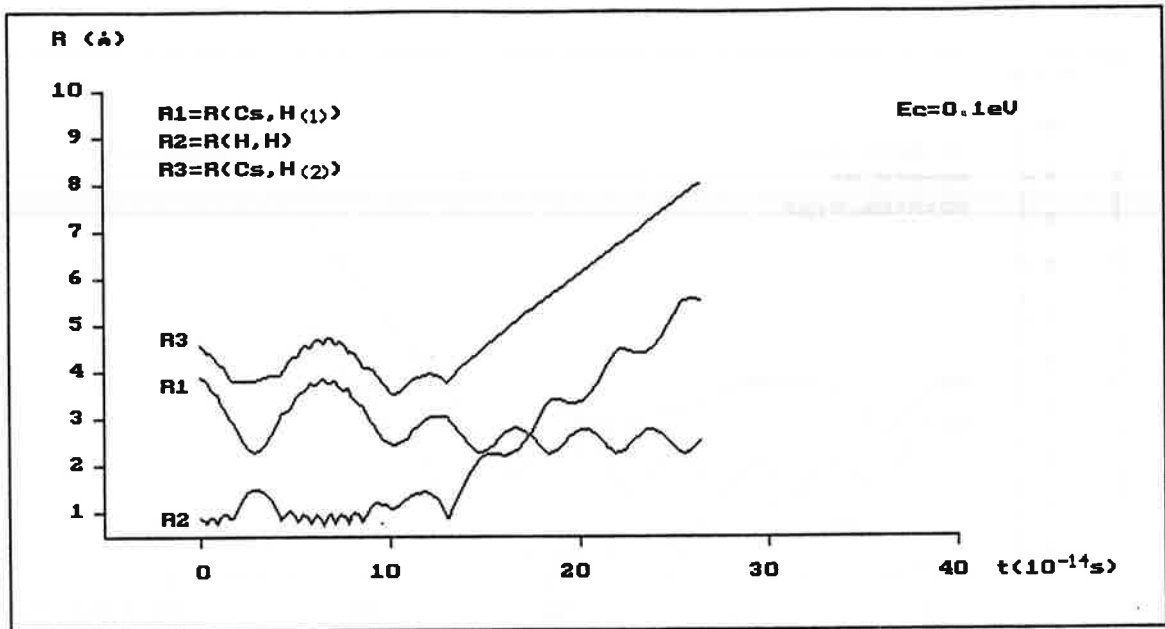


fig.9 : Exemple de trajectoire indirecte sans migration de charge.

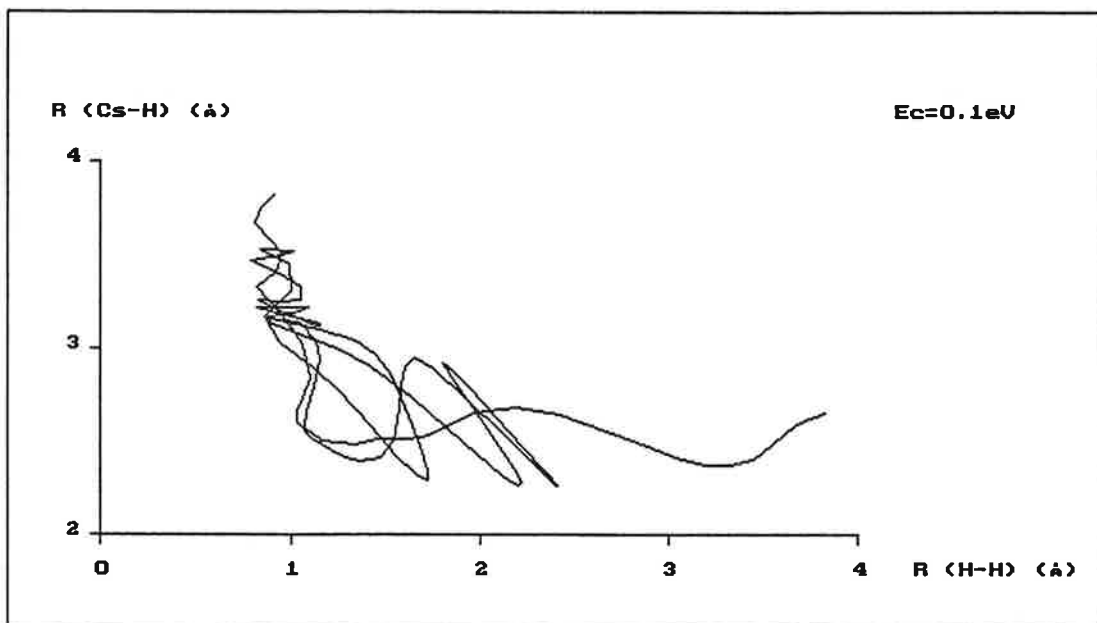
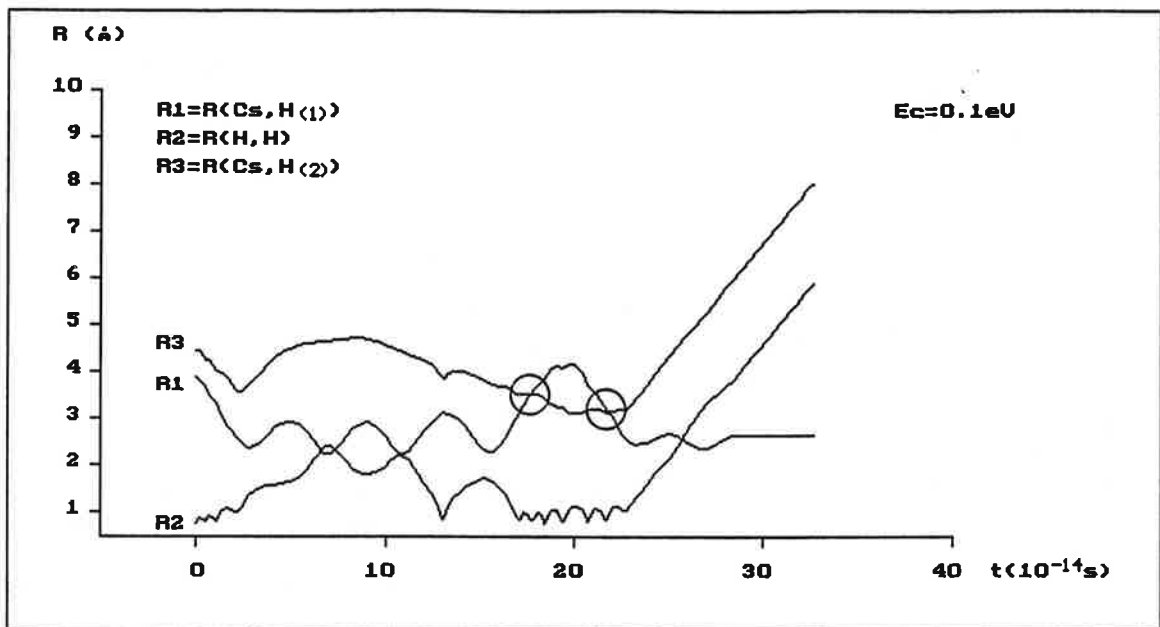


fig.10 : Exemple de trajectoire indirecte avec migrations de charge (repérées par un cercle).

à celle de la molécule CsH multipliée par $\sqrt{2}$ pour une même énergie de rotation, dont nous avons considéré une valeur moyenne égale à la moitié de l'énergie maximale autorisée.

Les figures 8,9 et 10 montrent l'évolution des distances internucléaires au cours du temps pour trois types de trajectoires : directe (on dit aussi "osculatrice"), indirecte sans migration de charge et indirecte avec migrations de charge (caractérisées sur la figure 10 par le croisement des coordonnées R_1 et R_3). Selon la définition de J.C. Polanyi, dans une collision directe la distance entre l'atome et la molécule produits croît de façon monotone avec le temps dès qu'elle a commencé à augmenter. Si le caractère "direct" d'une collision semble sur ces figures directement relié à la durée de vie du complexe de collision (environ égale à $5 \cdot 10^{-14}$ s pour la collision directe, supérieure à 10^{-13} s dans les deux autres cas), l'examen d'un grand nombre de trajectoires montre toutefois que ce critère est souvent mis en défaut. Il s'est avéré par contre que l'exemple de la figure 9 (trajectoire indirecte sans migration de charge) demeure un cas d'exception, et que la corrélation entre le caractère direct et l'absence de migration de charge est plus marquée que celle faisant intervenir le temps de collision; nous avons par conséquent comptabilisé le nombre de trajectoires ne subissant aucune migration de charge pour estimer le nombre de collisions de type direct dont le nombre relatif par rapport à l'ensemble des collisions réactives est représenté dans le tableau II en fonction de l'énergie de collision. On remarque dans ce tableau que le nombre de trajectoires directes augmente notablement avec l'énergie de collision; ceci n'est guère surprenant, car si ce nombre n'est pas toujours directement lié à la durée de vie du complexe de collision comme nous l'avons vu, il est cependant certain que la réduction du temps moyen d'interaction, qui décroît lorsque la vitesse relative des réactants augmente, favorise les trajectoires directes.

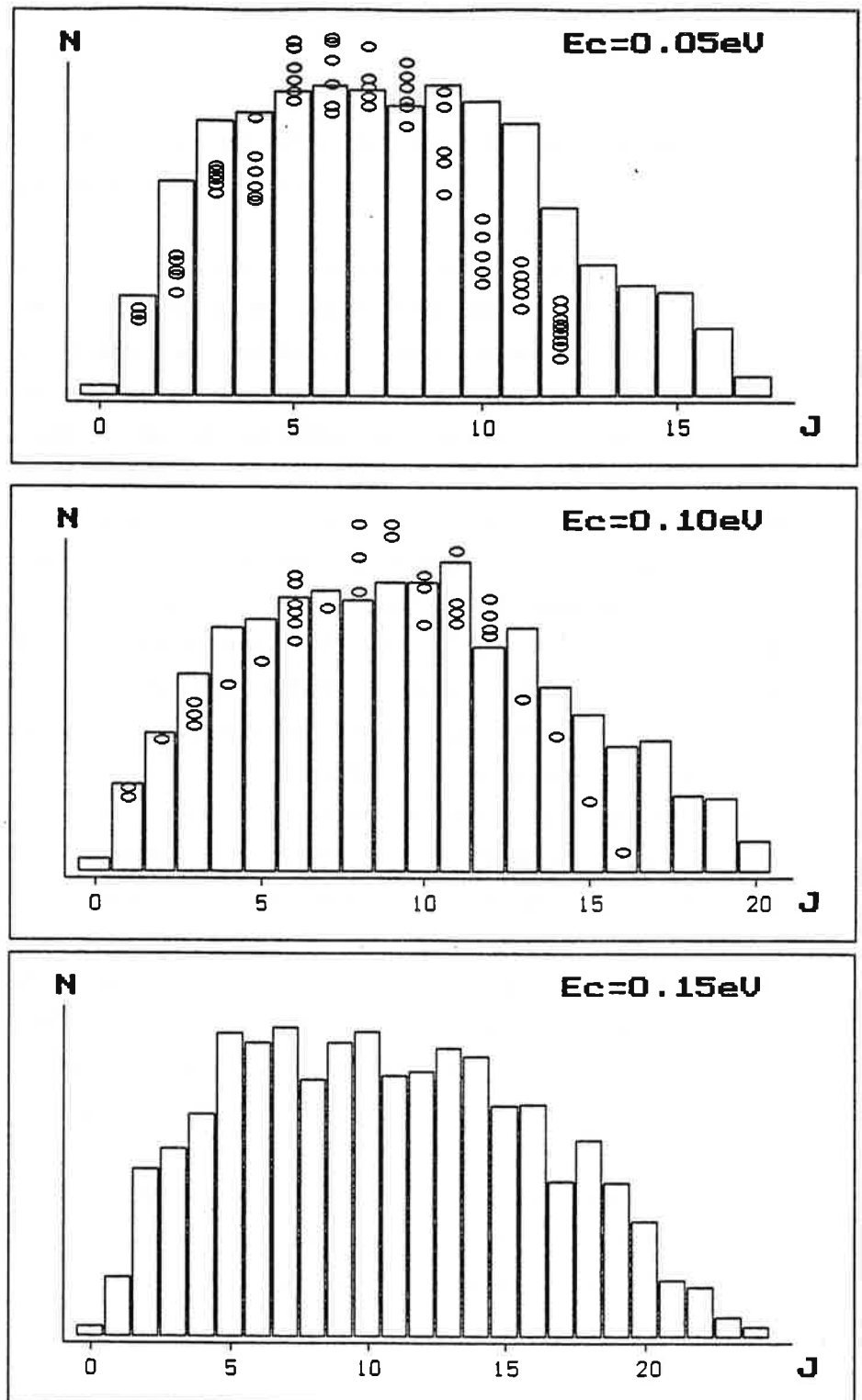


fig.11 : Distributions rotationnelles aux trois énergies de collision. J désigne le nombre quantique de rotation de CSH. Les cercles représentent les résultats expérimentaux.

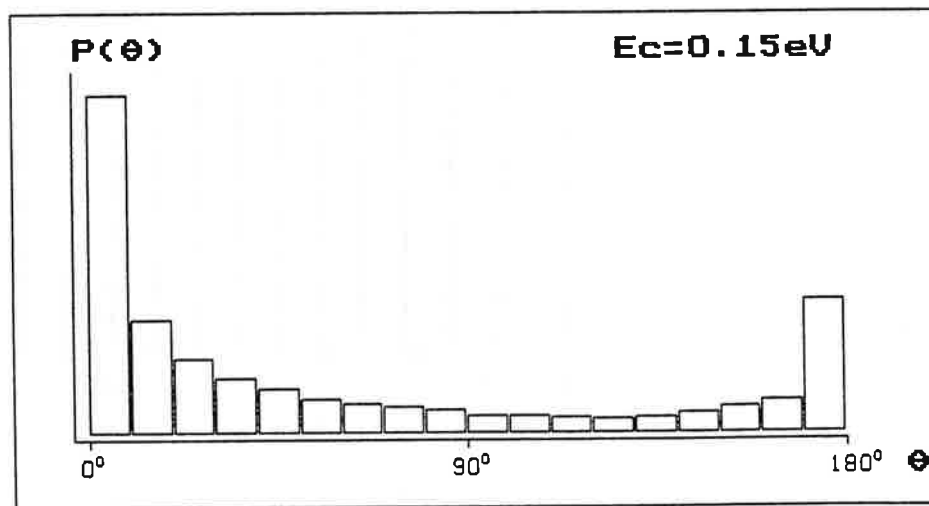
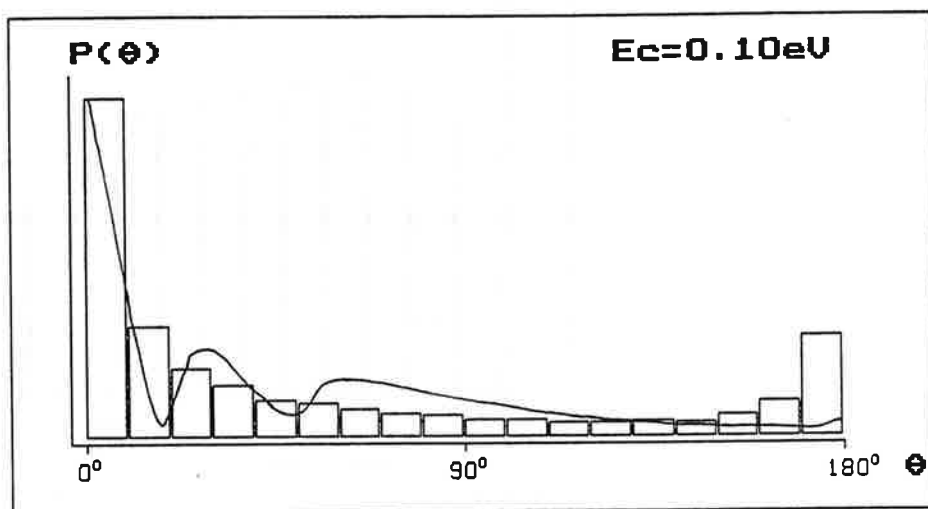
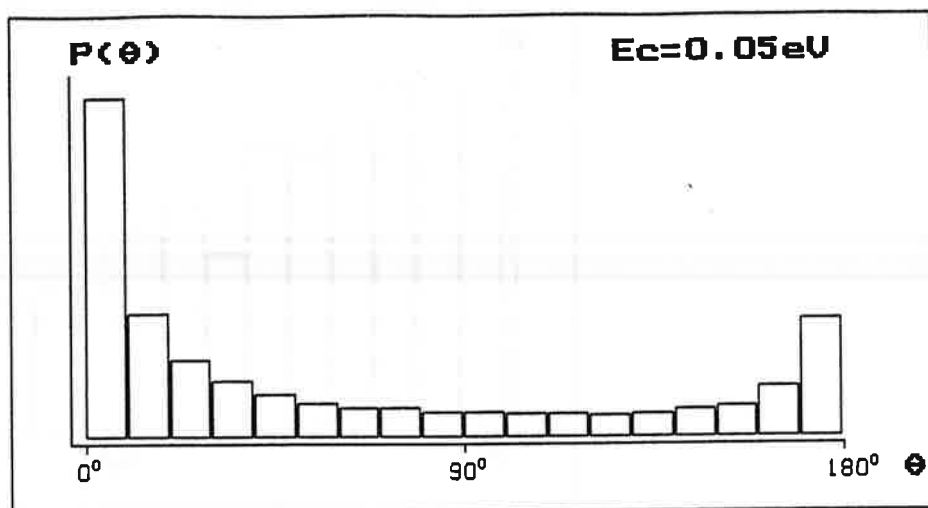


fig.12 : Sections efficaces différentielles totales aux trois énergies de collision. Le résultat des calculs quantiques [15] est représenté en traits continus.

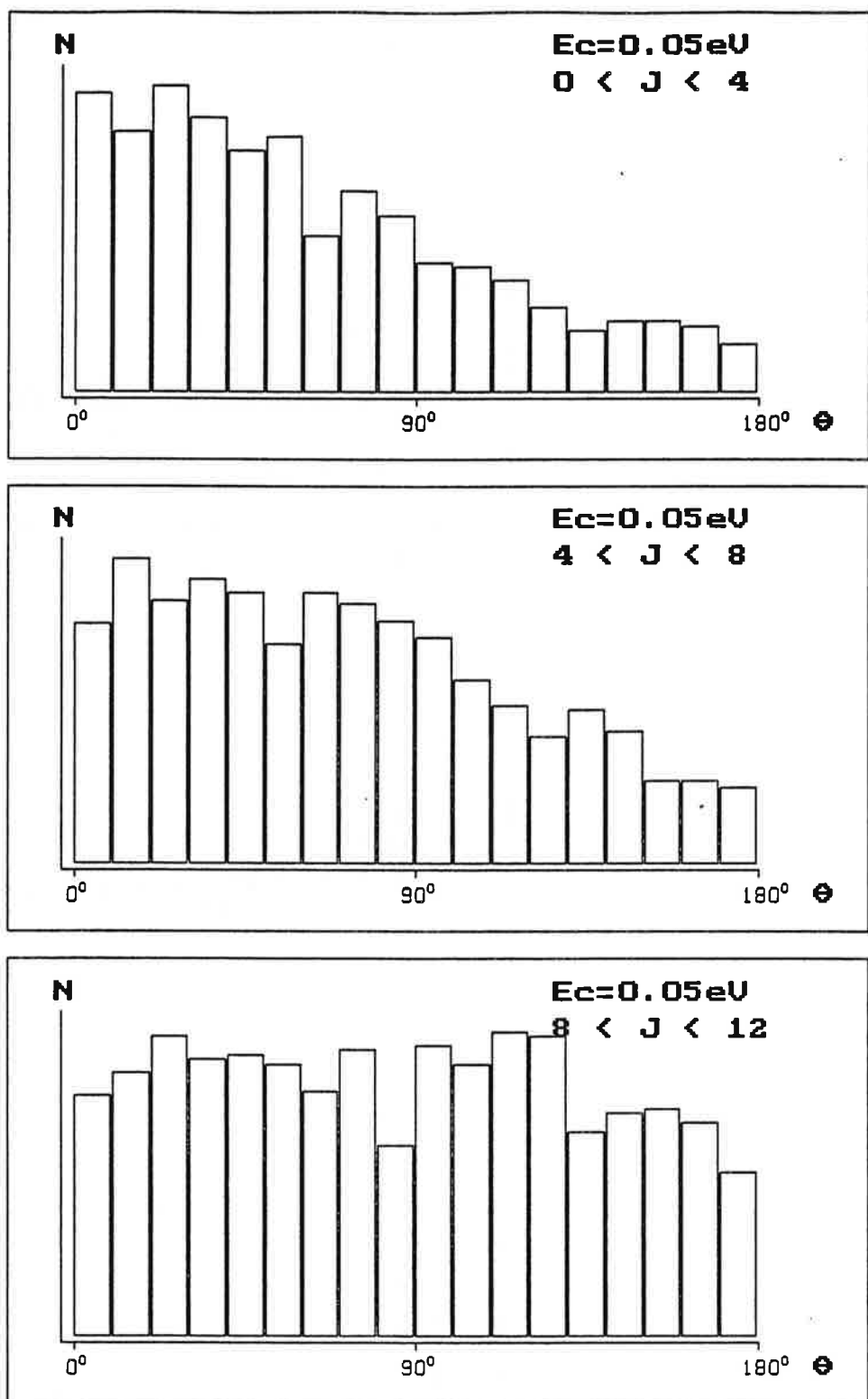


fig.13 : Distributions angulaires pour $E_c = 0.05 \text{ eV}$ en fonction du moment cinétique J de CsH. Rappelons que N est proportionnel à $\frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta$.

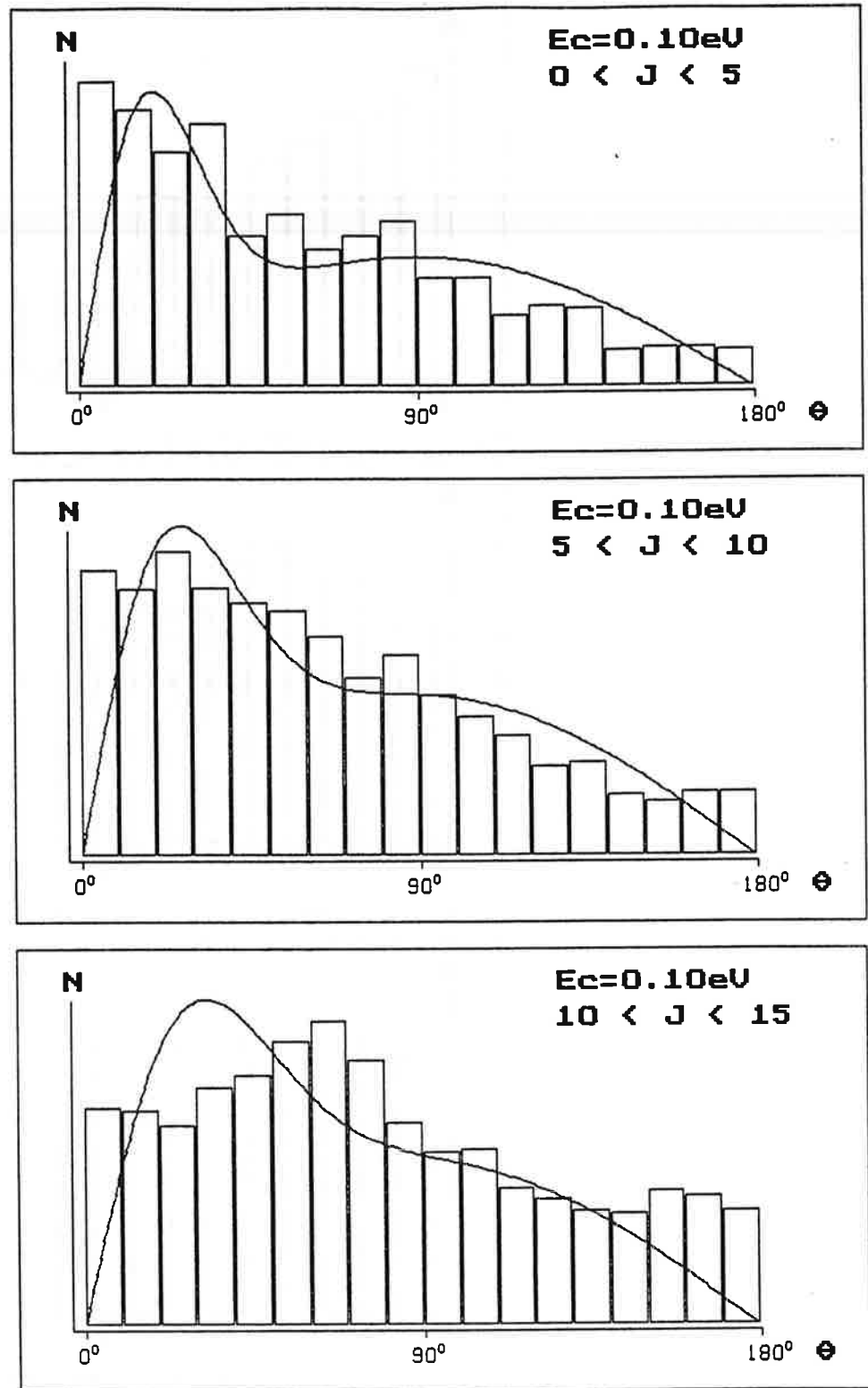


fig.14 : Distributions angulaires pour $E_c = 0.10 \text{ eV}$ en fonction du moment cinétique J de CsH. Les courbes en traits pleins représentent les résultats expérimentaux.

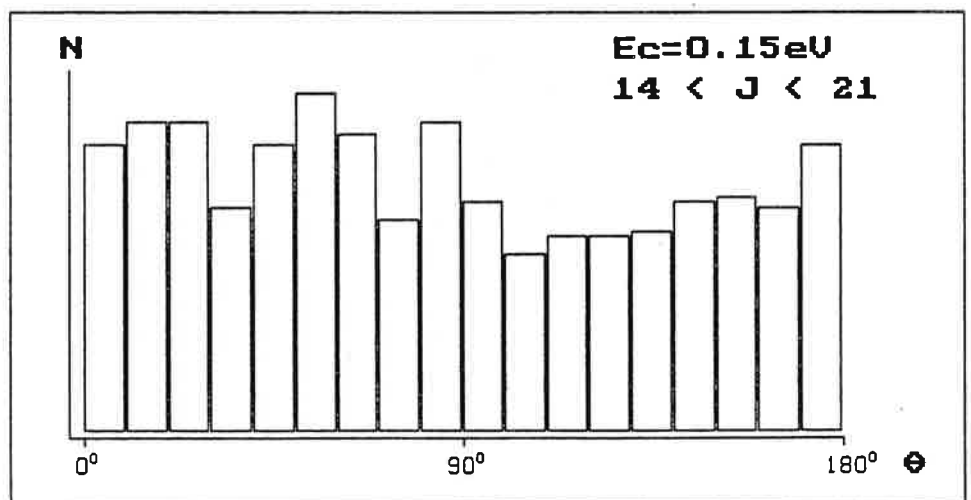
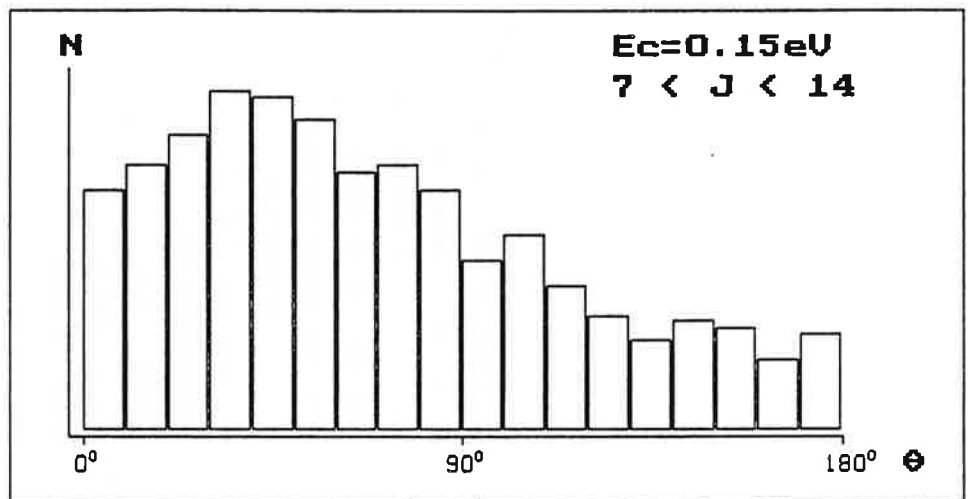
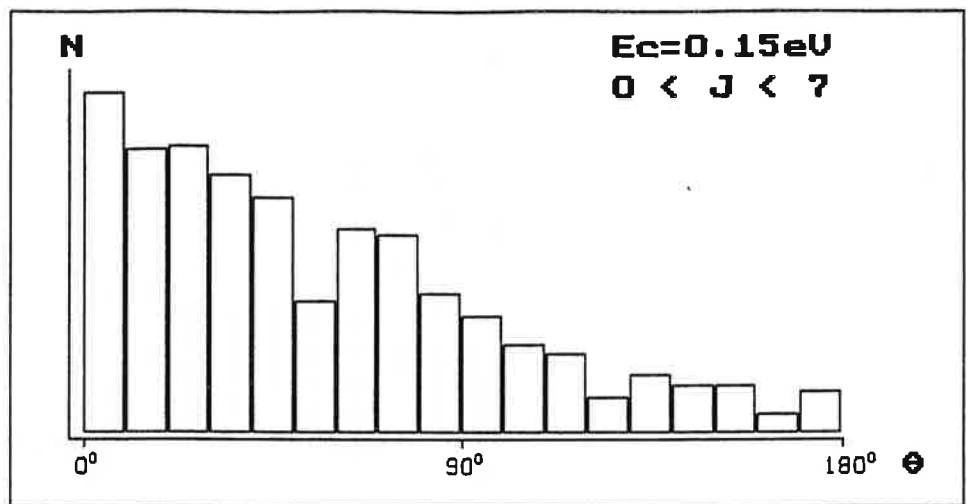


fig.15 : Distributions angulaires pour $E_c = 0.15 \text{ eV}$ en fonction du moment cinétique J de CsH.

<i>énergie de collision (eV)</i>	<i>% de trajectoires directes</i>
0.05	30 %
0.10	45 %
0.15	60 %

tableau II : *pourcentage de collisions directes en fonction de E_c*

Ce premier résultat concernant le temps de collision est confirmé par l'expérience : d'une part, la forte anisotropie de la distribution angulaire des produits de réaction observée, d'autre part la distribution rotationnelle non statistique (voir le chapitre "résultats expérimentaux") révèlent l'absence de complexe intermédiaire de longue durée de vie.

Nous allons examiner plus en détail les caractéristiques de ces distributions :

Distributions rotationnelles. (figure 11)

Dans notre calcul, l'énergie E disponible pour la rotation du produit CsH est, comme nous l'avons vu, supérieure de $\varepsilon_{\text{OCsH}} (\approx 0.05 \text{ eV})$ à sa valeur expérimentale E_{exp} (voir figure 3), ce qui se traduit dans les histogrammes par la contributions de valeurs interdites de J'' (J''_{max} , valeur maximale quantiquement autorisée, est respectivement égal à 13,17 et 21 pour les énergies de collision de 0.05, 0.10 et 0.15 eV). Malgré ces conditions défavorables, notamment aux petites énergies de collision, les distributions obtenues sont assez comparables à l'expérience jusqu'à une valeur de J'' proche de J''_{max} et le désaccord s'amenuise lorsque l'énergie de collision augmente, donc lorsque le rapport $\frac{E}{E_{\text{exp}}}$ se rapproche de 1; ce désaccord, peu important, semble donc être imputable à la différence entre les énergies disponibles dans le calcul et dans l'expérience et non au potentiel utilisé.

Les plus fortes sections efficaces correspondent à des nombres quantiques de rotation J'' proches de la moitié de sa valeur maximale, les distributions

étant par ailleurs relativement symétriques autour ce maximum; On retrouve ici les caractéristiques d'une autre réaction de harponnage, $K+Br_2 \rightarrow KBr+Br$ [23], qui s'avère par de nombreux cotés très similaire à la nôtre (voir le paragraphe sur les distributions angulaires). Notons également que la forme des distributions rotationnelles varie peu avec l'énergie de collision; par conséquent, la fraction de l'énergie disponible convertie en rotation du produit moléculaire est pratiquement constante, de l'ordre de 25 % .

Distributions angulaires. (figures 12-15)

Les sections efficaces différentielles $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$ non résolues en nombre quantique de rotation J'' du produit CsH sont représentées sur la figure 12 en fonction de l'énergie de collision. Pour $E_c = 0.1eV$, La courbe continue superposée à l'histogramme correspond à la section efficace différentielle donnée par les calculs quantiques [15] à partir des surfaces *ab initio* à une dimension [11].

L'aspect le plus marquant de ces distributions est la présence d'une forte contribution "vers l'avant" (rappelons que "vers l'avant" désigne le sens de la vitesse initiale de l'atome de césium dans le repère du centre de masse et correspond aux petits angles de déviation sur les les figures), ainsi qu'une contribution moins importante vers l'arrière. Ce pic de diffusion vers l'avant et la faible variation de sa largeur avec l'énergie de collision sont en accord avec les résultats expérimentaux, la composante éventuelle vers l'arrière étant trop fine et trop peu intense pour être observée. La prépondérance de la diffusion des produits de réaction aux petits angles ainsi que le pic de diffusion arrière non négligeable (d'une intensité de l'ordre de 20% de celle du pic de diffusion aux petits angles) sont communs à toutes les réactions de harponnage aux énergies thermiques [17-23] et, dans le cas de la réaction $K+Br_2$, la faible variation de la largeur du pic de diffusion vers l'avant avec l'énergie de collision a été également observé [23].

Si notre technique expérimentale n'offre pas la résolution angulaire qui aurait permis de confirmer, ou d'infirmer, le pic de diffusion arrière, elle nous permet en revanche, contrairement aux expériences citées plus haut, de mesurer la section efficace différentielle de réaction indépendamment pour

chaque nombre quantique de rotation du produit CsH. Afin d'affiner la comparaison avec l'expérience tout en conservant un ensemble de trajectoires statistiquement satisfaisant, les distributions angulaires correspondant aux petites, moyennes et grandes valeurs du moment cinétique J'' de CsH sont représentées séparément sur les figures 13,14 et 15. La quantité $\partial N/\partial \Theta$, qui est le nombre de trajectoires conduisant à une diffusion entre Θ et $\Theta+d\Theta$, est proportionnelle à $P(\Theta_D)\sin\Theta_D$; cette représentation évite la division par $\sin\Theta_D$ qui peut conduire, du fait du nombre limité de trajectoires (≈ 1200) à des fluctuations statistiques importantes et irréalistes. Les courbes en traits pleins superposées aux histogrammes à $E_c=0.10$ eV sont les valeurs moyennes de $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \sin\Theta_D$ à l'intérieur de la subdivision du moment cinétique considérée déduites de l'analyse Doppler des spectres de fluorescence.

Les calculs rendent bien compte de la tendance du pic de diffusion vers l'avant à s'élargir quand on passe des petites aux grandes valeurs de J'' , avec un accord quantitatif avec l'expérience satisfaisant pour les petits et moyens moments cinétiques, la largeur à mi-hauteur de ce pic passant alors approximativement de 30° à 40° . La distribution concernant les grandes valeurs de J'' présente par un décalage du pic de diffusion vers les grands angles qui n'a pas été observé. Notons cependant deux points, le premier lié au calcul et le second à l'expérience, qui doivent pondérer ce désaccord :

- i) expérimentalement, les grandes valeurs de J'' sont proches du seuil énergétique de réaction, ce qui n'est pas vrai dans le calcul : on peut donc s'attendre, comme dans le cas des distributions rotationnelles, à un moins bon accord calcul-expérience pour les grands moments cinétiques de CsH.
- ii) d'une part, la section efficace de réaction est très faible pour les grands nombres quantiques de rotation de CsH, proches du seuil énergétique de réaction; d'autre part le peu d'énergie cinétique disponible pour les produits rend la largeur spectrale des profils de fluorescence comparable à la résolution spectrale; la difficulté d'analyse de la forme de ce profil se traduit par une plus grande incertitude dans la détermination des sections efficaces différentielles.

En résumé, les distributions rotationnelles et angulaires calculées s'avèrent d'une façon générale comparables aux distributions expérimentales sur un plan quantitatif, un seul désaccord important, inhérent à la correspondance classique-quantique et à des conditions expérimentales défavorables, se manifestant en ce qui concerne la section efficace

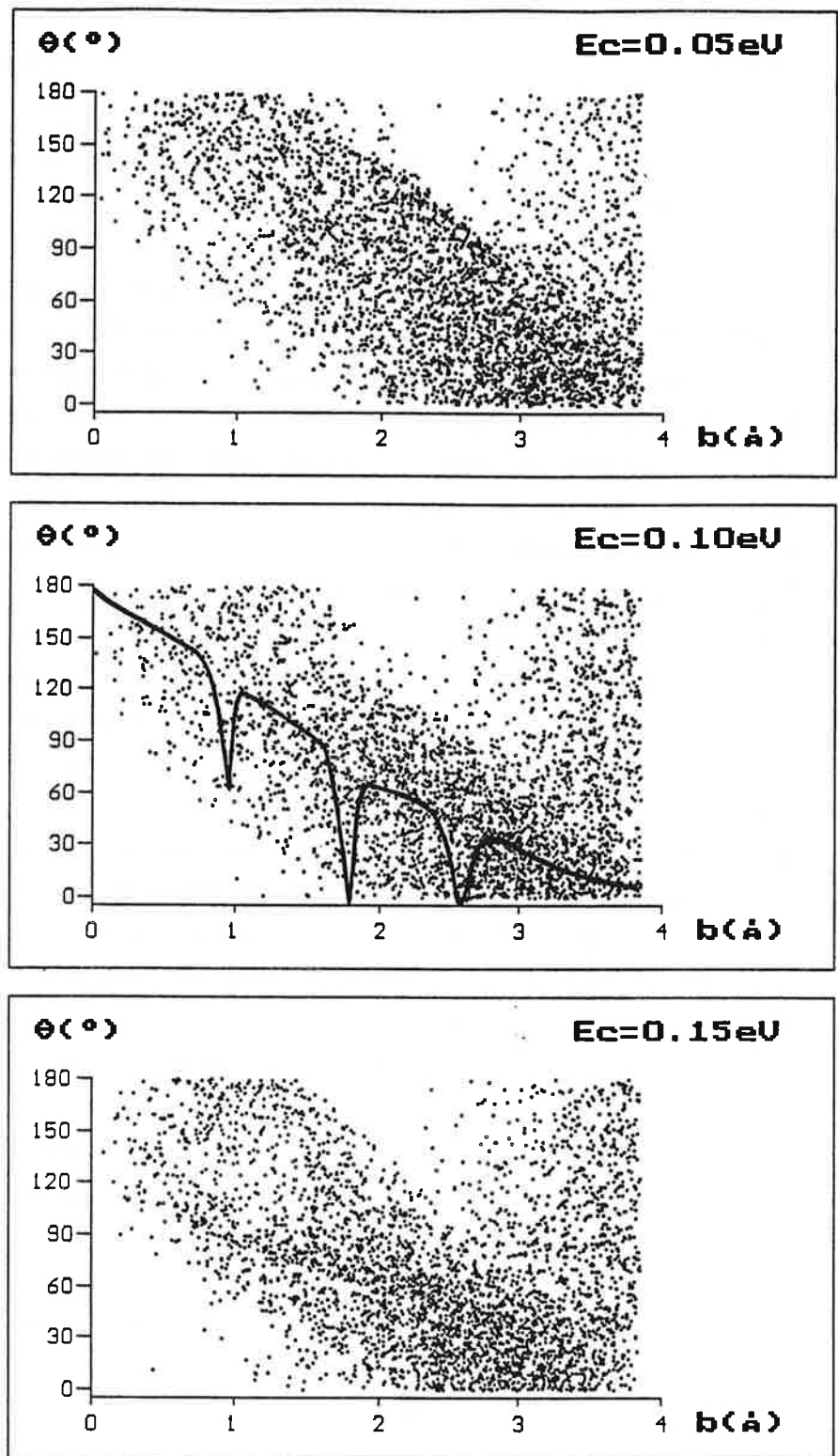


fig.16 : Corrélation entre le paramètre d'impact et l'angle de déflexion aux trois énergies. La courbe pleine à 0.10 eV est le résultat des calculs quantiques de la référence [15].

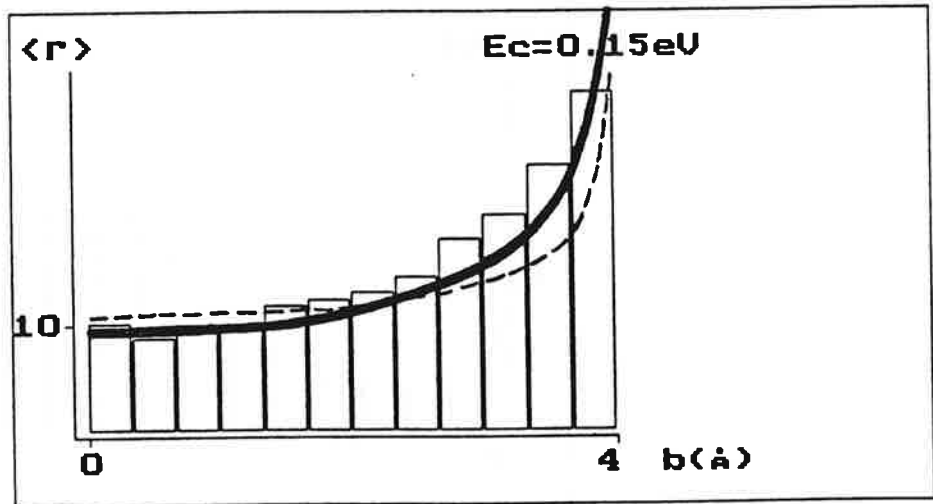
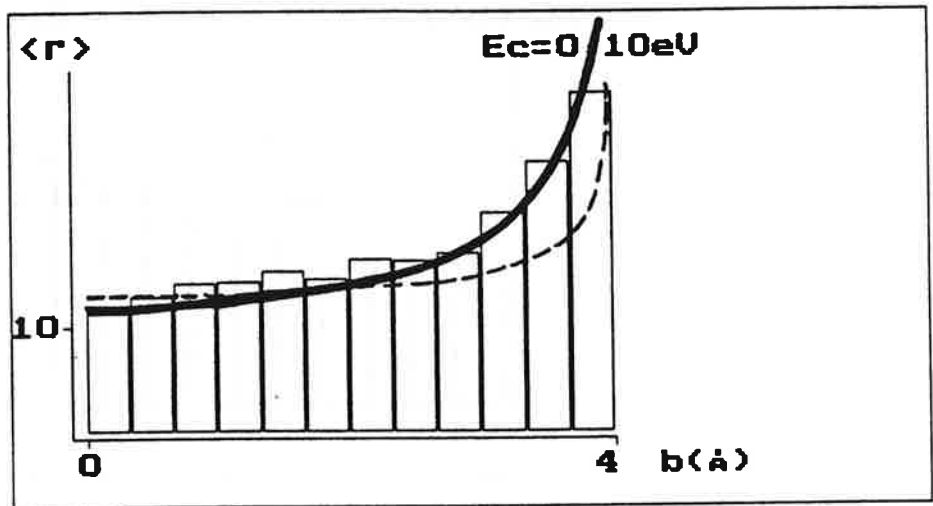
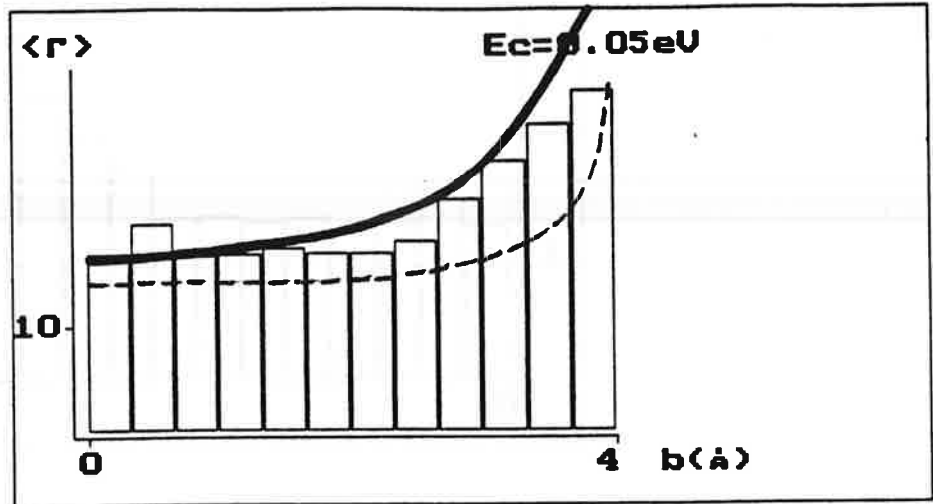


fig.17 : Temps moyen de collision Γ (en 10^{-14} s) en fonction du paramètre d'impact b . Les courbes en traits pleins sont calculées à partir de la formule [26] et celles en pointillé à partir de la formule [27].

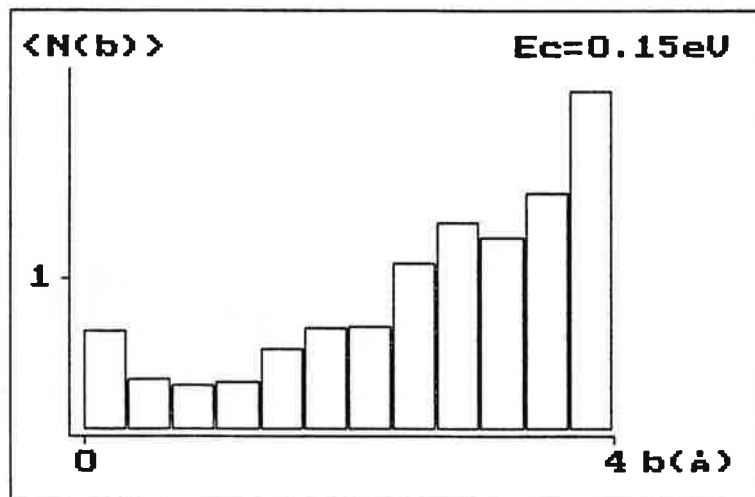
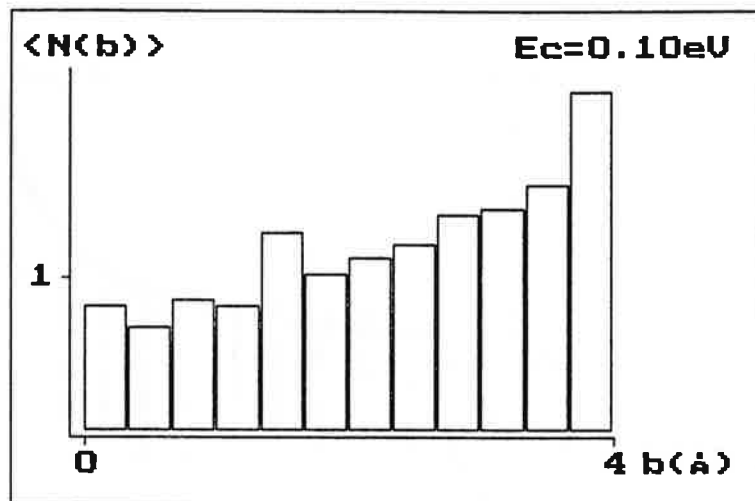
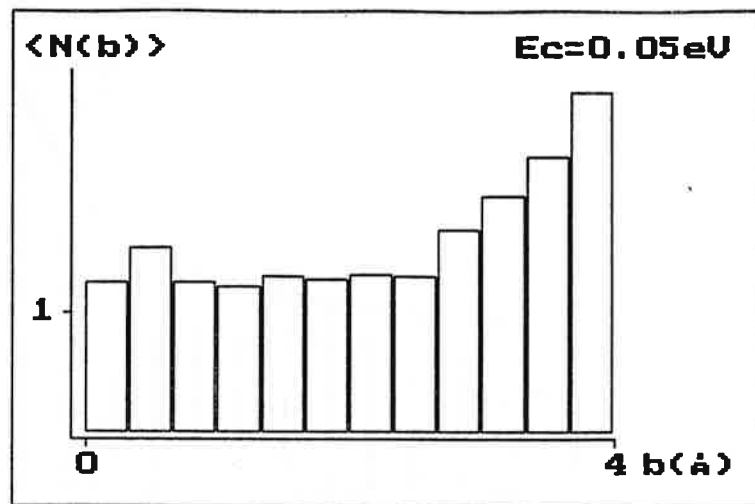


fig.18 : Variation du nombre moyen de migrations de charge avec le paramètre d'impact b .

différentielle pour les grands nombres quantiques de rotation du produit CsH.

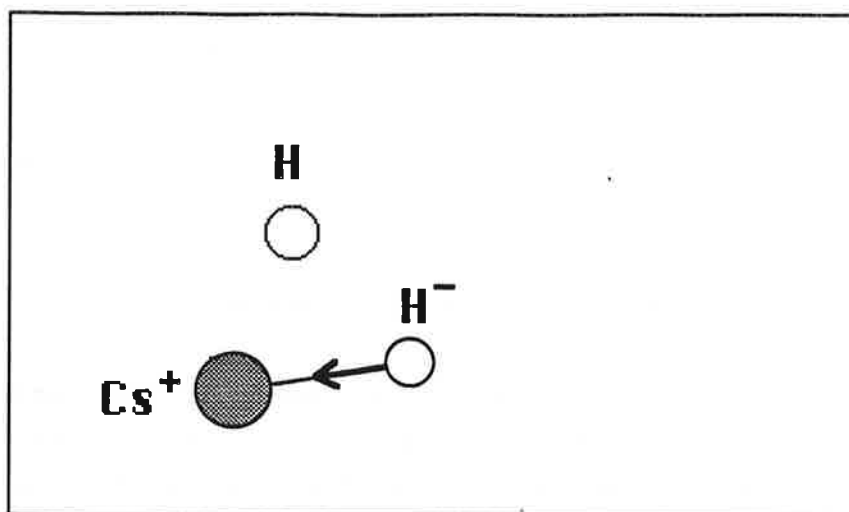
B) Les mécanismes de la réaction.

Nous abordons ici l'un des aspects les plus intéressants de la méthode des trajectoires classiques : d'une part, la notion même de trajectoire permet de faire le lien entre un état final donné et l'état initial qui y a conduit et autorise ainsi l'étude statistique des corrélations éventuelles entre les différents paramètres décrivant les réactants et les produits; d'autre part, la visualisation de ces trajectoires permet de dégager de façon intuitive certaines caractéristiques fondamentales de la réaction susceptibles d'être modélisées et vérifiées de façon plus rigoureuse par la suite.

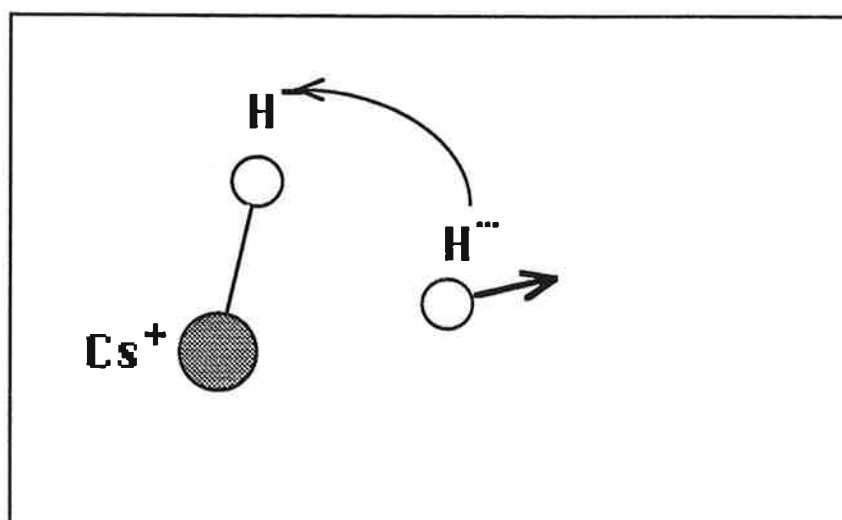
Les corrélations entre les différents paramètres collisionnels sont présentées dans un tableau de valeurs et sous forme graphique en appendice (ces figures seront dans la suite référencées par le préfixe "A"). L'influence prépondérante du paramètre d'impact sur l'état des produits et du complexe de collision a été mise en évidence :

- L'angle de déflexion Θ_D dépend nettement du paramètre d'impact b ; les fonctions de déflexions $\Theta_D(b)$ (figure 16) sont identiques aux trois énergies de collision et présentent la même variation quasiment linéaire jusqu'à une valeur de b égale à 2.8 Å environ, l'angle de déflexion se distribuant ensuite de façon quasiment isotrope comme on peut le voir sur les figures A5.
- La durée de vie du complexe de collision Γ et le nombre de migrations de charge n , proportionnels entre eux (figure A7), dépendent également de façon claire de b (figures 17 et 18). Un modèle simple a pu rendre compte de manière très satisfaisante de la variation de Γ (et par conséquent du nombre de migrations de charge) avec le paramètre d'impact et l'énergie de collision. Ce modèle permet d'expliquer pourquoi la distribution angulaire devient isotrope aux grands paramètres d'impact.
- L'énergie relative de translation a tendance à croître et l'énergie de vibration du produit CsH à décroître lorsque b augmente. Ceci semble être dû à la contribution des collisions directes dans lesquelles l'énergie de vibration du produit moléculaire est plus faible aux grands paramètres d'impact à cause d'une impulsion initiale moindre suivant l'axe Cs-H, le phénomène s'inversant aux petits paramètres d'impact; on peut remarquer que ces corrélations sont de

a)



b)



c)

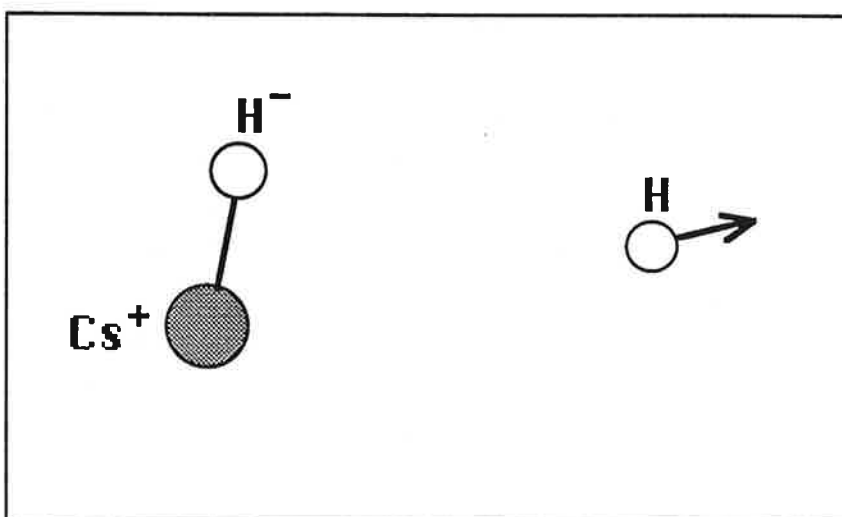


fig.19 : Les migrations de charge "absorbent" la vibration. (d'après [2])

plus en plus marquées quand l'énergie de collision passe de 0.05 à 0.15 eV (voir le tableau A de l'appendice), ce qui n'est guère surprenant puisque le nombre de collisions directes augmente avec E_c .

L'état final de réaction semble moins corrélé aux autres paramètres initiaux, notamment à l'angle entre l'axe internucléaire H-H et la direction de la vitesse relative des réactants; ce dernier point peut s'expliquer en partie par l'absence de géométrie d'approche privilégiée, due à la grande similitude des potentiels en géométries colinéaire et perpendiculaire.

Nous étudierons tout d'abord le rôle des migrations de charges, dont J.C Polanyi a le premier montré l'influence prépondérante sur les mécanismes de réaction [2], puis nous examinerons le modèle analytique décrivant la variation de la durée de vie du complexe de collision avec le paramètre d'impact et les conséquences sur les distributions des produits qu'on peut en déduire.

1°) Le rôle des migrations de charge.

Deux caractéristiques des produits essentiellement sont influencées par le phénomène de migrations de charge :

i) - Le premier effet, schématisé sur la figure 19, est que *L'énergie vibrationnelle du produit moléculaire* est abaissée par les migrations de charge. Un raisonnement intuitif permet de comprendre l'origine de cet effet : quand l'énergie de vibration est importante suivant l'axe entre l'atome de césium et l'atome d'hydrogène qui porte la charge négative (figure 19 a), lors de la phase de détente ce dernier tend à s'éloigner du césium à une distance supérieure à l'autre distance Cs-H : la charge négative migre alors vers l'atome d'hydrogène neutre (figure 19 b), plus faiblement lié et dont le mouvement de vibration par rapport à l'atome de césium est moins important en général; l'atome initialement lié au césium peut alors se détacher avec une vitesse élevée, correspondant approximativement celle qu'il possédait à l'instant de la neutralisation (figure 19 c). Ce processus se traduit par une faible excitation vibrationnelle de la molécule formée et une énergie relative de translation des produits importante [2]. Le phénomène de migration de charge peut se répéter si l'atome neutralisé n'a pas suffisamment d'énergie pour se libérer. La figure 20 illustre ce comportement en montrant que

l'énergie de vibration interne du produit décroît quand le nombre de migrations de charge augmente. On peut remarquer que cette énergie est voisine de 40-45 meV pour la majorité des trajectoires, valeur peu éloignée du demi quantum de vibration de CsH, égal à 53 meV. D'une façon générale, les migrations de charge ont pour effet d'atténuer les corrélations pouvant exister entre les différents paramètres de la collision, et sont par là responsables d'une *perte d'information* du système.

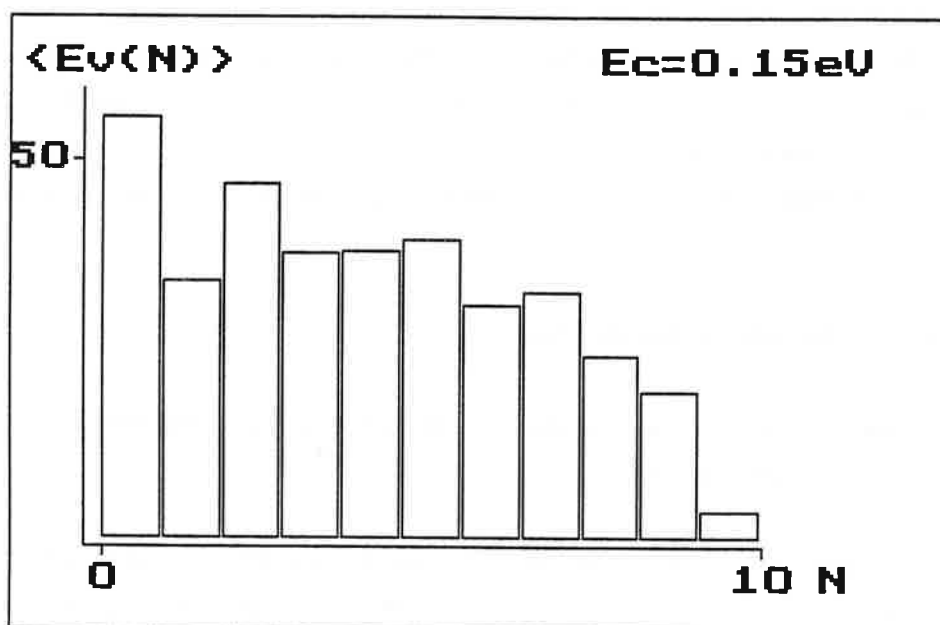


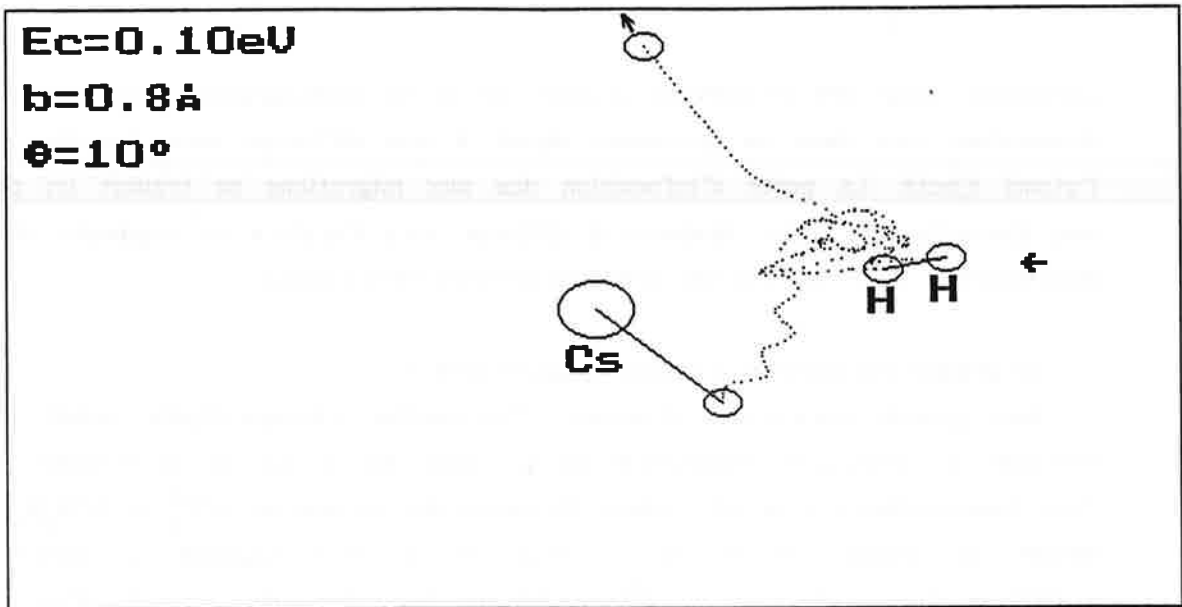
figure 20 : Energie moyenne de vibration (en meV) en fonction du nombre N de migrations de charge.

ii) - Les migrations de charges influencent également *La distribution angulaire des produits*, d'une manière plus complexe; le rôle des migrations est en effet différent aux petits et grands paramètres d'impact. examinons successivement ces deux cas de figure :

a) *petits paramètres d'impact (figure 21 a)*

La vibration initiale de la liaison Cs^+H^- est d'autant plus importante que la vitesse relative suivant cette coordonnée est grande: c'est aux petits paramètres d'impact que cette vitesse est la plus importante et les migrations de charge sont donc favorisées dans ce cas par le mécanisme cité plus haut, en

a)



b)

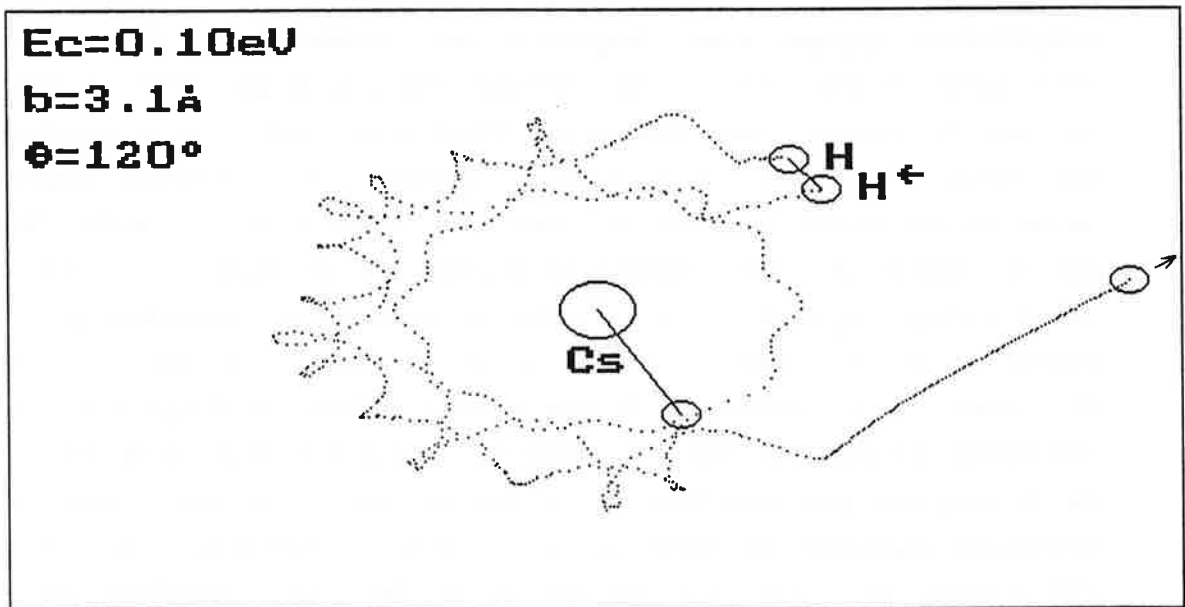


fig.21 : Trajectoires migratoires à petits (a) et grand (b) paramètres d'impact (voir texte).

particulier pour des géométries proches de la configuration colinéaire qui donneraient lieu dans un processus direct à une diffusion vers l'arrière de l'atome éjecté. La perte d'information due aux migrations se traduit ici par une diminution de cette tendance à diffuser vers l'arrière et augmente donc indirectement la proportion des produits diffusés vers l'avant .

b) grands paramètres d'impact (figure 21 b)

Aux grands paramètres d'impact, l'interaction charges-dipôle induit qui introduit la principale dissymétrie du potentiel vis à vis de la rotation de l'axe internucléaire H-H est réduite (à cause des termes en $1/R_3^4$ et $1/(R_2 R_3)^2$) durant la phase initiale de la collision, pendant laquelle la barrière centrifuge (proportionnelle à b^2) maintient les réactants éloignés l'un de l'autre, et l'axe internucléaire H-H peut alors tourner assez librement. Le comportement typique d'une trajectoire non directe (celles-ci conduisent généralement à des collisions non réactives aux grands paramètres d'impact) est alors le suivant : Les deux atomes d'hydrogène, dont l'axe internucléaire est affecté d'un mouvement d'oscillation angulaire (ou de rotation complète) autour de leur centre de masse, se rapprochent lentement de l'atome de césium puis le système se dissocie lorsque la distance R (voir figure 2) atteint une valeur critique $R_c \approx 2.8 \text{ \AA}$. L'existence de ce scénario est confirmée par les figures 17 et 18 : d'une part (fig.18), les oscillations angulaires de l'axe H-H induisent une augmentation du nombre de migrations de charge aux grands paramètres d'impact qui sont ici concernés; d'autre part (fig.17), la durée de vie du complexe plus importante aux grands paramètres d'impact, associée aux nombreuses migrations de charge qui en résultent, se traduit par une perte de l'information des paramètres initiaux et la distribution angulaire qui en résulte est très diffuse, quasiment isotrope : au-delà d'une certaine valeur de b , la corrélation entre l'angle de déflexion et le paramètre d'impact disparaît (figures 16, A4 et A5).

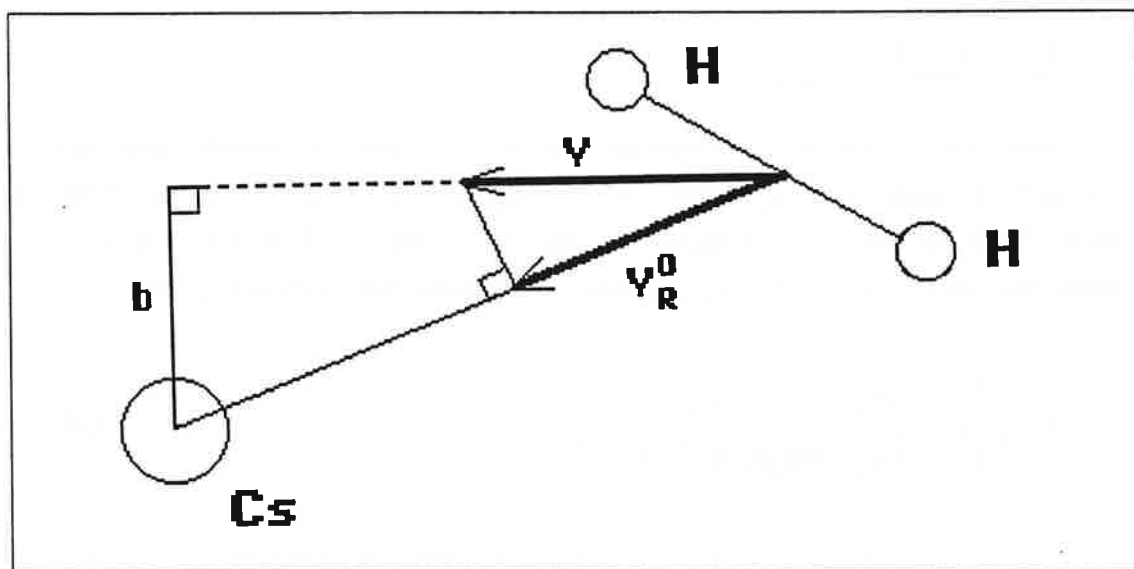
2°) La durée de vie du complexe de collision.

Nous n'avons trouvé aucune explication réellement satisfaisante qui rende compte du rôle prépondérant de la distance R pour la dissociation, mais l'observation de nombreuses trajectoires a systématiquement mis en évidence une valeur critique R_c de ce paramètre, à l'exclusion de tout autre (aucune corrélation n'apparaît entre les valeurs de R_1, R_2, R_3, θ et l'instant précédant

la dissociation), à partir de laquelle le complexe se dissocie invariablement. C'est à partir de cette notion d'"état de transition" [10] qu'ont été calculées les courbes théoriques de la figure 17. Elles sont basées sur une idée extrêmement simple : sachant que la coordonnée R doit atteindre une certaine valeur R_c avant la dissociation, on peut considérer que plus la vitesse relative initiale selon cette coordonnée, V_R^0 , sera élevée, plus le temps nécessaire pour atteindre l'état de transition sera court. Etant donné que la pente du potentiel varie peu suivant cette coordonnée dans la phase initiale de la collision, nous avons admis comme hypothèse que ce temps Γ était grossièrement inversement proportionnel à V_R^0 , projection de la vitesse relative initiale des réactants V sur l'axe de la coordonnée R , qui est donnée par :

$$V_R^0 = V \sqrt{1 - (b/b_{\max})^2}$$

b_{\max} : distance de harponnage.



définition de la variable V_R^0

Si Γ est proportionnel à $1/V_R^0$, on en déduit :

$$\Gamma(E_c, b) = K \{ [2E_c/\mu_1] [1 - (b/b_{\max})^2] \}^{-1/2} \quad (26)$$

où K est une constante de proportionnalité, indépendante de l'énergie de collision.

Cette fonction $\Gamma(E_c, b)$ est représentée en traits continus sur les figures 17 a, b, c. Ce modèle pourtant simpliste rend étonnamment bien compte de la variation de Γ à la fois avec b et avec l'énergie de collision (insistons sur le fait que l'ensemble des trois courbes ne doit être normalisé qu'à une seule énergie). Nous avons effectué un calcul un peu plus élaboré dans lequel Γ' est le temps requis pour que la coordonnée R atteigne la valeur R_c par le chemin d'énergie minimum (de notre potentiel modèle) :

Si ce chemin d'énergie minimum est décrit par le potentiel $V_{\min}(R)$, désignons par $V_{\min}^{\text{eff}}(R)$ le potentiel effectif qui inclut le terme centrifuge $\frac{L^2}{2\mu_1 R^2}$:

$$V_{\min}^{\text{eff}} = V_{\min}(R) + \frac{L^2}{2\mu_1 R^2}$$

Pour une valeur E de l'énergie totale, le temps Γ' requis pour que la variable R passe de sa valeur initiale $R_0 = 4.0 \text{ \AA}$ à la valeur $R_c = 2.8 \text{ \AA}$ est directement déduit de l'équation du mouvement radial d'un système de deux particules de masse réduite $\mu_{\text{Cs, H}_2}$ liées par un potentiel central $V_{\min}(R)$:

$$\Gamma' = \int_0^{\Gamma} d\Gamma'' = \int_{R_0}^{R_1} \frac{dR}{\{2/\mu_1 [E - V_{\min}^{\text{eff}}(R)]\}^{1/2}} \quad (27)$$

Les courbes obtenues grâce à la formule (27) (en pointillé sur les figures 17 a, b et c) présentent les mêmes tendances que celles données par le modèle précédent (équation (26)), mais sont en moins bon accord avec les résultats des trajectoires : le sens des variations de Γ' avec E_c et b est en effet respecté, mais insuffisamment marquées; il est probable que les migrations de charge, dont le nombre augmente avec le temps de collision, tendent à allonger encore ce temps et à accentuer ainsi ses variations en fonction des paramètres

auxquels il est lié. Les migrations de charge ont tendance, comme nous l'avons vu, à répartir l'énergie interne du système triatomique entre les différents modes de vibration, retardant ainsi l'instant de la dissociation qui correspond à la concentration de cette énergie sur un mode particulier; l'énergie de vibration de ce mode dissociatif doit être au moins égale à celle de la barrière centrifuge : cet effet se ressent donc plus particulièrement aux grands paramètres d'impact.

Le modèle simple présenté permet en outre d'infirmier intuitivement une hypothèse qualitative que l'on est parfois tenté de faire à propos des collisions réactives sans complexe intermédiaire : l'association, par analogie avec les collisions élastiques des petites déflexions aux grands paramètres d'impact et la diffusion globalement "vers l'avant" qui en résulte en raison de la forte pondération de ceux-ci.

L'association longue durée de vie du complexe - nombreuses migrations de charge pourrait expliquer également en partie le fait que la section efficace des réactions conduisant à de grands moments cinétiques du produit C_2H est défavorisée dans notre calcul par rapport aux résultats donnés par un modèle d'interaction directe du type "spectator stripping" dans lequel ces grands moments cinétiques sont associés aux grandes valeurs du paramètre d'impact. Godfrey et Karplus obtiennent la même tendance dans le cas de la réaction de harponnage $\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$, le maximum de leur distribution rotationnelle se déplaçant vers les petits J quand on passe d'un modèle d'interaction directe à un calcul de trajectoires utilisant un potentiel plus réaliste [3].

Nous avons montré ici que l'influence des migrations de charge se manifeste, de façon plus ou moins marquée, dans tous les résultats obtenus : sections efficaces différentielles, distributions rotationnelles et durée de vie du complexe de collision. Il est certain que la prise en compte de cette possibilité de transfert de charge contribue au bon accord des distributions calculées avec les résultats expérimentaux.

C) Distribution de l'énergie des produits.

Le tableau III montre la répartition de l'énergie des produits entre la translation relative $\langle E_T \rangle$ d'une part, la vibration $\langle E_V \rangle$ et la rotation $\langle E_R \rangle$ du produit moléculaire d'autre part. E_c est l'énergie disponible, incluant

l'énergie de vibration de CsH.

E_c (eV)	$\langle E_v \rangle / E_c$	$\langle E_T \rangle / E_c$	$\langle E_R \rangle / E_c$
0.05	0.39 (0.54)	0.37 (0.32)	0.24 (0.14)
0.10	0.35 (0.37)	0.40 (0.44)	0.25 (0.19)
0.15	0.32	0.44	0.24

tableau III : répartition de l'énergie des produits.
les valeurs expérimentales sont indiquées entre parenthèses.

l'accord avec les valeurs expérimentales est satisfaisant pour $E_c=0.10$ eV, mais, comme on pouvait s'y attendre, moins bon pour $E_c=0.05$ eV à cause de l'importance relative du demi-quantum de vibration de CsH dans le bilan énergétique (ϵ_{OCsH} représente alors environ la moitié de l'énergie disponible).

On peut remarquer tout d'abord que la proportion de l'énergie disponible convertie en énergie interne du produit moléculaire (de l'ordre de 60 %) est peu élevée, moins importante que dans les réactions de harponnage étudiées ailleurs [17-23]. Nos résultats ne sont cependant nullement en contradiction avec ces derniers, puisqu'il a été montré que l'excitation interne des molécules produites, présente surtout sous forme de vibration, était directement liée à l'exoénergéticité de leurs réactions, exoénergéticité qui est nulle dans notre cas.

Une autre caractéristique remarquable est que la fraction d'énergie convertie en rotation (≈ 25 %) est quasiment indépendante de l'énergie de collision, les variations des taux d'énergies translationnelles et vibrationnelles se compensant mutuellement (fig.A9); ce résultat est intéressant car il confirme le lien souvent observé entre l'énergie de translation relative des produits et l'énergie de vibration de la molécule formée.

Cette dernière remarque suggère qu'une technique de calcul de trajectoires permettant de représenter la molécule CsH par un rotateur rigide lorsque les produits sont suffisamment éloignés l'un de l'autre serait souhaitable (dans le cas où seul l'état fondamental de vibration est énergétiquement accessible, bien entendu) : en effet, malgré un bilan énergétique "erroné", les distributions rotationnelles que nous avons obtenues demeurent somme toute assez peu éloignées des distributions expérimentales dans la région "autorisée"; si l'on admet qu'une contrainte sur l'énergie de vibration se répercute principalement sur la translation relative des produits, on peut espérer éliminer les valeurs interdites de l'énergie de rotation tout en conservant à peu près la forme de ces distributions pour les valeurs autorisées. Malheureusement, si le modèle du rotateur rigide est fréquemment employé dans le cas de collision élastiques ou inélastiques, son application serait beaucoup plus délicate pour une collision réactive : Une liaison Cs-H rigide ne permet évidemment pas décrire correctement la voie d'entrée et le complexe de collision, et le passage rotateur libre \rightarrow rotateur rigide lors de la dissociation pose un problème majeur.

D) Le "quenching" vers les surfaces non réactives.

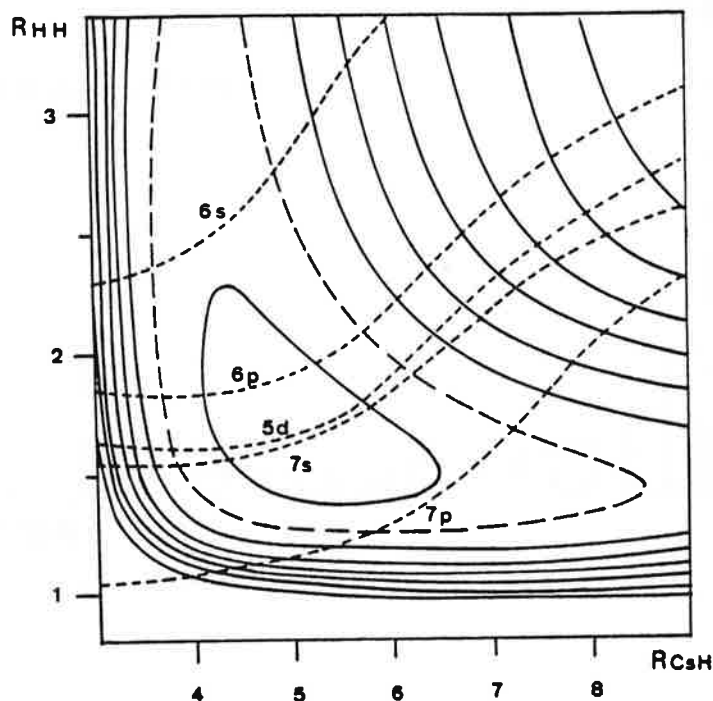


fig.22 : Croisements de la surface ionique et des surfaces neutres (en pointillés) dans la région d'interaction [14].

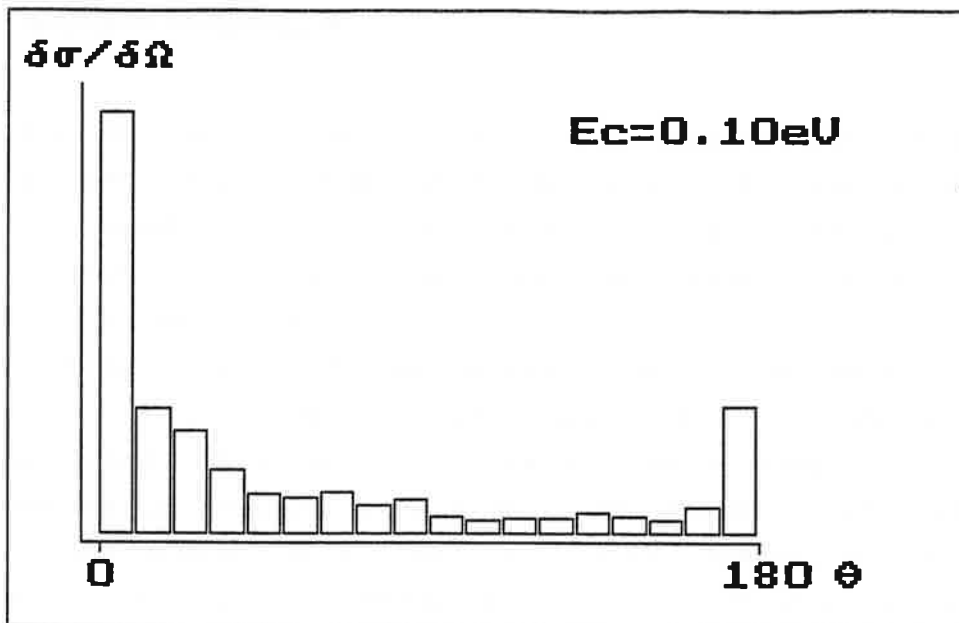


fig.23 : Section efficace différentielle non résolue en J calculée en tenant compte du quenching vers les surfaces neutres corrélées à $\text{Cs}(7s,5d)+\text{H}_2$.

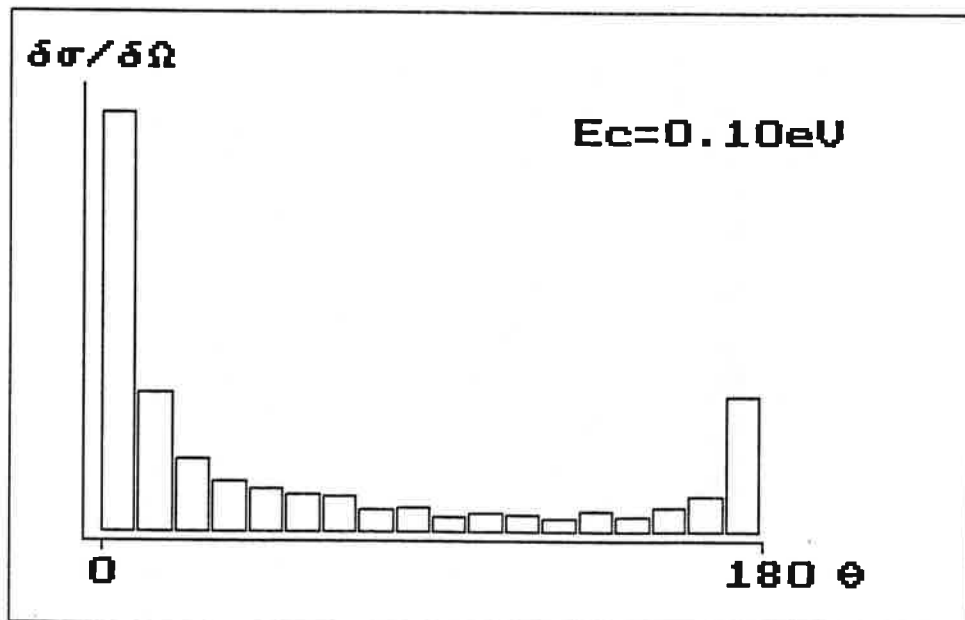


fig.24 : Section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ non résolue en J .

Les calculs présentés ne tiennent pas compte d'un élément mis en évidence par les calculs de surfaces *ab initio* : les croisements de la surface ionique avec les surfaces neutres corrélées à $\text{Cs}(6s,6p,5d,7s) + \text{H}_2$ qui autorisent la désexcitation du système vers ces états après le harponnage [11].

Nous avons essayé d'introduire ce phénomène de "quenching" en éliminant les trajectoires qui traversaient plus d'une fois (donc au moins trois fois) la région du potentiel définie par $R_{\text{H-H}} \approx 1.7\text{ua}$, correspondant approximativement au croisement des surfaces corrélées à $\text{Cs}(5d,7s) + \text{H}_2$ en géométrie colinéaire (figure 22). Gadea et al [11] ont montré que la probabilité de passage sur une voie non réactive était particulièrement importante lors du croisement de ces surfaces, d'une part parce que le couplage électronique avec la surface ionique est très fort dans ce cas, d'autre part parce que la faible différence de pente entre ces surfaces couplées favorise dynamiquement le transfert.

Les figures 23 et 24 représentent deux sections différentielles correspondant au même calcul, la première tenant compte du quenching selon la méthode décrite plus haut, la seconde négligeant cet effet. On remarque immédiatement que ces deux distributions sont quasiment identiques; il s'avère que le seul effet du quenching est de diminuer la section efficace totale, sans modifier les distributions obtenues. Ce résultat peut paraître surprenant, mais soulignons deux éléments qui vont dans le sens d'une dépendance peu marquée du "quenching" avec les paramètres collisionnels :

a) La forme de la surface de potentiel varie peu avec la géométrie du système : on peut donc supposer que la localisation des croisements avec les surfaces non réactives dépend peu de la configuration du complexe de collision.

b) On peut admettre que plus la durée de vie Γ du complexe de collision est élevée, plus la trajectoire correspondante a de chances de traverser la "région de quenching"; or, Γ varie somme toute assez peu avec les paramètres déterminants de la réaction (d'un facteur deux au plus avec le paramètre d'impact par exemple), le quenching n'affecte pas des géométries singulières ou configurations particulières dont l'élimination systématique conduirait à des modifications importantes des distributions finales.

Le bon accord des calculs présentés dans ce chapitre (qui ne tiennent pas compte du quenching) avec les résultats expérimentaux tendent à confirmer ces

hypothèses et laissent supposer que les couplages de la surface ionique avec les surfaces neutres (aussi bien celle qui décrit les réactants que les surfaces non réactives croisées au cours de la collision) dépendent peu de la géométrie du système.

IV) CONCLUSION.

En dépit des limites inhérentes à toute approche d'un processus collisionnel basée sur les équations de la mécanique classique et de conditions défavorables (faible énergie de collision, réaction se produisant au seuil énergétique,...), un calcul Monte Carlo de trajectoires quasi-classiques nous a permis de rendre compte de manière satisfaisante des observations expérimentales à différentes énergies de collision : distributions rotationnelles et distributions angulaires résolues en nombre quantique de rotation du produit moléculaire.

Ce bon accord avec l'expérience semble d'abord confirmer les résultats des calculs hémiquantiques en ce qui concerne la probabilité de passage sur la surface ionique constante pour des valeurs du paramètre d'impact inférieures à la distance de harponnage et nulle au delà; d'autre part la forme simple du potentiel utilisé, basé uniquement sur l'hypothèse d'un complexe de collision ionique, laisse supposer l'absence d'autres mécanismes importants que nous aurions ignorés, et qui pourraient perturber le système en cours de collision et modifier les distributions d'états finals. En d'autres termes, les résultats obtenus vérifient l'hypothèse majeure selon laquelle les sections efficaces totales de réaction sont avant tout gouvernées par le croisement initial de la surface neutre des réactants avec la surface ionique des produits (mécanisme de harponnage), le système évoluant ensuite "naturellement" sur cette surface ionique jusqu'à la dissociation, bien que le phénomène de "quenching" sur des voies non réactives réduisent notablement la section efficace totale du processus réactif.

De plus, certaines caractéristiques des distributions d'états finals ont pu être corrélées soit à la forme de la surface de potentiel, soit à des mécanismes collisionnels particuliers (migrations de charge); ces calculs présentent donc également un certain caractère prévisionnel susceptible d'aider à se faire une idée du comportement de systèmes semblables au nôtre,

et surtout à comprendre les similitudes (ou l'absence de similitude !) entre ces systèmes.

APPENDICE : Corrélation entre les paramètres collisionnels.

La fonction de corrélation C entre deux paramètres X et Y est égale à la covariance $COV(X,Y)$ divisée par les déviations standard $DEV(X)$ et $DEV(Y)$:

$$C(X,Y) = COV(X,Y)/DEV(X)/DEV(Y)$$

Pour N trajectoires, rappelons que :

$$COV(X,Y) = N^{-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$$

où \bar{X} et \bar{Y} sont les valeurs moyennes de X et Y .

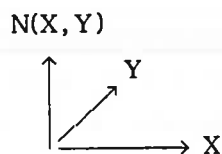
La fonction sans dimension C est toujours comprise entre -1 et $+1$, les valeurs ± 1 correspondant à une dépendance linéaire des deux variables; si celles ci sont indépendantes, alors $C=0$ (notons cependant qu'il existe des cas d'espèce où la valeur 0 ne donne pas la preuve que X et Y sont indépendantes). Un signe positif indique que les deux variables évoluent dans le même sens, un signe négatif que l'une augmente lorsque l'autre diminue.

Le tableau A donne la valeur de C pour différents paramètres dont la nomenclature est la suivante :

E_c	énergie de collision
b	paramètre d'impact
α	angle initial entre l'axe H-H et la vitesse relative des réactants
Θ	angle de déflexion du produit moléculaire
E_T	énergie de translation relative des produits
E_v	énergie de vibration de CsH
E_R	énergie de rotation de CsH
Γ	durée de vie du complexe de collision
n	nombre de migrations de charge
J	nombre quantique de rotation de CsH

variables corrélées	$E_c = 0.05$ eV	$E_c = 0.10$ eV	$E_c = 0.15$ eV
$b - E_v$	- 0.270	- 0.338	- 0.457
$\alpha - E_v$	- 0.024	- 0.018	0.033
$b - E_R$	0.122	0.015	0.006
$\alpha - E_R$	- 0.025	- 0.004	0.047
$b - E_T$	0.151	0.295	0.400
$\alpha - E_T$	0.045	0.020	- 0.070
$b - \Theta$	- 0.560	- 0.403	- 0.356
$\alpha - \Theta$	- 0.059	0.023	0.109
$\Theta - E_v$	0.160	0.056	0.063
$\Theta - E_R$	0.103	0.137	0.172
$\Theta - E_T$	- 0.247	- 0.178	- 0.206
$\Gamma - n$	0.670	0.665	0.741
$E_v - n$	- 0.080	- 0.080	- 0.166
$E_v - E_T$	- 0.587	- 0.539	- 0.580
$E_R - E_T$	- 0.485	- 0.549	- 0.560
$E_v - E_R$	- 0.422	- 0.408	- 0.350
$J - b$	0.112	0.025	0.021

tableau A



Une figure de corrélation est calculée à partir du nombre de trajectoires correspondant à chaque couple de valeurs (X, Y) ; l'histogramme à deux dimensions obtenu est lissé par des fonctions splines cubiques suivant la coordonnée X pour chaque valeur de Y .

deux types de normalisations ont été utilisés :

- Normalisation "globale" : Le maximum de $N(X, Y)$ est normalisé une seule fois sur l'ensemble des couples (X, Y) .

- Normalisation "partielle" : Les courbes sont normalisées indépendamment pour chaque valeur de Y pour mettre en évidence la variation de $N(X, Y)$ avec X pour les valeurs de Y correspondant à un nombre trop faible de trajectoires.

La valeur 1 sur les diagrammes correspond à la valeur maximum autorisée.

Légende des figures

La corrélation entre deux paramètres p et q est notée $p \leftrightarrow q$, p étant en abscisse sur la figure et q en ordonnée; p et q sont donnés suivant la nomenclature du tableau A.

fig.A1: $b \leftrightarrow E_v$ (normalisation "globale")

E_v diminue lorsque b augmente; la corrélation est plus importante aux grandes énergies de collision.

fig.A2: $J \leftrightarrow b$ (normalisation "partielle")

On notera l'absence de corrélation entre le moment conétique du produit CsH et le paramètre d'impact.

fig.A3: $b \leftrightarrow E_T$ (normalisation "partielle")

Cette corrélation est à relier à $b \leftrightarrow E_v$ et $E_v \leftrightarrow E_T$ (voir texte)

fig.A4: $b \leftrightarrow \Theta$ (normalisation "globale")

fig.A5: $\Theta \leftrightarrow b$ (normalisation "partielle")

La corrélation est très marquée aux petits paramètres d'impact mais on voit nettement que la distribution angulaire devient isotrope aux grands paramètres d'impact.

fig.A6: $E_R \leftrightarrow \Theta$ (normalisation "partielle")

Les petits angles de déflexion (diffusion "arrière") correspondent à une faible excitation rotationnelle, mais on observe non pas un déplacement mais un élargissement de la distribution d'énergie rotationnelle lorsque Θ augmente.

fig.A7: $\Gamma \leftrightarrow n$ (normalisation "partielle")

Le nombre de migrations de charge augmente avec la durée de vie du complexe de collision.

fig.A8: $E_v \leftrightarrow n$ (normalisation "partielle")

La distribution d'énergie vibrationnelle s'affine et sa valeur moyenne diminue lorsque le nombre de migrations de charge augmente.

fig.A9: $E_V \leftrightarrow E_T$, $E_R \leftrightarrow E_T$ et $E_R \leftrightarrow E_V$ à $E_C=0.15$ eV (normalisation "globale")

Les grandes valeurs trouvées pour les corrélations proviennent en grande partie du fait que la somme de ces énergies est inférieure à l'énergie totale disponible. Les courbes des diagrammes $E_R \leftrightarrow E_T$ et $E_R \leftrightarrow E_V$ présentent un maximum à une valeur de E_R constante.

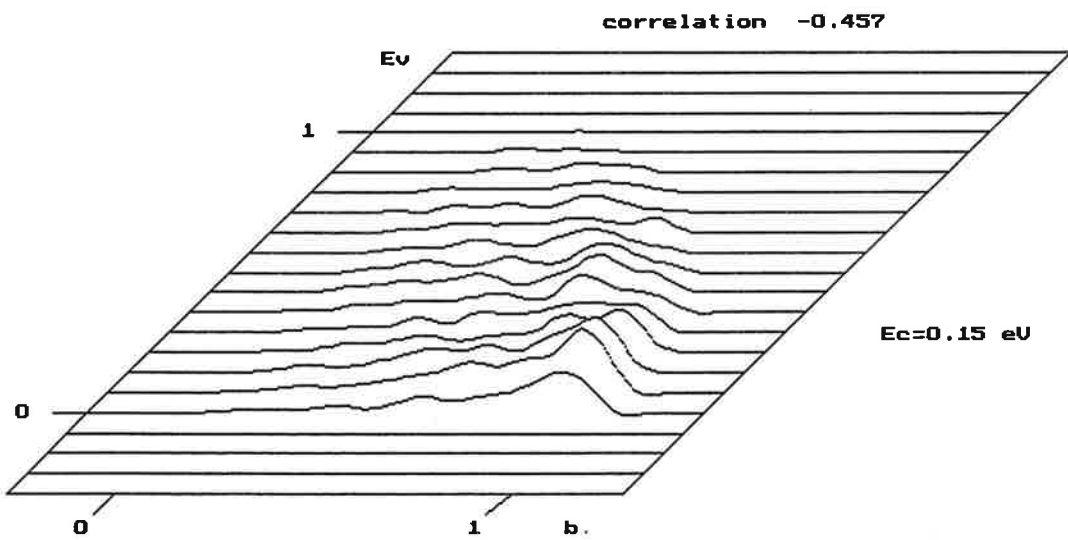
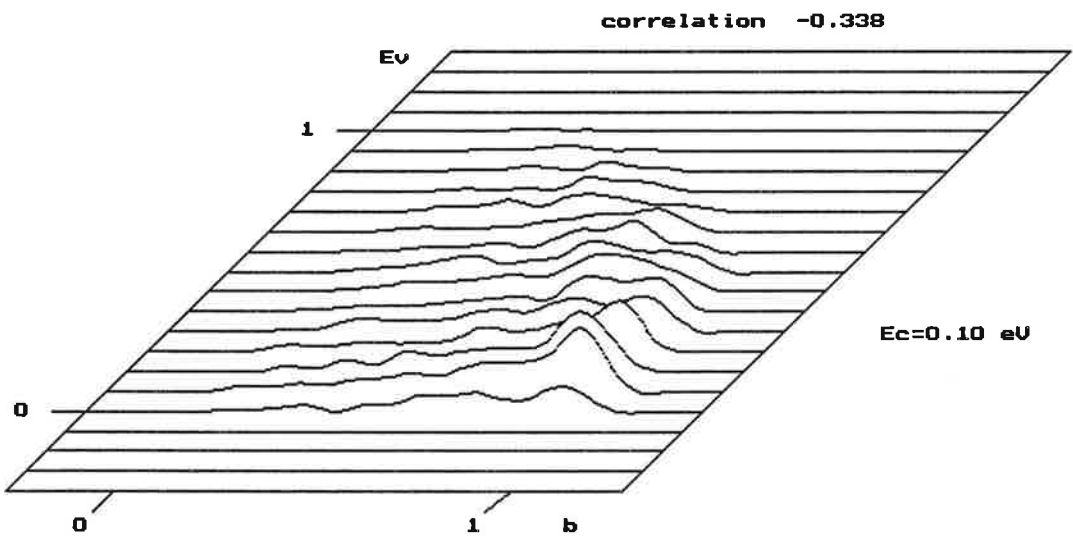
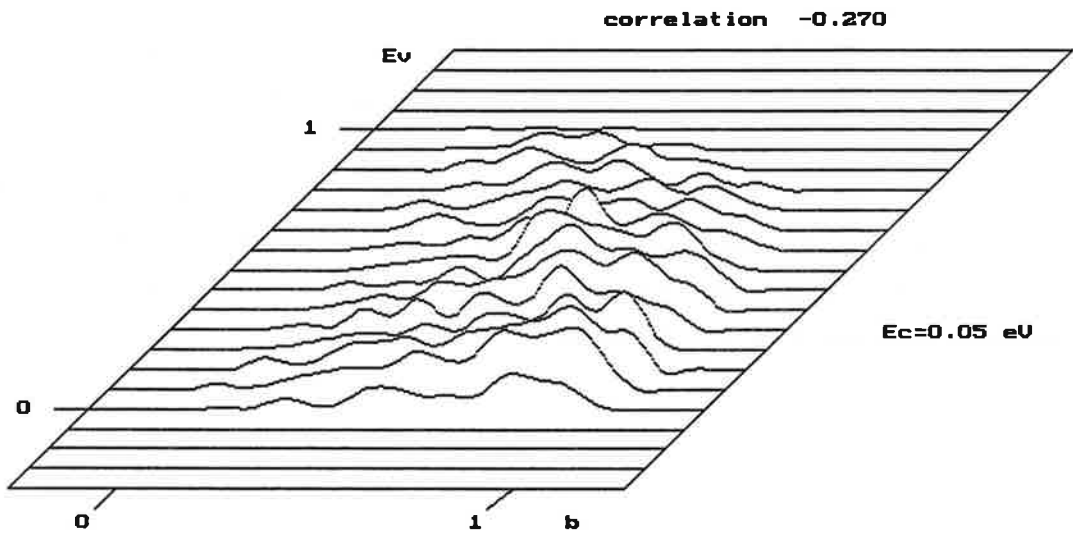


figure A1

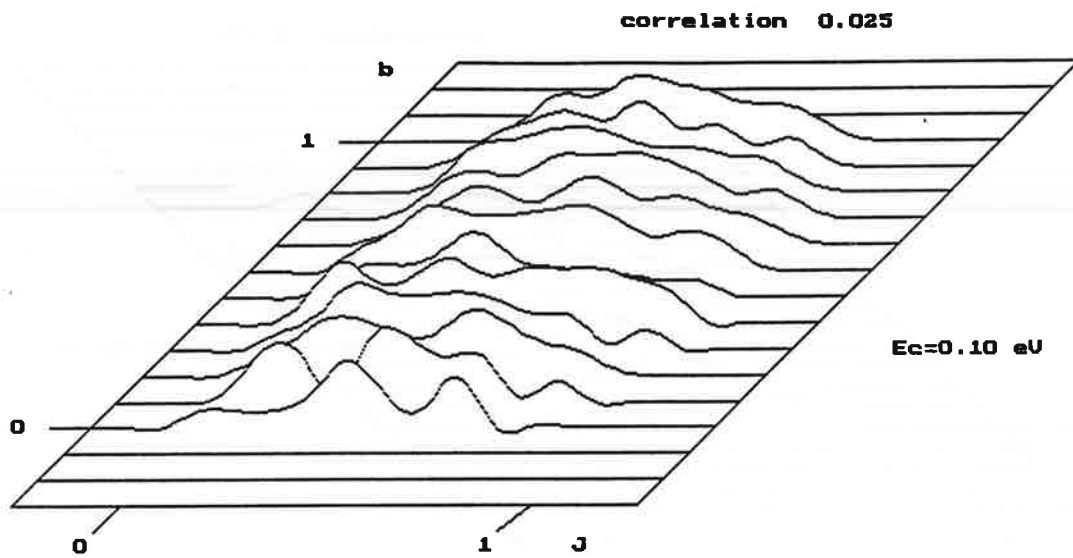


figure A2

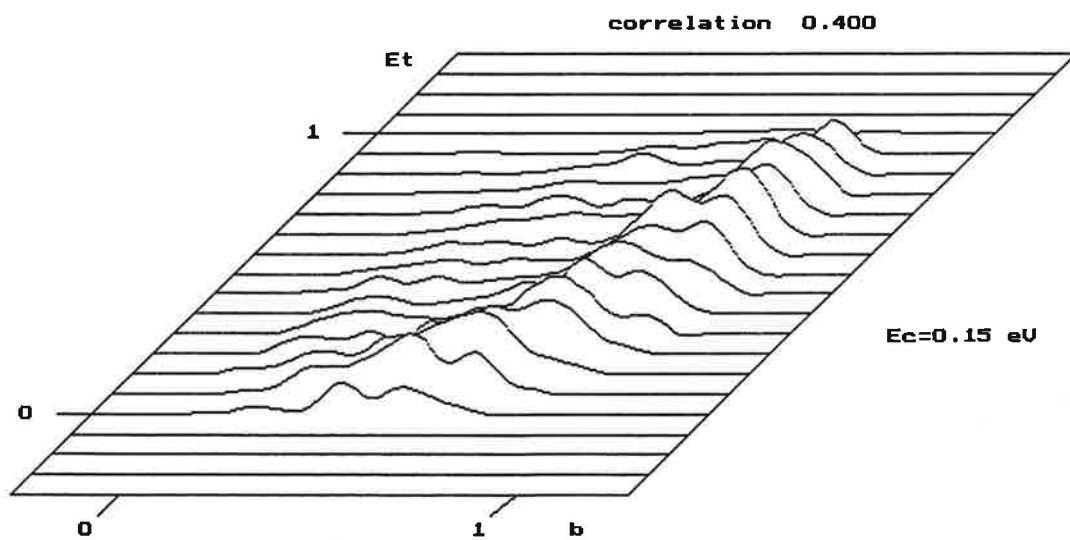
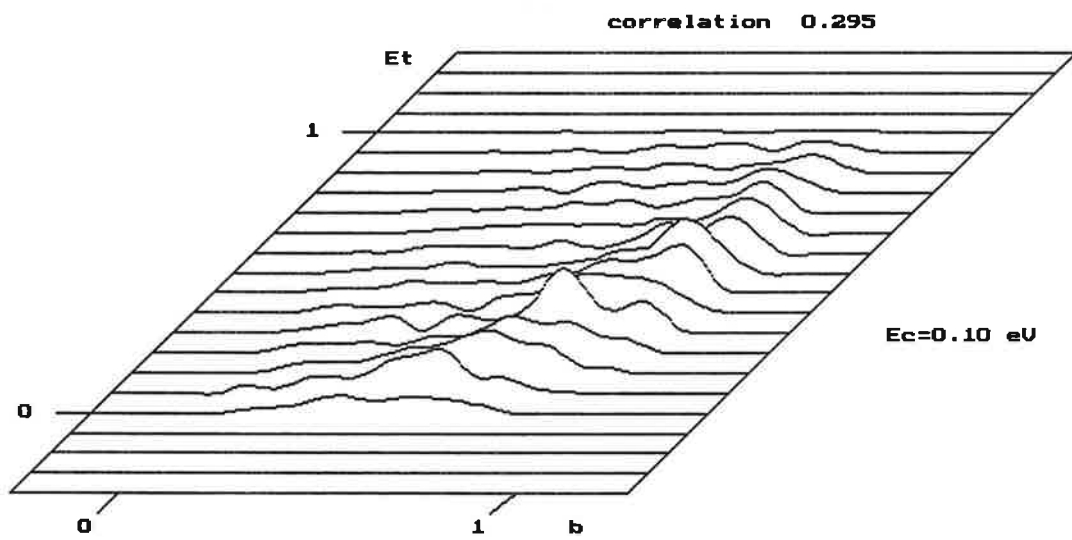
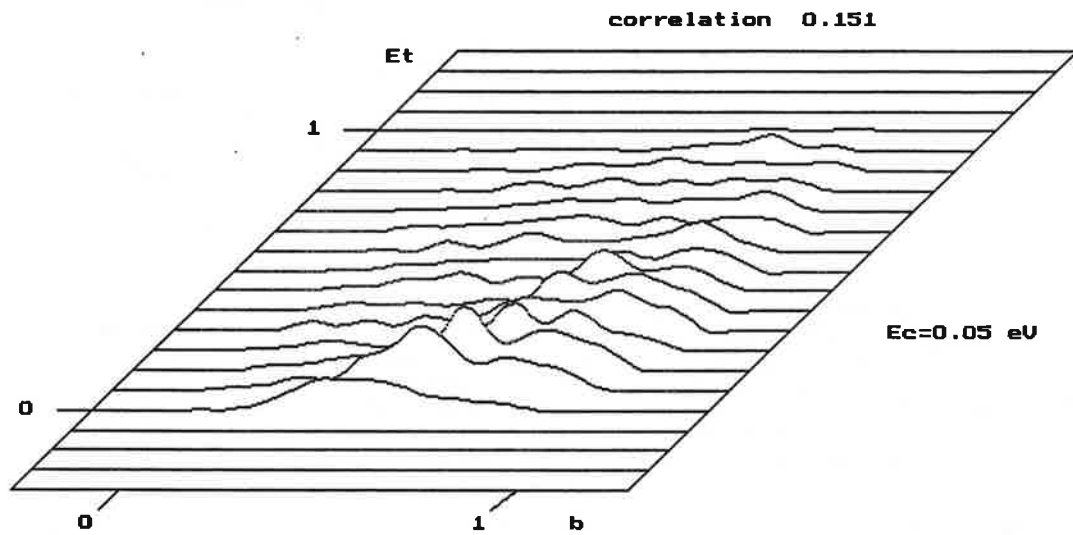


figure A3

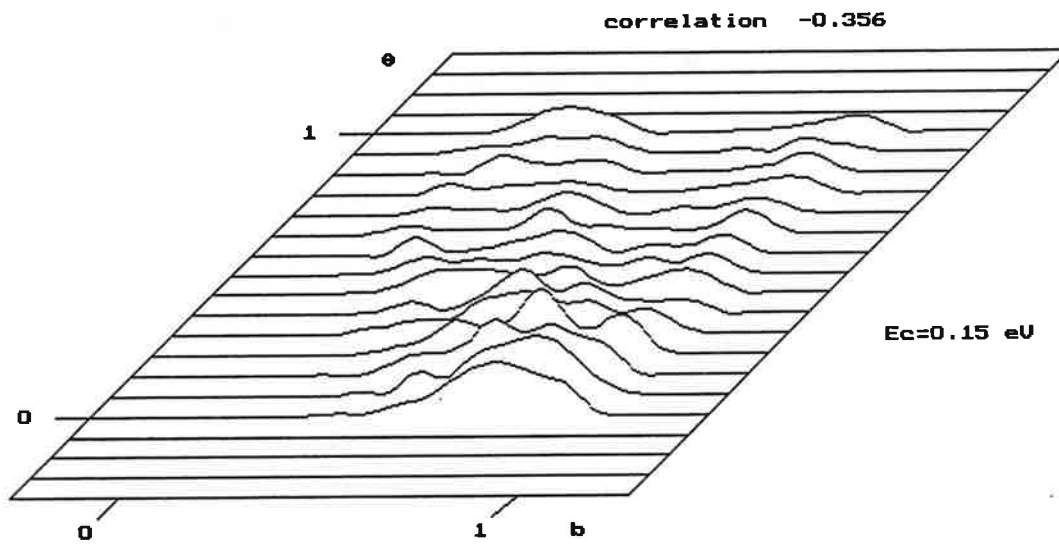
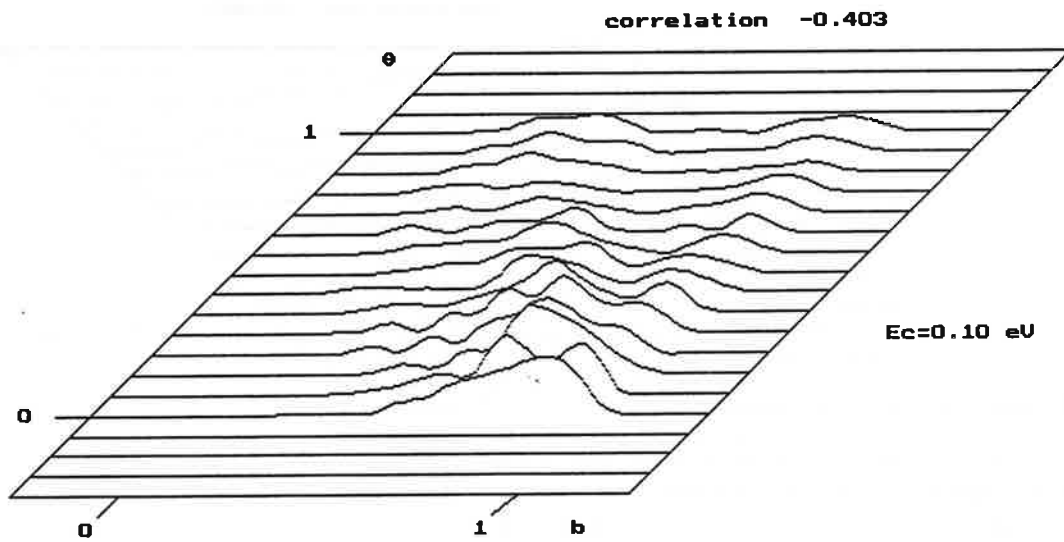
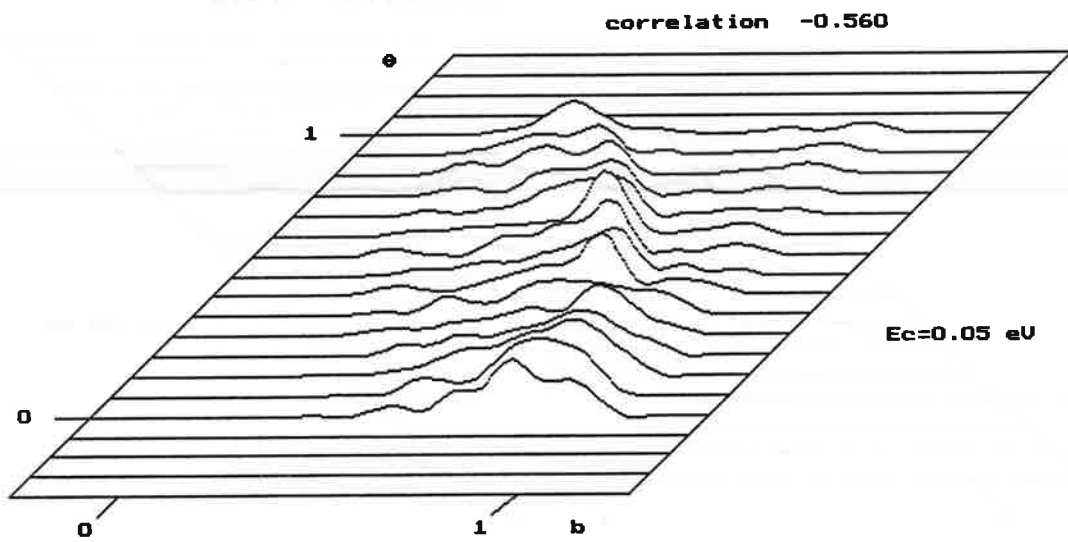


figure A4

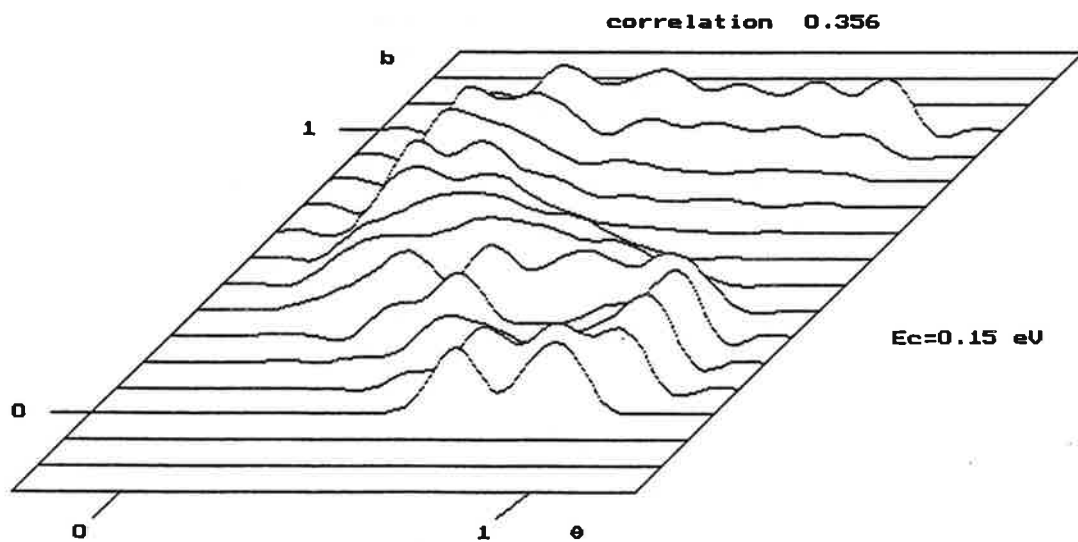
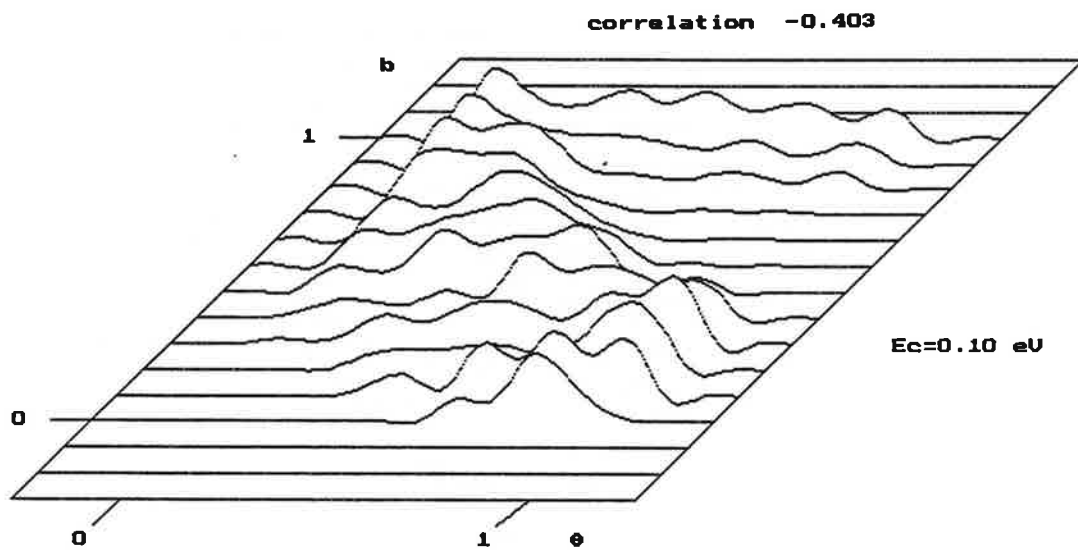
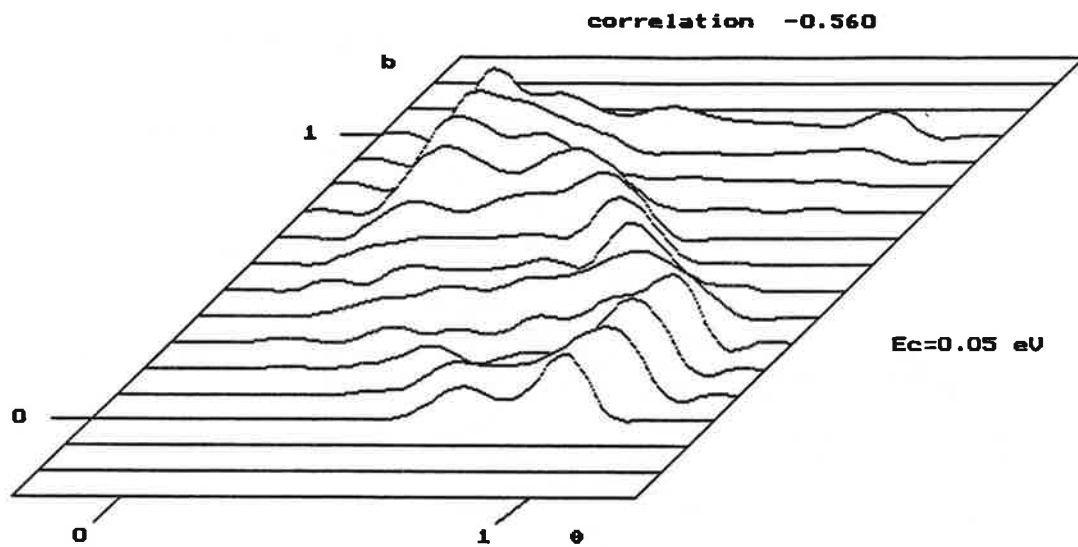


figure A5

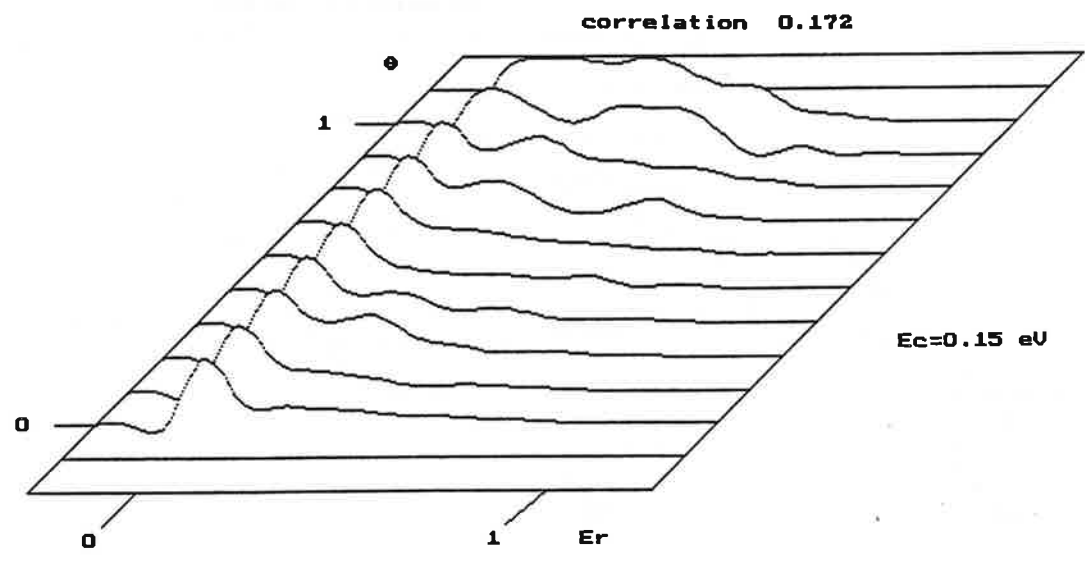
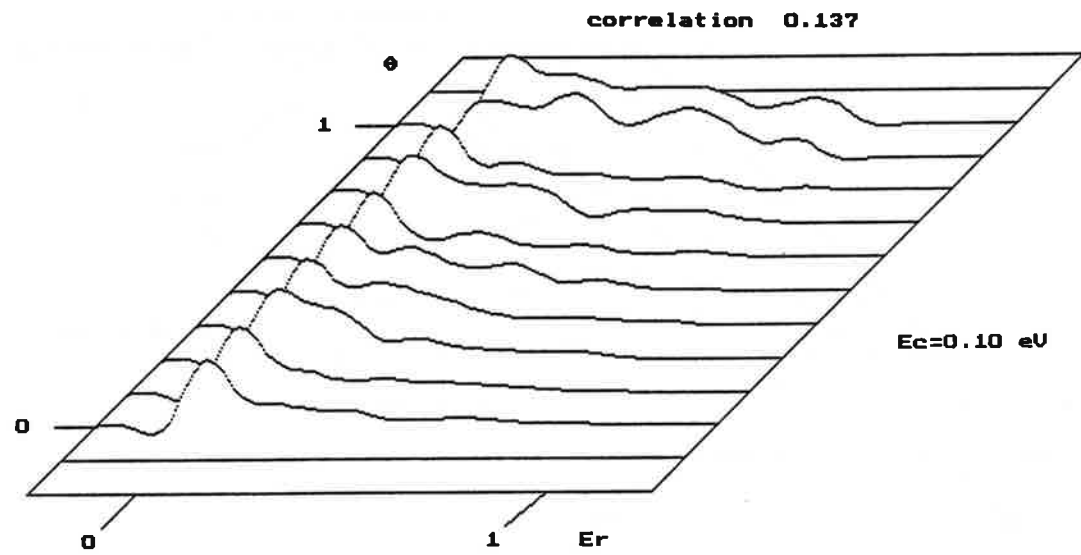
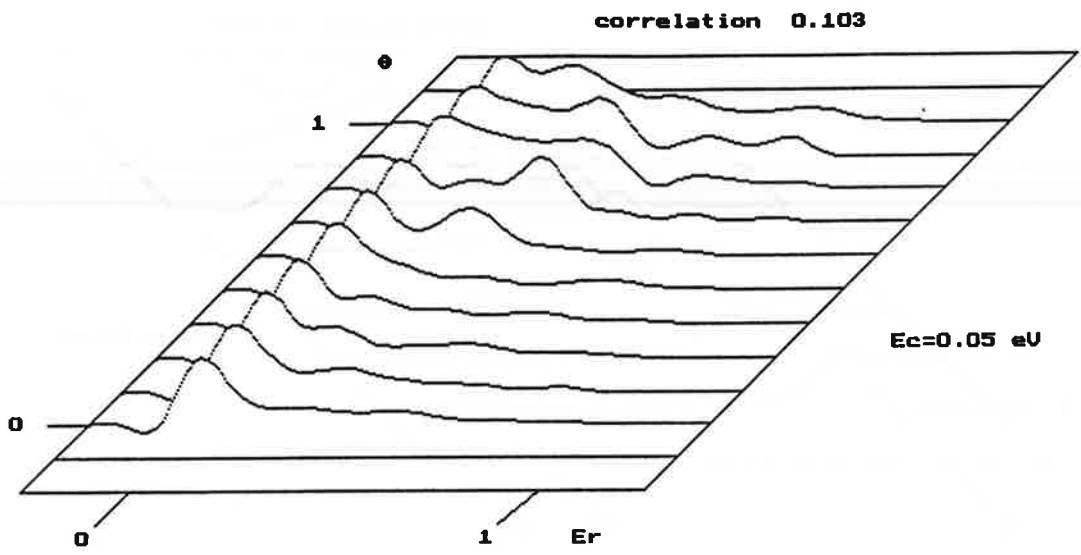


figure A6

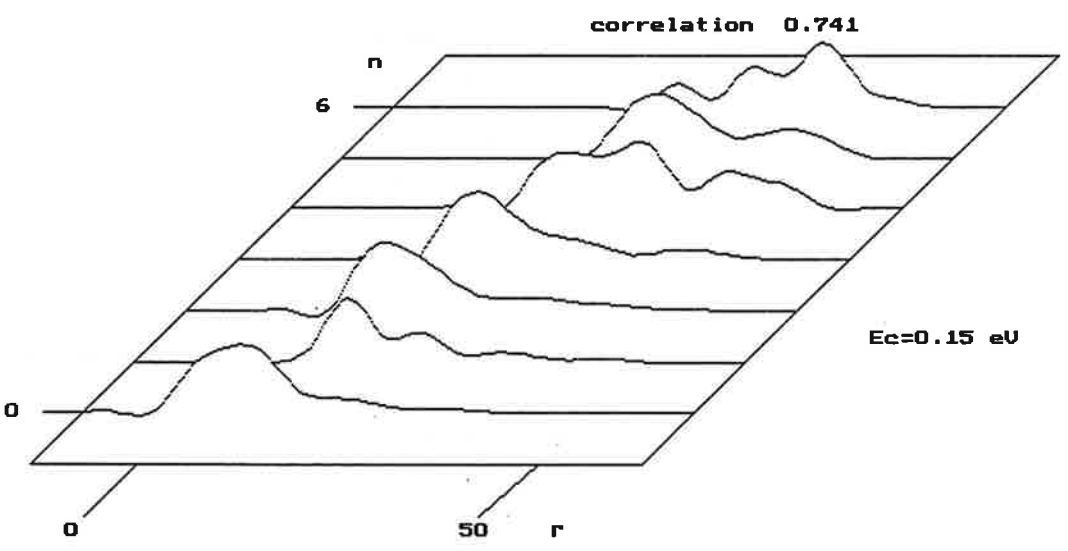
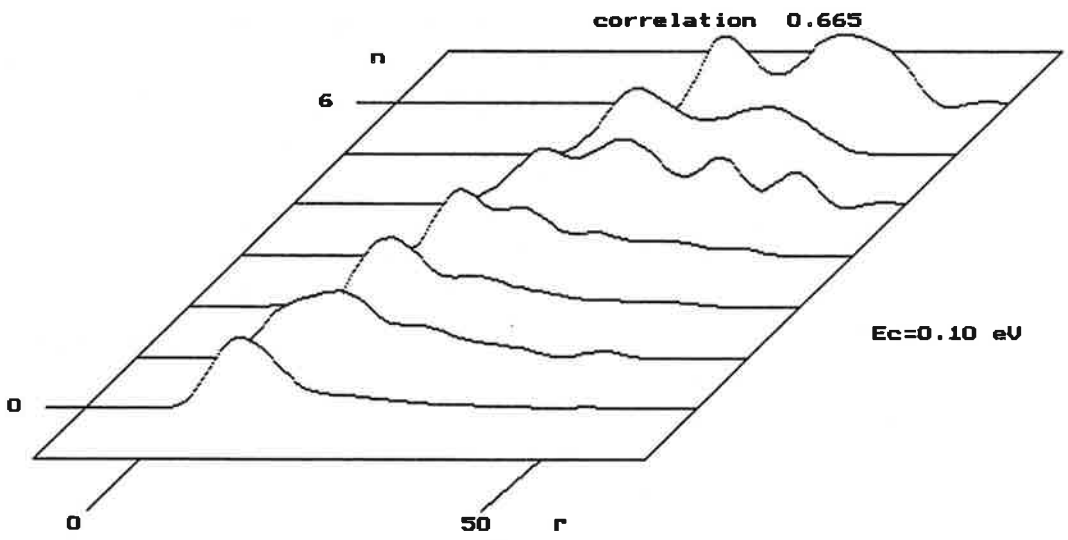
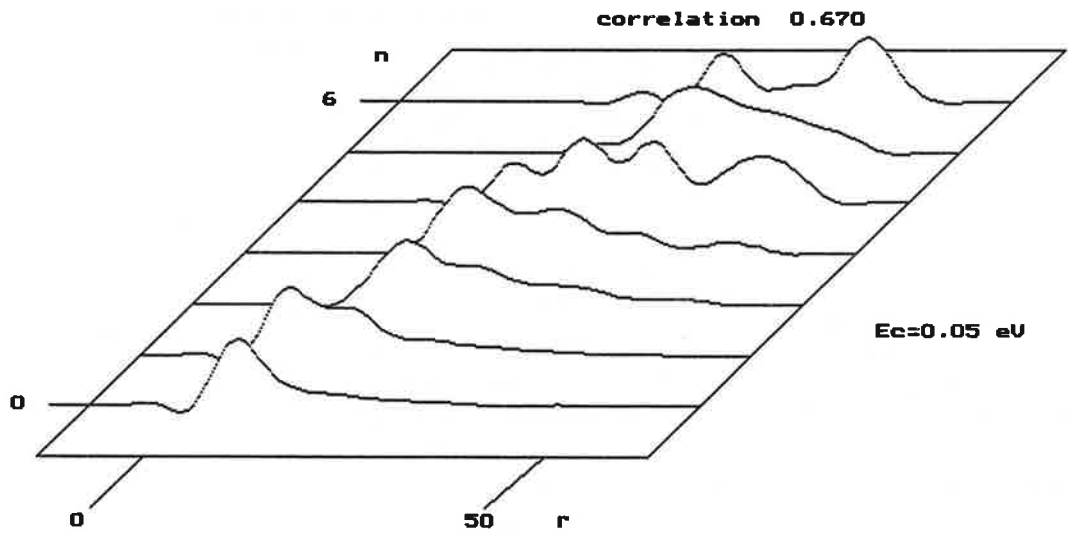


figure A7

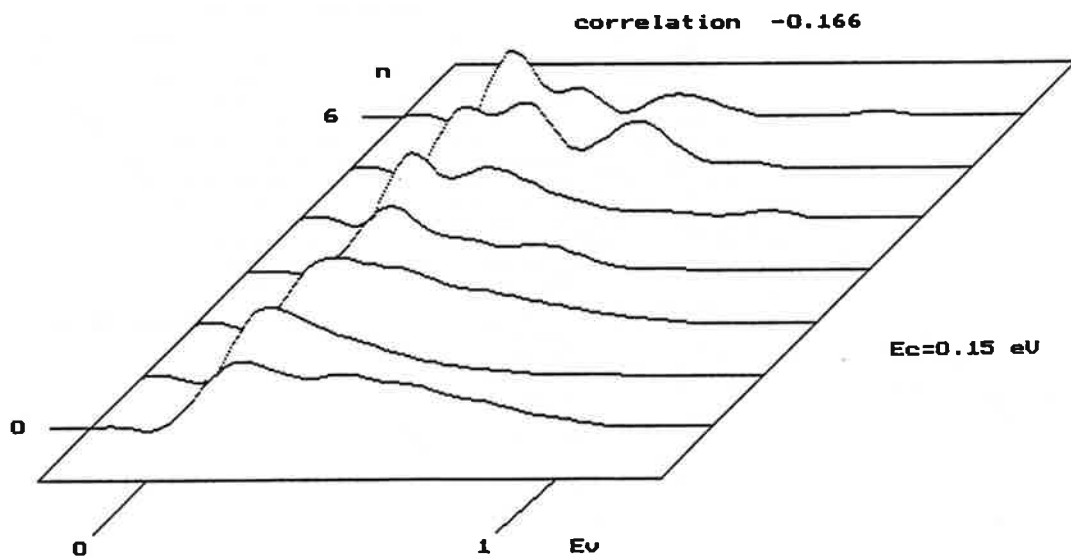
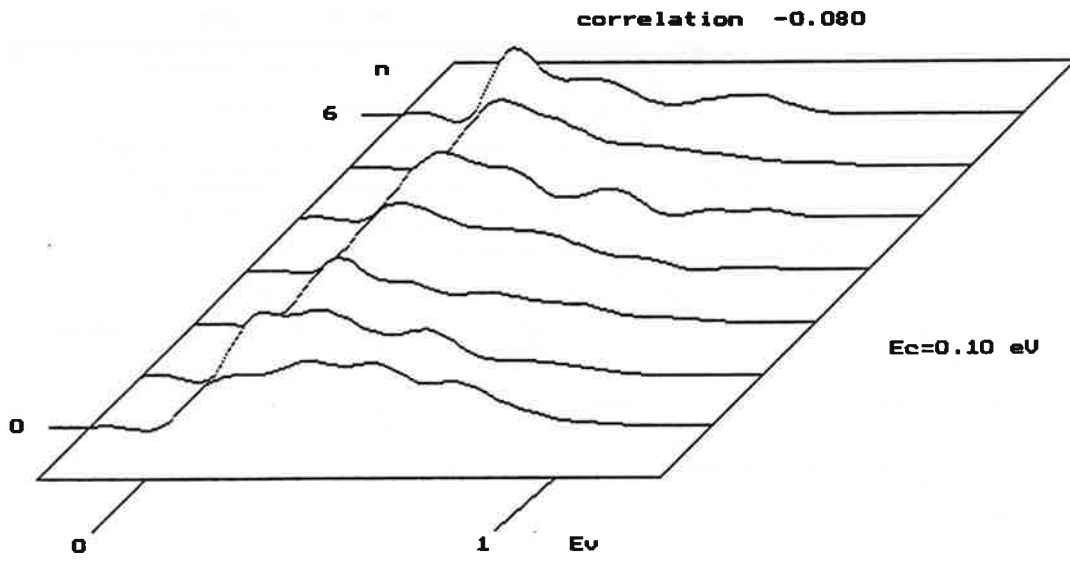
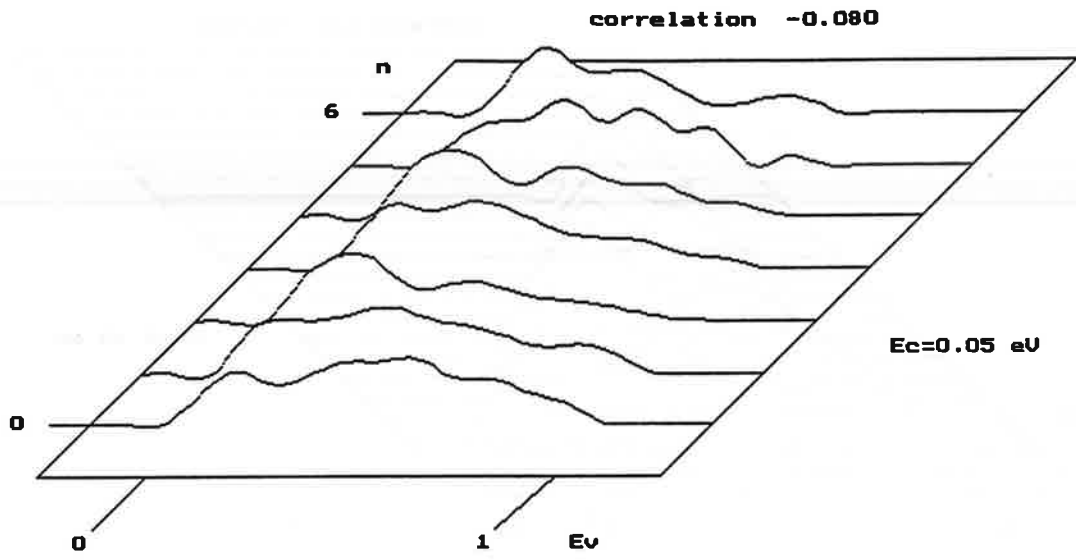


figure A8

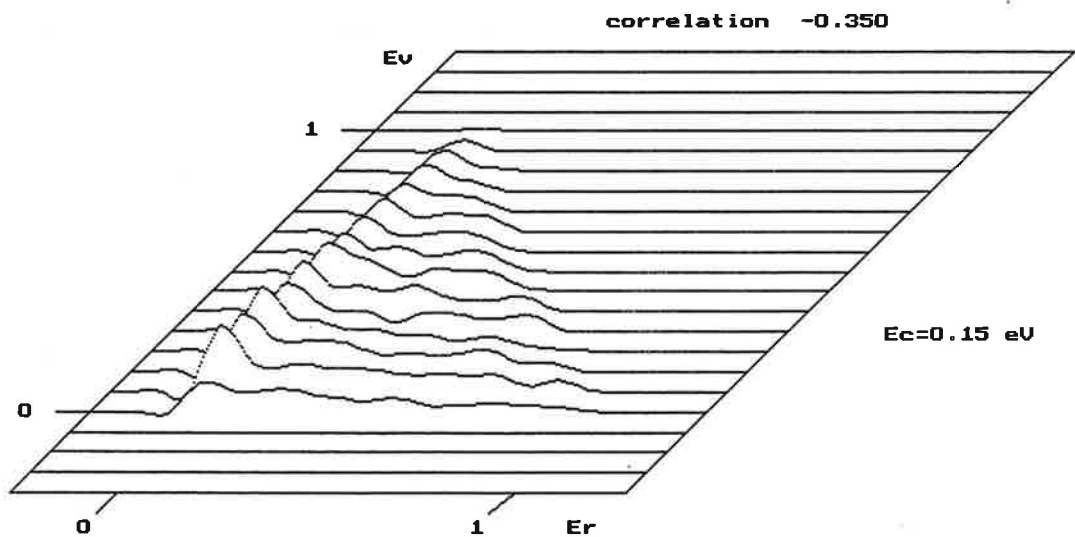
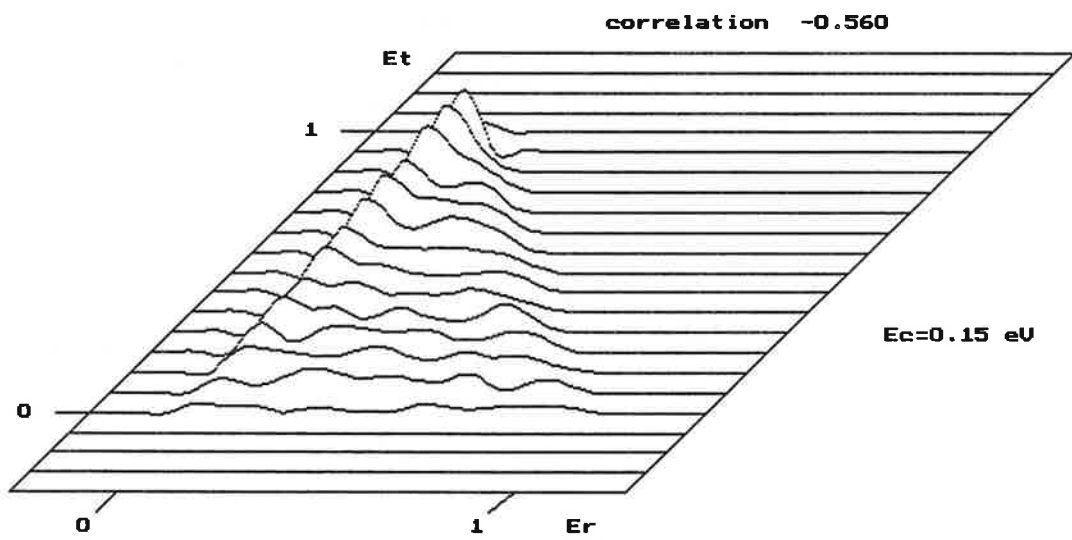
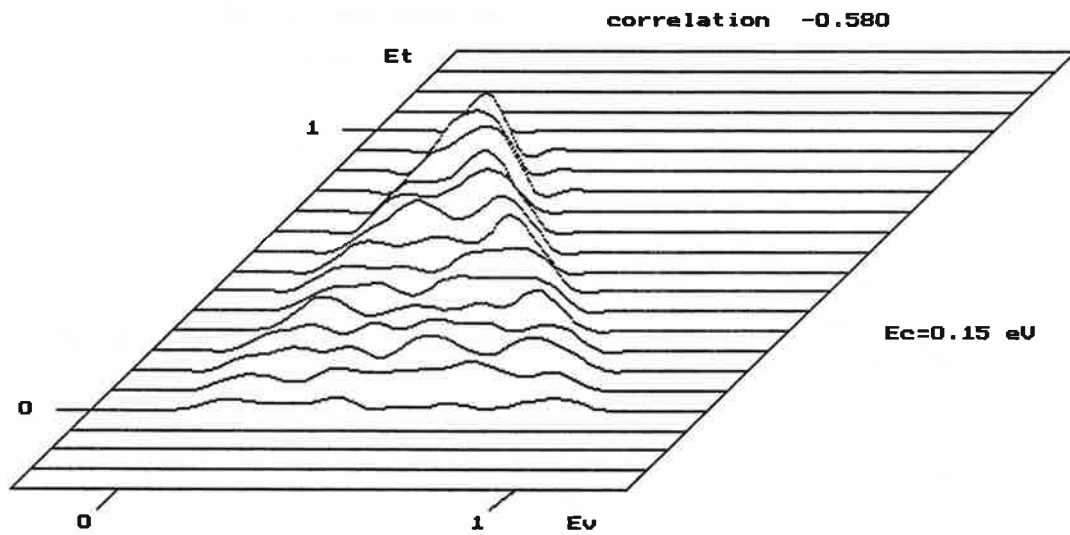


figure A9

références:

- [1] "Dynamics of Molecular Collisions. Part B", chapitres I et II, ed. W.H.Miller (1976).
- [2] P.J.Kuntz, E.M.Nemeth & J.C.Polanyi, J.Chem.Phys, 50 , 4607 (1968).
P.J.Kuntz, M.H.Mok & J.C.Polanyi, J.Chem.Phys, 50, 4623, (1968).
- [3] M.Godfrey, M.Karplus, J.Chem.Phys., 49, 3602 (1968).
- [4] N.Blais, J.Chem.Phys., 49, 9 (1968).
- [5] P.J.Kuntz, A.C.Roach, J.Chem.Phys., 59, 6299 (1973).
- [6] J.M.Bowman, B.Gazdy, Q.Sun, J.Chem.Phys., 91, 2859 (1989).
- [7] V.P.Shevelko & A.Vinogradov, Physica Scripta, 19, 275 (1979).
- [8] "Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing", Cambridge University Press (1988).
- [9] K. Kleinermanns, R.Shinke, J.Chem.Phys., 80, 1440 (1984).
- [10] "Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity", ed. R.D.Levine & R.B.Bernstein, Oxford University Press (1987).
- [11] F.X.Gadea, F.Spiegelmann, M.Pelissier & J.P.Malrieu, J.Chem.Phys, 84, 4872 (1986).
- [12] F.X.Gadea, J.-M.L'Hermite, G.Rahmat, R.Vetter, Chem.Phys.Lett., 151, 183 (1988)
- [13] "Reactive Cross Sections : Quasi- and semiclassical Methods"
D.G.Truhlar & J.T.Muckerman, in "Atom-molecule collision theory",
ed. R.Bernstein, Plenum Press (1984)
- [14] F.X.Gadea, Thèse d'état.

- [15] B.Lepetit, J.-M.Launay, M.Le Dourneuf, Chem.Phys.Lett.,134, 93 (1988)
- [16] F.X.Gadea, communication privée.
- [17] J.H. Birely and D.R.Herschbach, J.Chem.Phys, 44, 1690 (1965)
- [18] J.H.Birely, R.R.Herm, K.R.Wilson and D.R.Herschbach, J.Chem.Phys., 47, 993 (1967)
- [19] R.Grice and P.B.Empedocles, J.Chem.Phys., 48, 5352 (1968)
- [20] K.T.Gillen, A.M.Rulis & R.B.Bernstein, J.Chem.Phys., 54, 2831 (1970)
- [21] S.M.Lin, D.J.Mascord and R.Grice, Mol. Phys., 28, 975 (1974)
- [22] J.J.Valentini, and Y.T.Lee, J.Chem.Phys., 4866, 67, (1977)
- [23] A.Van Der Meulen, A.M.Rulis and A.E.de Vries, Chem. Phys.,7, 1 (1975)

EXCITATION DU CESIUM SUR LES NIVEAUX Cs(8s,9s,6d,7d).

introduction

I) THEORIE

II) DIFFICULTES DE DETECTION DES PRODUITS

III) LIMITE SUPERIEURE DE LA SECTION EFFICACE DE LA REACTION



IV) INTERET DE CETTE ETUDE

ANNEXE : LES DIODES LASER

A) Choix de ce type de laser

B) Caractéristiques des diodes utilisées

introduction

La collision réactive $Cs(7p)+H_2 \rightarrow CsH+H$ à faible énergie de collision a fait l'objet dans les chapitres précédents d'une étude complète et détaillée, aussi bien sur le plan théorique que d'un point de vue expérimental. Le problème de la réactivité du césium avec l'hydrogène en régime de collision unique aux énergies thermiques n'est cependant pas clos et une question vient naturellement à l'esprit : Que se passe-t-il si on excite l'atome de césium sur un état plus excité que $Cs(7p)$?

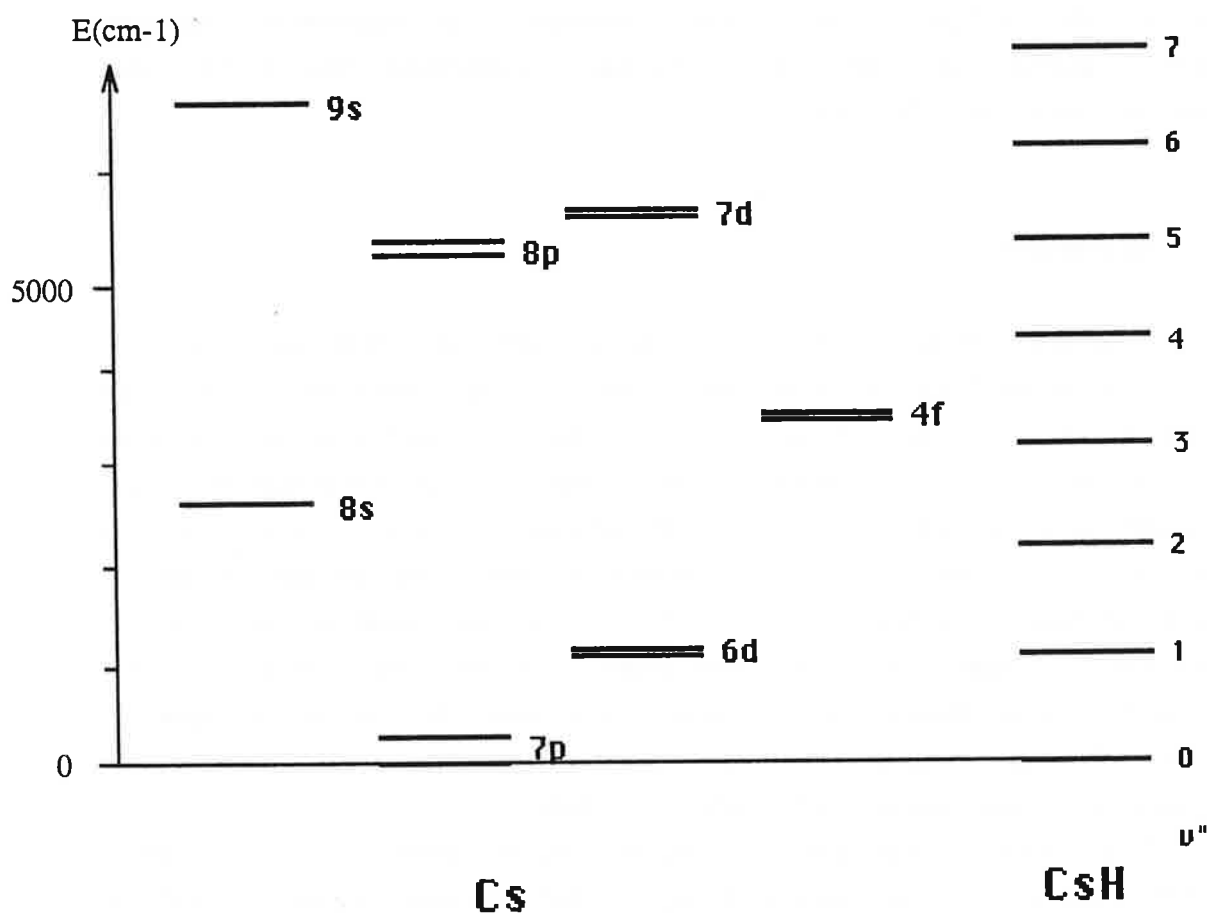


fig.1: Niveaux d'énergie de l'atome de césium et de la molécule CsH.

Nous avons entrepris de répondre à cette interrogation en excitant les atomes de césium sur les niveaux Cs(8s,9s,6d,7d); la méthode d'excitation par pompage à deux étages, réalisée avec succès, est présentée en annexe. Les premières expériences n'ont pas permis pour l'instant de détecter les produits CsH dans ces conditions, en partie à cause de difficultés expérimentales nouvelles qui sont apparues, aussi bien au niveau de la préparation des réactants, - deux lasers sont maintenant nécessaires pour peupler les niveaux excités du césium cités plus haut -, que de la détection des produits CsH qui peuvent alors se répartir sur un nombre élevé de niveaux rovibrationnels, ce qui réduit considérablement la population de chacun de ces niveaux. Aucune étude théorique de la réactivité à partir de ces niveaux excités n'a été faite jusqu'à maintenant, mais certains éléments laissent à penser que la section efficace de réaction est plus faible à partir des niveaux Cs(8s,9s,6d,7d) qu'à partir de Cs(7p). Nous allons examiner qualitativement quelques caractéristiques probables des réactions $\text{Cs}(8s,9s,6d,7d) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ par référence au système $\text{Cs}(7p) + \text{H}_2$.

I) THEORIE.

Nous avons vu dans l'étude de la réaction $\text{Cs}(7p) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ que la symétrie de l'état moléculaire des réactants jouait un rôle fondamental : seuls les états de symétrie Σ sont couplés à l'état ionique qui conduit asymptotiquement aux produits CsH+H. En admettant que ce comportement s'applique aux états corrélés aux niveaux plus excités du césium, on peut supposer que la réactivité du système est favorisée lorsque le césium est initialement sur un niveau atomique s, puisque ceux-ci se décomposent uniquement sur des états de symétrie Σ dans la base moléculaire : aucun des réactants n'est systématiquement éliminé du processus réactif pour des raisons de symétrie comme c'est le cas pour le niveau 7p par exemple; les niveaux d du césium seraient par contre moins réactifs selon ce critère.

Il est difficile d'estimer à priori le couplage entre les états covalents $\text{Cs}(8s, \dots, 7d) + \text{H}_2$ et l'état ionique $\text{Cs}^+ \text{H}_2^-$ corrélé asymptotiquement à $\text{Cs}^+ \text{H}^- + \text{H}$; la figure 5 du chapitre I montre l'importance de la distance internucléaire R_0 à laquelle se produit le croisement : il est possible que l'orbitale atomique du césium et l'orbitale moléculaire σ_u de l'hydrogène se recouvrent très peu à la distance R_0 , et par conséquent que la probabilité de transfert sur la

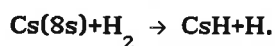
surface ionique soit très faible. Rappelons que la situation est très favorable dans le cas de la réaction $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2 \rightarrow \text{CsH}+\text{H}$ puisqu'à la distance de croisement le recouvrement de ces orbitales est maximum. Un autre élément permet de supposer que la section efficace de réaction est plus faible à partir des niveaux excités $\text{Cs}(8s, \dots, 7d)$ qu'à partir du niveau $\text{Cs}(7p)$: nous avons vu (chapitre I) que le quenching vers les états non réactifs était très efficace (lorsque le césium est initialement dans l'état $7p$, seulement un dixième des réactants transférés sur la surface ionique forment les produits CsH et H); or, plus on monte en énergie dans la voie d'entrée, plus le système doit croiser un nombre élevé de voies non réactives au cours de la collision : on doit donc s'attendre des sections efficaces de réaction d'autant plus faibles que le niveau atomique de départ du césium est élevé en énergie.

En résumé, sur les trois points de comparaison avec la réactivité du niveau $7P$, deux vont dans le sens d'une réactivité plus faible pour les niveaux plus excités : 1) Le recouvrement des orbitales des réactants à la distance de harponnage est optimal pour le niveau $7p$ du césium; 2) Le système est susceptible de se désexciter vers un nombre plus élevé d'états non réactifs pendant la collision lorsqu'on monte en énergie dans la voie d'entrée. Un seul point, concernant uniquement les niveaux s du césium, favoriserait la réaction : Les états moléculaires corrélés asymptotiquement aux niveaux s du césium sont de symétrie Σ pure, ce qui favorise le transfert sur la voie ionique.

II) DIFFICULTES DE DETECTION DES PRODUITS.

En ce qui concerne la détection des produits, la sélectivité de la méthode de L.I.F contribue à la difficulté de l'expérience. En effet, le système dispose maintenant d'une énergie supérieure et les produits moléculaires se répartissent entre un nombre plus élevé d'états rovibrationnels qui sont donc individuellement moins peuplés. A titre d'exemple, environ 100 états rovibrationnels de CsH sont énergétiquement accessibles à partir de l'état initial $\text{Cs}(8s)+\text{H}_2$ pour une énergie de collision de 0.1 eV, contre 16 à partir de $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2$ pour la même énergie de collision.

III) LIMITE SUPERIEURE DE LA SECTION EFFICACE DE LA REACTION



L'estimation d'une limite supérieure pour la section efficace de réaction à partir du niveau Cs(8s) est basée sur la tentative de détection des produits CsH dans le niveau rovibrationnel ($v''=0, J''=11$) de l'état électronique fondamental. Nous avons choisi cet état d'une part parce que le laser de F.I.L. délivre sa puissance maximale à la longueur d'onde correspondante, d'autre part parce que la dégénérescence rotationnelle de cet état ($2J''+1$) devrait donner une population suffisamment élevée.

Le photomultiplicateur (P.M) qui enregistre le signal de fluorescence des atomes de césium excités ne détecte que la fluorescence bleue correspondant à la transition Cs(7p)→Cs(6s) (ce P.M. est précédé d'un filtre qui ne laisse passer que cette longueur d'onde et est en outre inefficace dans le domaine spectral des autres raies de fluorescence) : le signal détecté par le P.M. lorsque le césium est excité à deux étages vers le niveau 8s, inférieur d'un facteur 20 environ à celui obtenu dans le cas de l'excitation directe 6s→7p, est donc proportionnel à la population du niveau 7p, peuplé par cascade radiative à partir du niveau 8s avec un taux de branchement de 40% ; on en déduit le rapport de la population $n(8s)$ du niveau 8s excité à deux étages sur la population $n(7p)$ du niveau 7p pompé directement :

$$n(8s) = \frac{n(7p)}{20} \times \frac{100}{40} = n(7p)/8 \quad (1)$$

Le pompage à deux étages vers le niveau 8s est donc environ dix fois moins efficace que le pompage direct vers le niveau 7p.

Le signal de fluorescence des produits CsH est de l'ordre de 3000c/s sur un fond de 1500c/s pour la réaction (1) $\text{Cs}(7p) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH}(J''=11) + \text{H}$; le plus petit signal discernable est d'environ 150c/s, ce qui correspond à un nombre limite de molécules détectable égal à $\frac{N(7p)_{J''=11}}{20}$ où $N(7p)_{J''=11}$ est le nombre des produits CsH($v''=0, J''=11$) formés dans la réaction (1). Si on appelle $\sigma(7p)_{J''=11}$ et $\sigma(8s)_{J''=11}$ les sections efficaces d'état à état des réactions (1) et (2), on peut écrire :

$$\begin{cases} N_{\text{CsH}}(7p) = K n(7p) \sigma(7p)_{J''=11} \\ N_{\text{CsH}}(8s) = K n(8s) \sigma(8s)_{J''=11} \end{cases} \quad (2)$$

où K est une constante indépendante de la réaction considérée (1) ou (2).

N'ayant observé aucun signal pour la réaction (2), sur un fond comparable à celui de la réaction (1), on peut déduire en utilisant (1) et (2) que :

$$N(8s)_{J''=11} \leq \frac{N(7p)_{J''=11}}{20} \text{ soit } \sigma(8s)_{J''=11} \leq \frac{\sigma(7p)_{J''=11}}{2.5} \quad (3)$$

Si on admet que pour un nombre donné de molécules CsH produites la population individuelle d'un niveau rovibrationnel de CsH donné est proportionnelle à sa dégénérescence rotationnelle et inversement proportionnelle au nombre total d'états peuplés, on peut donner une limite de la section efficace totale de la réaction (2), $\sigma_T(8s)$, par comparaison avec $\sigma_T(7p)$. Pour une énergie de collision de 0.09 eV, le nombre d'états quantiques de CsH accessibles pour une excitation sur Cs(8s), N_{CsH}^{8s} , est égal à :

$$N_{\text{CsH}}^{8s} = \sum_{v'', J'' \text{ accessibles}} (2J''+1) = 2884$$

et pour une excitation sur Cs(7p), on a :

$$N_{\text{CsH}}^{7p} = \sum_{v'', J'' \text{ accessibles}} (2J''+1) = 288$$

On en déduit le rapport

$$\frac{\sigma(8s)_{J''=11}}{\sigma_T(8s)} = \frac{\sigma(7p)_{J''=11}}{\sigma_T(7p)} \times \frac{23 \times N_{\text{CsH}}^{7p}}{23 \times N_{\text{CsH}}^{8s}} \quad (4)$$

d'où, en utilisant (3) :

$$\frac{\sigma_T(8s)}{\sigma_T(7p)} \leq \frac{2884}{288 \times 2.5} \approx 4$$

Etant donné la méthode très grossière d'évaluation, cette estimation n'a qu'une valeur indicative; on peut cependant admettre que la section efficace totale de la réaction $\text{Cs}(8s) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ est au plus du même ordre de grandeur que celle de la réaction $\text{Cs}(7p) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$.

Notons que dans les conditions expérimentales actuelles nous devrions détecter un signal d'environ $3000/20c/s$, soit $150c/s$, provenant de la réaction à partir du niveau Cs(7p) peuplé par cascade radiative. La limite de détection étant de l'ordre de $150c/s$, une amélioration minime du dispositif expérimental (du système de filtrage en particulier) devrait permettre d'observer ce signal dans un proche avenir. Ce signal "parasite" n'est pas gênant, et peut au contraire servir à calibrer les sections efficaces, puisque les contributions des réactions (1) et (2) peuvent être différenciées par la largeur des profils Doppler correspondants : pour une énergie de collision de 0.1 eV par exemple, les produits issus de Cs(8s) disposent d'une énergie quatre fois plus importante que ceux issus de Cs(7p), les profils Doppler sont par conséquent deux fois plus larges.

IV) INTERET DE CETTE ETUDE.

La conséquence la plus évidente de l'excitation électronique du césium est l'énergie supplémentaire dont disposent alors les produits. En particulier, plusieurs états vibrationnels de CsH peuvent être peuplés (voir fig.1), et il devient possible d'étudier la répartition de l'énergie des produits entre la vibration, la rotation et la translation, qui constitue une information précieuse sur la dynamique de la collision comme l'a montré l'étude de trajectoires classiques. Par exemple, la vibration du produit moléculaire est fortement liée à la durée de vie du complexe de collision, au phénomène de migrations de charge, à la géométrie d'entrée de la collision (si la réaction est favorisée en approche colinéaire, la vibration du produit moléculaire sera plus importante).

Il est cependant apparu dans de nombreuses expériences que l'effet de l'excitation électronique des réactants ne se résumait pas en général à un simple apport d'énergie supplémentaire. Ainsi, le mécanisme de la réaction, les sections efficaces totales et différentielles, la distribution d'énergie de translation des produits, etc., peuvent varier considérablement selon l'état électronique initial des réactants.

la réaction $O(^3P)+H_2 \rightarrow OH+H$ procède uniquement par abstraction (en configuration colinéaire, O se lie directement à l'atome d'hydrogène le plus proche), alors que dans $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$, le phénomène d'insertion est

prépondérant (comme son nom l'indique, O s'insère entre les deux atomes d'hydrogène en configuration perpendiculaire, puis forme un complexe linéaire H-O-H avant de se dissocier) [1][2]. Dans la réaction $\text{Ca}(^3\text{P}, ^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}^* + \text{N}_2$, le sens de variation de la section efficace de réaction avec l'énergie de collision E_c s'inverse selon le niveau de départ $\text{Ca}(^3\text{P})$ ou $\text{Ca}(^1\text{D})$: dans le premier cas elle augmente avec E_c , dans le second cas elle diminue quand E_c augmente [3]. L'influence de l'énergie électronique de départ sur la section efficace différentielle a été également observée : l'angle de diffusion des produits NaCl dans les réactions $\text{Na}(3s, 3d, 4d) + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$ s'affine lorsque l'énergie électronique initiale de Na augmente [4]. L'existence de barrières de potentiel sur certaines voies de réaction a été mise en évidence : Pour une énergie de collision de 18 kcal/mole, on observe la réaction $\text{Na}(4^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NaO} + \text{O}$ alors que les systèmes $\text{Na}(5^2\text{S}_{1/2}, 3^2\text{P}_{3/2}) + \text{O}_2$ ne réagissent pas bien que la réaction soit énergétiquement autorisée [4]; de même, la réaction $\text{K}(7s) + \text{H}_2 \rightarrow \text{KH} + \text{H}$ a été observée en cellule tandis que dans les mêmes conditions le système $\text{K}(5d) + \text{H}_2$ ne réagit pas [5].

ANNEXE : LES DIODES LASER

A) Choix de ce type de laser

1 ^{er} étage (longueur d'onde (Å))	source excitatrice	2 ^{ème} étage (longueur d'onde (Å))	source excitatrice (éventuellement, colorant utilisé)
$6S_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$ (8523)	Diode laser HITACHI HLP 1400	$\rightarrow 8S_{1/2}$ (8523)	Laser à colorant COHERENT CR 599 (Styryl 11)
		$\rightarrow 7D_{3/2, 5/2}$ (6985, 6975)	Laser à colorant COHERENT CR 599 (Pyridine 2)
		$\rightarrow 9S_{1/2}$ (6588)	Laser à colorant COHERENT CR 599 (Pyridine 1)
$6S_{1/2} \rightarrow 6P_{1/2}$ (8946)	Diode laser MITSUBISHI ML 3101	$\rightarrow 6D_{3/2}$ (8763)	Diode laser MITSUBISHI ML 3101

Tableau 1 : Types de lasers utilisés pour l'excitation du césium à deux étages.

L'utilisation de diodes laser continues monomodes s'est imposée lorsque nous avons voulu porter les atomes de césium dans les niveaux (8S, 9S, 6D, 7D) à partir de l'état fondamental (6S). Les longueurs d'onde requises pour une excitation directe, dans le proche UV, sont inaccessibles aux lasers continus monomodes; seul un pompage à deux étages, par l'intermédiaire du niveau relais Cs(6P) est possible. Les transitions $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{1/2}$ et $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$ sont situées dans l'I.R. proche (respectivement 8945 Å et 8523 Å), zone de prédilection des diodes laser, auxquelles a donc été systématiquement dévolue l'excitation du premier étage. Le second étage, quant à lui, a été confié selon les cas soit à une diode, soit à un laser à colorant (voir tableau I). D'autres

caractéristiques ont motivé notre choix : compacité, facilité d'utilisation, stabilité en fréquence et en puissance sans asservissement externe en particulier; Les seuls inconvénients par rapport aux lasers à colorant sont d'une part la faible puissance délivrée, inférieure à 15 mW pour les diodes que nous avons utilisé; mentionnons que les performances des diodes laser progressent très rapidement puisqu'on arrive aujourd'hui à des puissances de l'ordre de 50 mW et les réseaux de diodes permettent déjà d'atteindre des puissances supérieures à 200 mW en régime monomode continu [6]; d'autre part l'étroitesse de la bande spectrale accessible ($\approx 3-4$ nm) qui ne permet pas d'accéder avec une diode aux différents sous-niveaux de structure fine de Cs(6P), par exemple.

B) Caractéristiques des diodes utilisées.

Lors de la première expérience de physique atomique utilisant une diode laser, Bölger et Diels, en 1968, excitaient le césium de l'état fondamental vers le niveau $6P_{3/2}$ [7]. L'idée n'est donc pas nouvelle d'utiliser une telle source laser dans ce but. Depuis, de nombreuses équipes ont utilisé et amélioré cette technique et une littérature importante lui a déjà été consacrée (pour un article de revue, voir [8]). Nous allons donc nous contenter d'en rappeler succinctement les principales caractéristiques avant de décrire notre montage expérimental.

1) Principe de fonctionnement.

Le principe de l'émission laser dans un dispositif à semiconducteurs de type Ga Al As est schématisé sur la figure 1. Lorsqu'on polarise en direct la jonction p-n, des électrons de la région de type n sont injectés dans la région de type p (1). Un semiconducteur de type p (2) à large gap confine les porteurs injectés dans la zone active, réalisant ainsi une inversion de population entre les bandes de valence et de conduction (fig.1b)). Les électrons et les trous se recombinent alors en émettant des photons d'énergie environ égale à celle du gap dans la région active. L'indice de réfraction de cette zone est toujours supérieur à celui des deux autres couches semiconductrices et varie transversalement de façon à réaliser un guide d'onde diélectrique qui, joint aux miroirs semi-réfléchissants que sont les faces clivées du semiconducteur, constitue une cavité laser très acceptable.

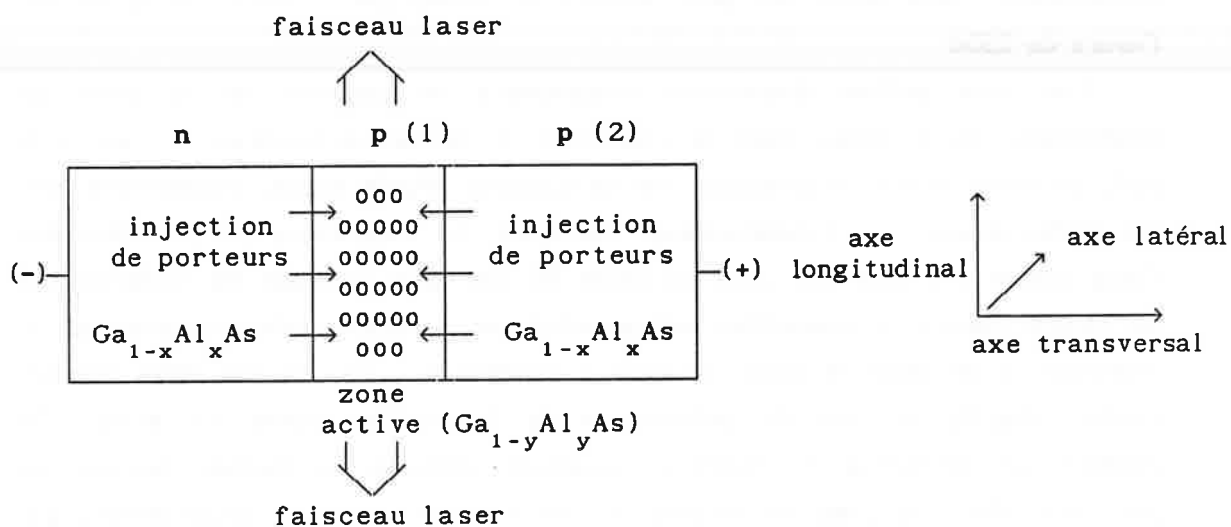


fig. 1 a) : Principe de la diode laser à double hétérojonction.

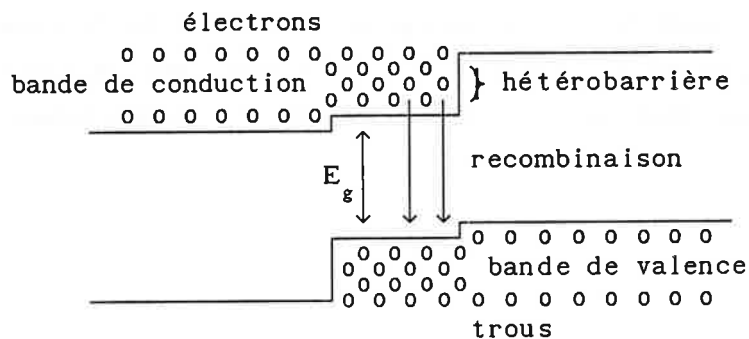


fig. 1 b) : inversion de population par confinement des porteurs

2) Modes transverses et longitudinaux; polarisation.

Comme dans toute cavité, le mode longitudinal est caractérisé par le nombre q de demi longueurs d'onde comprises entre ses extrémités, soit

$$q \lambda/2 = n L$$

L étant la longueur de la cavité et n l'indice de réfraction du milieu intra-cavité. Dans notre cas pour $\lambda=8523 \text{ \AA}$, $L \approx 300 \text{ \mu m}$, $n=3.4$, et q est de l'ordre de 2500

Les très petites dimensions transversale et latérale de la zone de confinement du faisceau laser à l'intérieur de la cavité (environ $0.1 \text{ \mu m} \times 3 \text{ \mu m}$), du même ordre de grandeur que la longueur d'onde émise, n'autorisent que les modes transverses fondamentaux. En outre, Le coefficient de réflexion des faces clivées est supérieur pour un mode TE que pour un mode TM (polarisation du champ électrique respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de la jonction). C'est donc le mode transverse fondamental TE qui est effectivement réalisé (fig.2); le taux de polarisation de la lumière émise est élevé : le rapport des intensités maximale et minimale obtenues en faisant tourner un polariseur dans un plan perpendiculaire au faisceau (taux de polarisation) est de l'ordre de 200 (pour la diode Hitachi HLP 1400 à une puissance optique de 10 mW).

En pratique, Le spectre d'émission est largement dominé par une seule composante (correspondant à un mode longitudinal donné) de largeur $\approx 30 \text{ MHz}$ et d'intensité environ 100 fois supérieure à toutes les autres. En contrepartie, cette géométrie est responsable de la divergence importante du faisceau et de son ellipticité: Typiquement, l'angle de divergence est d'environ 30° perpendiculairement au plan de la jonction et de 15° parallèlement (diode Hitachi HLP 1400).

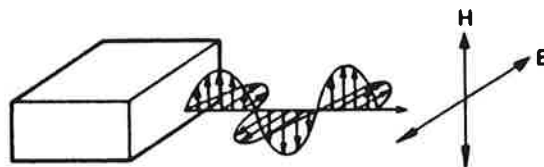


fig. 2 : Polarisation de la lumière émise.

3) Caractéristiques spectrales de l'émission.

Un des aspects les plus intéressants des diodes laser est leur accordabilité. Dans la plupart des cas, le balayage est obtenu par variation de température, et un modèle simple permet d'en rendre compte qualitativement [8].

Considérons que le mode M qui oscille est le plus proche du sommet $\lambda_p(T)$ de la courbe de gain. Sa longueur d'onde $\lambda_1(T)$ est égale à

$$\lambda_1(T) = 2n(T)L/M$$

où $n(T)$ est l'indice de réfraction à la température T et M est l'entier le plus proche de $2n(T)L/\lambda_p(T)$, que l'on écrira $\text{int}[2n(T)L/\lambda_p(T)]$.

La variation de l'indice de réfraction $n(T)$ est supposée linéaire

$$n(T) = n_0 + p T$$

La dépendance en température du sommet de la courbe de gain $\nu_p(T) = c/\lambda_p(T)$, liée à la variation du gap, est donnée par une expression de la forme

$$\nu(T) = \nu_{p,0} - \alpha T^2 / h(T + \theta)$$

$\nu_{p,0}$ est la valeur de la fréquence extrapolée au zéro absolu et h la constante de Planck. α et θ sont caractéristiques du semiconducteur.

La dépendance en température de la longueur d'onde de la diode s'écrit alors :

$$\lambda_1(T) = 2L (n_0 + p T) \text{int} [(2L/c)(n_0 + p T)(\nu_{p,0} - \alpha T^2 / h(T + \theta))]^{-1}$$

La figure 3 montre l'application de cette formule à une diode de type GaAlAs avec les paramètres suivants :

$$L = 300 \mu\text{m}, \quad p = 1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \quad n_0 = 3.55, \quad \alpha = 5.40 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}, \\ \theta = 204 \text{ K et } \nu_{p,0} = 3.67 \times 10^{14} \text{ Hz.}$$

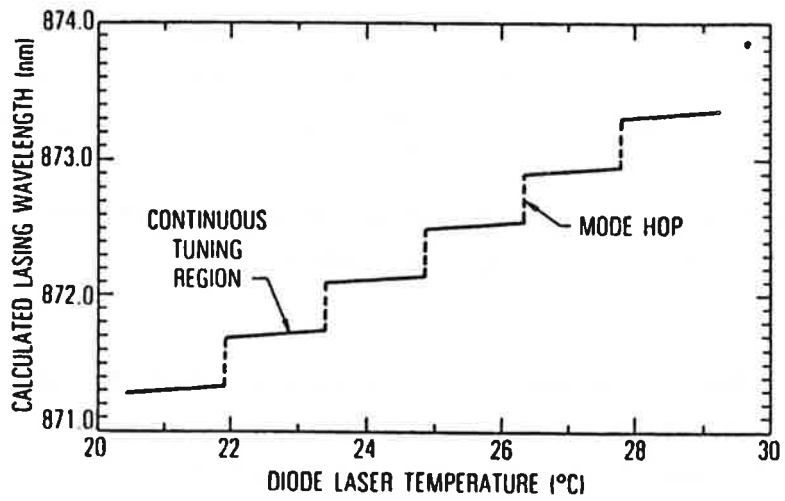
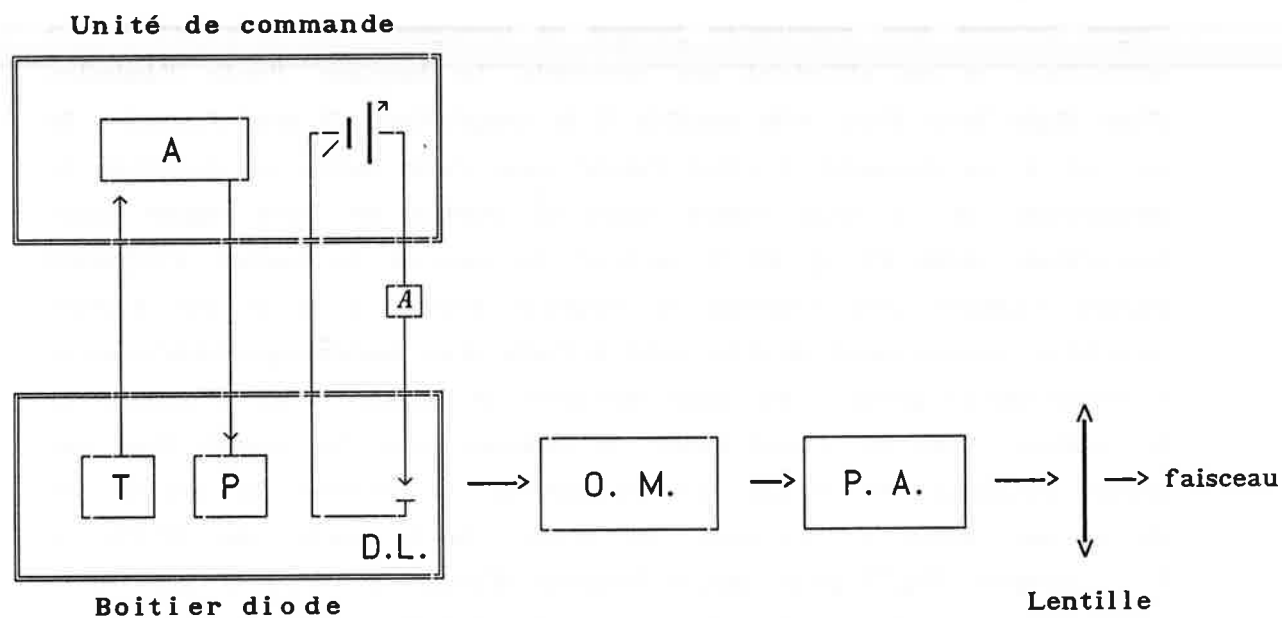


fig.3 : Variation de la longueur d'onde émise avec la température
(d'après [3])



- A : alimentation et asservissement du dispositif à effet Peltier
 T : Thermistance
 P : dispositif à effet Peltier
 O.M. : Objectif de Microscope (focale: 8mm; ouverture numérique: 0.5)
 P.A. : Prisme Anamorphoseur
 D.L. : Diode Laser

fig. 4 : schéma de montage de la diode laser.

4) Montage expérimental. Caractéristiques des diodes utilisées.

Le montage expérimental est décrit sur la figure 4; ce dispositif (boîtier de la diode et électronique d'asservissement en courant et en température) a été conçu et réalisé au Laboratoire Aimé Cotton. La diode laser est placée au foyer d'un objectif de microscope de focale 8mm suivi d'un

prisme anamorphoseur dont le but est de corriger l'ellipticité du faisceau. Ce dispositif permet d'obtenir un faisceau dont les caractéristiques spatiales à longue distance sont excellentes puisque sa divergence est inférieure à 0.5 milliradians et son ellipticité non mesurable. La longueur d'onde d'émission d'une diode laser étant très sensible à la température, il est nécessaire de recourir à un dispositif à effet Peltier pour faire varier et stabiliser la température de la diode (notre dispositif permet de faire varier cette température entre 5°C et 45 °C environ); le contrôle du courant d'injection permet d'ajuster plus finement la longueur d'onde. Celle ci est d'abord recherchée grossièrement (à 0.5Å près) à l'aide d'un lambdascope (spectroscopie à réseau calibré grâce à une lampe spectrale) en faisant varier uniquement la température; dans un second temps, le faisceau laser est envoyé dans une cellule contenant du césium, et on cherche à observer la lumière de fluorescence émise à résonance. On établit de la sorte une droite de fonctionnement (fig.5) pour chaque longueur d'onde; les deux droites de la figure 5 correspondent à l'excitation à partir des deux niveaux de structure hyperfine $F''=3$ et $F''=4$ de l'état $Cs(6s_{1/2})$ vers les niveaux $Cs(6P_{3/2}, F'=F'')$. L'écart entre ces niveaux (8.99 GHz) nous a permis de calibrer la variation de la longueur d'onde émise en fonction de la température et du courant d'injection :

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = 0.83 \text{ \AA}/^\circ\text{C}$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta I} = 0.22 \text{ \AA}/\text{mA}$$

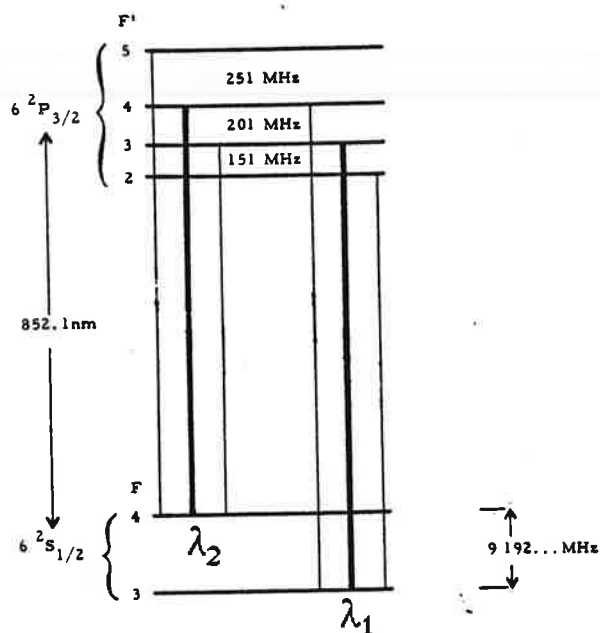
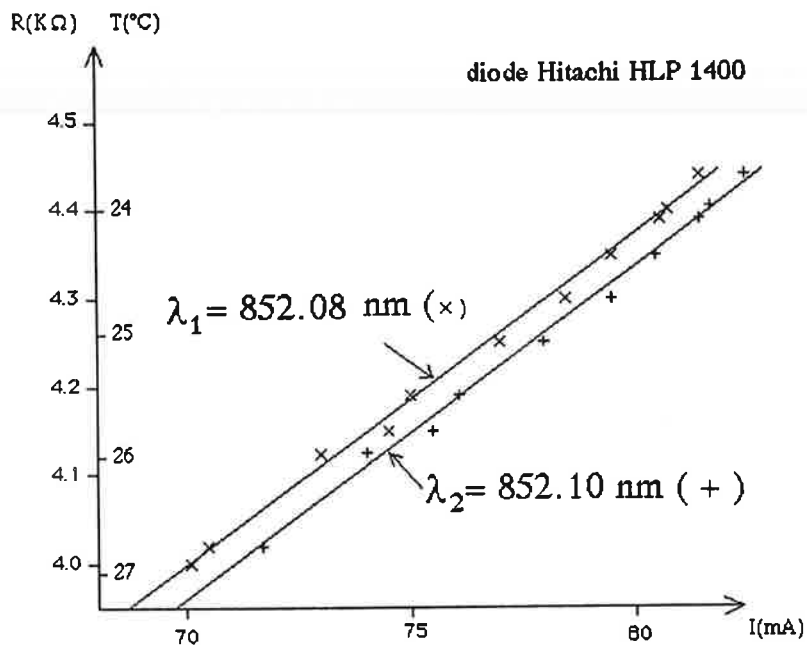


fig.5 : Droites de fonctionnement de la diode Hitachi HLP 1400.

références

- [1] R.J. Buss et al, Chem.Phys. Lett., 82, 386 (1981)
- [2] Stefan Drawin, Thèse de l'Université Paris XIII (1990)
- [3] E.Verdasco & A.Gonzalez Ureña, J. Chem. Phys., 93, 428 (1990)
- [4] P.S Weis et al, in "Recent Advances in Molecular Reaction Dynamics", editions du CNRS, Paris (1986)
- [5] King-Chuen Lin & Hai-Chou Chang, J. Chem. Phys., 90, 6151 (1989)
- [6] J.-M. Verdiell, thèse de l'Université Paris XI (1990)
- [7] B. Bölger & J.C. Diels, phys. Lett., 28, p 401 (1968)
- [8] J.C. Camparo, Comtemp. Phys, 25, p 443, (1985)

CONCLUSION

Des techniques expérimentales "à haute résolution" (jet supersonique, excitation du césium et détection des produits CsH par lasers continus monomodes) ont permis de connaître en détail la réaction photochimique $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2 \rightarrow \text{CsH}+\text{H}$. En particulier, toutes les sections efficaces, aussi bien totales que différentielles, sont résolues en J (nombre quantique de rotation de CsH).

L'hypothèse du mécanisme de harponnage, proposé par l'équipe du Laboratoire de Chimie Quantique de l'Université de Toulouse sur la base de calculs de surfaces de potentiel *ab initio* en géométrie colinéaire et d'un "effet de structure fine" que nous avons observé, a été confirmé par l'observation d'un "effet de structure hyperfine" prédit par ce modèle.

Les sections efficaces totales ont été mesurées individuellement pour tous les niveaux rotationnels accessibles de CsH à différentes énergies de collision. Il s'avère que la forme de la distribution rotationnelle ne varie pas avec l'énergie de collision dans le domaine considéré (0.015-0.15eV). Les fonctions d'excitation confirment les seuils de réaction et montrent qu'il n'y a pas de barrière de potentiel sur le chemin de réaction.

C'est en outre une des toutes premières fois que des sections efficaces de réaction *absolues* ont pu être déterminées par fluorescence induite par laser: à une énergie de collision de 0.09eV, la section efficace totale (intégrée sur tous les J) à partir de $\text{Cs}(7P_{1/2})$ est de l'ordre de 1\AA^2 .

Les distributions angulaires des produits de réaction dans le repère du centre de masse ont été mesurées par déconvolution des profils de fluorescence (technique Doppler): comme dans la majorité des réaction de harponnage, les produits CsH sont diffusés préférentiellement vers l'avant, la forme de la distribution variant assez peu avec l'énergie de collision et la valeur de J.

Des calculs de trajectoires quasi-classiques utilisant un potentiel semi-empirique à trois dimensions ont permis de rendre compte des distributions rotationnelles et angulaires; ils ont montré l'importance de phénomènes tels que les migrations de charges et ont permis de dégager de nombreuses corrélations entre les paramètres collisionnels (paramètre d'impact, durée de vie du complexe de collision) et l'état interne (énergie de rotation) et externe (distribution angulaire) des produits de réaction.

Nous avons entrepris d'étudier la réactivité du système lorsque le césium est dans un état plus excité que Cs(7P). Il est pour cela nécessaire de réaliser une excitation à deux étages utilisant le niveau relais Cs(6P). Des résultats préliminaires sur les systèmes Cs(8S,9S,6D,7D)+H₂ → CsH+H montrent que la section efficace de réaction à partir de ces niveaux excités est au plus égale à celle du système Cs(7P)+H₂ → CsH+H. Ces travaux sur la réactivité des états excités du césium se poursuivent actuellement.

Nous disposons d'ores et déjà d'un ensemble de données aussi bien théoriques qu'expérimentales qui font de la réaction Cs(7P)+H₂ → CsH+H une des mieux connues actuellement. Cette connaissance sera bientôt encore approfondie puisque des calculs de surfaces de potentiel *ab initio* à trois dimensions sont en cours et permettront de calculer quantitativement des sections efficaces différentielles résolues en J, directement comparables à l'expérience mais aussi aux calculs de dynamique quasi-classique, rendant possible la confrontation toujours intéressante de résultats classiques et quantiques.

Nous avons acquis tout au long de cette étude la maîtrise de techniques expérimentales jusqu'ici peu exploitées dans le domaine de la dynamique réactionnelle, en particulier en ce qui concerne la détection des produits de réaction par fluorescence induite par laser: mesures de sections efficaces absolues, de distributions angulaires par déconvolution des profils Doppler, sélection angulaire des produits de réaction par absorption saturée, par exemple. Ces techniques pourront être exploitées dans des conditions plus favorables (plus grande largeur spectrale des profils Doppler) dans le cadre de la réaction Ti+O₂ → TiO+O, pour laquelle notre équipe développe actuellement l'appareillage expérimental.

TABLE DES MATIERES

introduction	5
Chapitre 1 : La réaction $Cs^* + H_2 \rightarrow CsH + H$. Etude théorique.	9
1-I Les surfaces de potentiel	12
1-II Calculs de dynamique hémiquantique. Effet de structure fine	23
1-III Effet de structure hyperfine	27
1-IV Calculs quantiques des sections efficaces totales et différentielles	35
1-V Conclusion	41
Chapitre 2 : Le dispositif expérimental.	45
2-I Les jets	49
2-II L'excitation du césium	55
2-III La détection des produits de réaction	57
Appendice A : Zone d'interaction des atomes de césium du jet avec le laser exciteur	71
Appendice B : Calcul de la pulsation de Rabi en régime de saturation cohérente	75
Chapitre 3 : Résultats expérimentaux	83
3-I Sections efficaces totales (article à J.Chem.Phys.)	85
3-II Sections efficaces différentielles (article à J.Chem.Phys.)	111
3-III Effets de saturation (article à Laser Chem.)	123
Appendice : Calcul du signal d'écart à l'absorption linéaire	135
Chapitre 4 : Calcul de trajectoires quasi-classiques	139
4-I Introduction	140
4-II Le potentiel	144
4-III Le calcul des trajectoires	154
4-IV Résultats et interprétation	168
4-V Conclusion	198
Appendice : Corrélations entre les paramètres collisionnels	201

Chapitre 5 : Excitation du césium sur les niveaux Cs(8S,9S,6D,7D)	217
5-I Théorie	220
5-II Difficultés de détection des produits	221
5-III Limite supérieure de la section efficace de la réaction Cs(8S)+H ₂ →CsH+H	222
5-IV Intérêt de cette étude	224
Annexe : Les diodes laser	227

Résumé

La réaction photochimique $\text{Cs}(7P)+\text{H}_2\rightarrow\text{CsH}+\text{H}$ a été étudiée dans une expérience de collisions en jets croisés utilisant les techniques laser à haute résolution: un premier laser excite le césium sur un des niveaux $7P_{1/2}$ ou $7P_{3/2}$; un deuxième laser permet de détecter les produits CsH par fluorescence induite dans un état rovibrationnel donné ($v=0,J$). Le mécanisme de la réaction, le "harponnage", associé au couplage spin-orbite à grande distance, a été mis en évidence à travers la différence de réactivité des niveaux de structure fine du césium. Ce mécanisme a été confirmé par l'observation, sur certains niveaux de structure hyperfine, d'une variation de réactivité lorsqu'on fait tourner la polarisation du premier laser. La section efficace totale de réaction a été estimée à 1Å^2 pour une excitation $\text{Cs}(7P_{1/2})$; elle est quatre fois moindre pour une excitation $\text{Cs}(7P_{3/2})$. Nous avons mesuré les sections efficaces totales et différentielles (technique Doppler) en fonction de l'énergie de collision pour tous les niveaux rotationnels accessibles de CsH. Parmi les résultats importants, citons l'absence de barrière de potentiel sur le chemin de réaction, l'absence de complexe intermédiaire de longue durée de vie, la diffusion préférentiellement "vers l'avant" des produits CsH. Des calculs de trajectoires quasi-classiques ont permis de rendre compte de ces mesures et d'expliquer certains résultats, par exemple la superposition à la diffusion vers l'avant d'une composante isotrope, due aux collisions à grand paramètre d'impact. Nous avons également testé la réactivité du césium dans des états plus excités (8S,9S,6D,7D) peuplés par deux lasers en utilisant le niveau relais 6P. L'absence de signal de fluorescence détectable indique que la section efficace totale de réaction pour ces états est inférieure à celle de l'état 7P.

mots clés

Collisions réactives

lasers

fluorescence induite par laser

harponnage

jets croisés

haute résolution

saturation cohérente

trajectoires classiques

