

Quatre dates importantes

1927 : Hund et Mulliken créent le modèle des orbitales moléculaires (OM = zone de l'espace où l'on a de fortes chances de trouver les électrons d'une molécule)

1932 : Landau - Zener - Stueckelberg développent une théorie des croisements évités dans les collisions entre deux systèmes atomiques

1965 : Fano et Lichten étendent ces modèles aux collisions violentes symétriques ($Ar^+ - Ar$; $Ne^+ - Ne$; $Kr^+ - Kr$)

Début des années 1970 : lors d'un voyage en train alors qu'il rentre d'un congrès, Michel Barat, expérimentateur de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) a l'intuition qui va lui permettre d'étendre le modèle de Fano - Lichten aux collisions asymétriques. Avec Lichten, ils vont rationaliser ceci dans une publication de 1972.

Hypothèses de départ

Même dans les milieux très chauds, la vitesse d'approche des atomes ou des ions en collision (due à l'agitation thermique) est souvent bien inférieure à celle des électrons sur leur orbite

⇒ On considère la formation transitoire d'une quasi-molécule au moment de la collision, ce qui permet d'utiliser les outils de la chimie quantique

⇒ On travaille avec les OM de cette quasi-molécule

Comment l'excitation / ionisation des atomes et des ions se déroulent-elles dans les conditions violentes ?

Energies des OM de la quasi-molécule

Prenons l'exemple de la collision $Na^+ - Ne$

Les orbitales de Na^+ (respectivement Ne) sont, par ordre d'énergie croissante,

1s orbitale de cœur qui contient deux électrons

2s et 2p orbitales de valence qui contiennent huit électrons

3s orbitale de Rydberg qui sont vides (on dit vacantes)

Pour la quasi-molécule, l'OM occupée par des électrons la plus haute en énergie est $2p(Na^+) + 2p(Ne) = \sigma 2p$

l'OM vide la plus basse en énergie est $3s(Na^+) + 3s(Ne) = \sigma 3s$

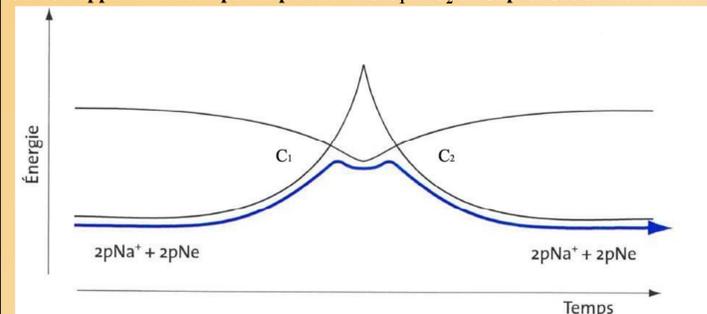
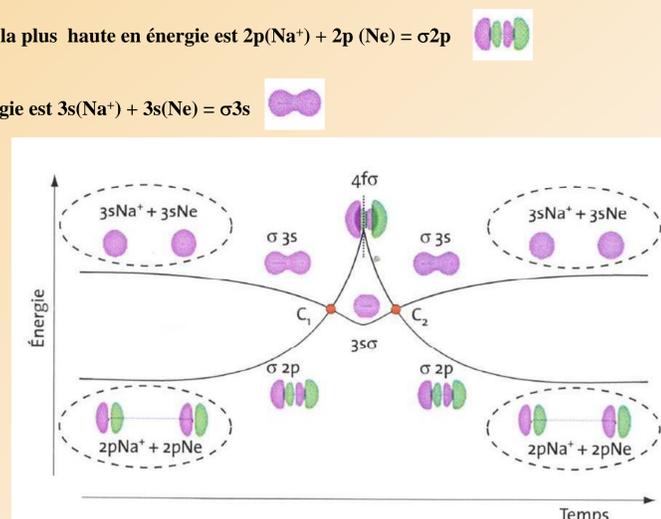
Lorsque Na^+ et Ne n'interagissent pas, $\sigma 2p$ est plus basse en énergie que $\sigma 3s$

Pendant le choc (lorsque Na^+ et Ne interagissent), $\sigma 2p$ voit son énergie augmenter,

passer au-dessus en énergie de $\sigma 3s$ pour que $\sigma 2p$ puisse conserver sa forme (sa symétrie) : on dit qu'elle est promue vers l'OM $4f\sigma$

Après le choc (lorsque Na^+ et Ne n'interagissent plus), $\sigma 2p$ repasse en énergie sous $\sigma 3s$

On voit apparaître deux points particuliers C_1 et C_2 où $\sigma 2p$ et $\sigma 3s$ se croisent en énergie

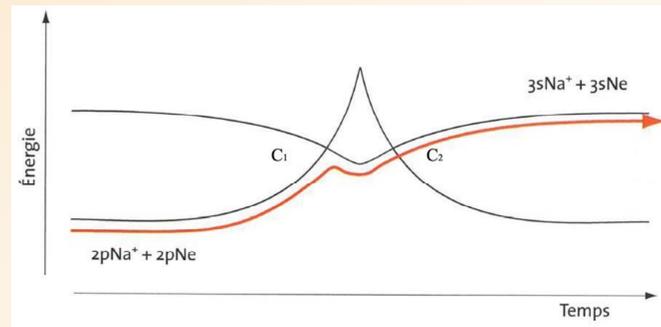


Collisions à faible vitesse

Les électrons initialement dans $\sigma 2p$ passent dans $\sigma 3s$ en C_1 et reviennent sur $\sigma 2p$ en C_2

même si cela implique un changement de forme (de symétrie) de l'OM c'est-à-dire un changement de la distribution spatiale des électrons

⇒ Ils suivent le chemin d'énergie la plus faible - On dit que le croisement est évité



Collisions à forte vitesse

Les changements de forme (de symétrie) de l'OM peuvent ne pas avoir lieu

⇒ Il existe une probabilité significative pour qu'un des deux électrons (ou les deux) initialement dans la $\sigma 2p$ passe dans la $\sigma 3s$ en C_1

mais reste dans la $\sigma 3s$ en C_2

A l'issue de la collision, l'énergie du système n'est pas la plus faible possible : on est dans un état excité ou ionisé - On dit que le croisement est permis

On explique ainsi l'excitation / ionisation lors des chocs violents

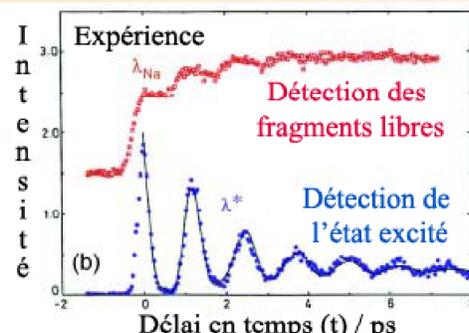
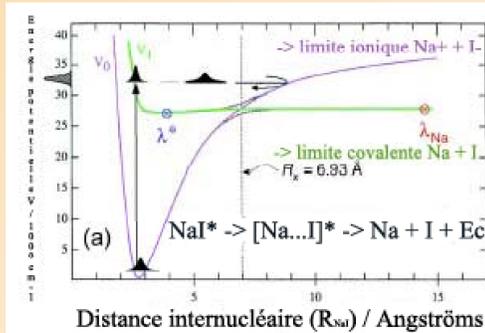
Apports et perspectives du modèle de Fano - Barat - Lichten

Pour que l'on puisse avoir excitation / ionisation lors des chocs violents, il faut que l'OM $\sigma 2p$ puisse être promue en OM $4f\sigma$ ⇒ il faut que l'OM $\sigma 2p$ corrèle avec $4f\sigma$

Le modèle de Fano - Barat - Lichten permet de prévoir les relations de corrélation entre OM et de tracer les courbes d'énergie des OM en fonction de la distance entre les noyaux à la fois pour des collisions faiblement dissymétriques comme celle présentée ci-dessus mais aussi pour des collisions fortement dissymétriques.

L'étude des collisions atome - atome ou ion - atome qui sont des systèmes d'intérêt en physique s'est poursuivie pendant une quinzaine d'années après ces travaux.

L'existence de croisements évités et de croisements permis a été démontrée pour des systèmes d'intérêt en chimie : c'est ce qui a permis à Ahmed Zewail d'obtenir le Prix Nobel de Chimie en 1999.



Sur la figure (a), le système NaI est initialement dans le puits de la courbe violette. Il est alors dans un état stable. Il est ensuite excité (voir le poster le laser à CO_2 et l'ISMO) et atteint la courbe verte au niveau du point qui se situe à l'aplomb du point de départ. Ce point n'est pas un point d'énergie minimale : le système va donc évoluer et c'est la courbe verte qui contrôle le mouvement des noyaux. Au niveau du croisement des courbes vertes et violettes (à 6,93 Å), il y a deux possibilités. Si le croisement est évité, c'est la courbe violette qui va prendre le contrôle et on ne pourra pas détecter de fragments Na neutres. Si le croisement est permis, la courbe verte continue de contrôler le mouvement des noyaux et on pourra détecter des fragments Na neutres. La figure (b) représente la quantité de fragments Na neutres (i) en bleu en instantané pour une distance interatomique d'environ 3,5 Å et (ii) en rouge en cumulé pour une distance interatomique d'environ 15 Å. Sur la courbe rouge, on voit qu'on détecte des fragments Na neutres : le croisement est donc permis. On voit cependant que la quantité de fragments neutres augmente au cours du temps. Cela signifie que tous les systèmes NaI excités n'empruntent pas directement le croisement. Une partie est piégée et oscille à l'énergie d'excitation et, à chaque oscillation, une partie de ces systèmes NaI excités emprunte le croisement. On retrouve ces oscillations au niveau de la courbe bleue et c'est pour cette raison que les pertes au niveau des maxima de la courbe bleue correspondent aux marches de la courbe rouge.



Et aujourd'hui ?

Michel Barat

Michel Barat, Jean Durup et Florence Fayard ont fondé le LCAM (Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires) en 1978. Michel Barat en a été le directeur pendant 12 ans. Le LCAM fait maintenant partie de l'ISMO. Michel Barat est retraité mais participe toujours, de manière très active, comme chercheur bénévole, aux activités du groupe « Structure et dynamique des systèmes isolés complexes » de l'ISMO.



Domaines d'applications des collisions

Les activités du LCAM se sont progressivement détachées des collisions atome - atome ou ion - atome pour se tourner vers des collisions mettant en jeu des systèmes moléculaires ou vers des collisions sur des surfaces (voir le poster la SIMS ou quand une découverte du LPS est utilisée au quotidien par des chimistes de l'ISMO pour la présentation de certaines des activités dans ce domaine). Par contre, la chimie quantique est toujours un domaine développé à l'ISMO. L'un des principaux domaines d'applications des collisions mettant en jeu des systèmes moléculaires est l'astrophysique.

nébuleuse à la tête de cheval illustrant des zones de formation de H_2 dans le milieu interstellaire



La chimie quantique à l'ISMO

La chimie quantique continue à l'ISMO au travers des activités de l'équipe « Approches théoriques en dynamique quantique » qui regroupe à la fois des chimistes et des physiciens. Les applications en astrophysique restent le centre d'intérêt des chimistes de cette équipe :

Victor Sidis, Dominique Teillet-Billy, Muriel Sizun, Nathalie Rougeau, Sven Nave

