



**HAL**  
open science

## Collisions moléculaires en phase gazeuse

Grégoire Guillon, Pascal P. Honvault, Maxence Lepers, Francois Lique,  
Thierry Stoecklin

► **To cite this version:**

Grégoire Guillon, Pascal P. Honvault, Maxence Lepers, Francois Lique, Thierry Stoecklin. Collisions moléculaires en phase gazeuse. *Reflots de la Physique*, 2019, 61, pp.26-31. 10.1051/refdp/201961026 . hal-02116112

**HAL Id: hal-02116112**

**<https://hal.science/hal-02116112>**

Submitted on 30 Apr 2019

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

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

# Collisions moléculaires en phase gazeuse

## Récents développements théoriques et perspectives

Grégoire Guillon<sup>(1)</sup>, Pascal Honvault<sup>(1)</sup> (pascal.honvault@univ-fcomte.fr), Maxence Lepers<sup>(1)</sup>, François Lique<sup>(2)</sup> et Thierry Stoecklin<sup>(3)</sup>

(1) Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne/Franche-Comté, 21078 Dijon Cedex.

(2) Laboratoire Ondes et Milieux complexes, UMR 6294 CNRS/Université Le Havre Normandie, 76063 Le Havre Cedex.

(3) Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255 CNRS/Université de Bordeaux, 33405 Talence Cedex.

L'étude théorique des collisions entre atomes et molécules permet, grâce à la résolution d'état à état des simulations numériques basées sur la physique quantique, une description détaillée des mécanismes mis en jeu et contribue grandement à améliorer les modèles atmosphériques et astrophysiques.

Dans cet article, après avoir présenté les méthodes de dynamique actuelles, nous donnons des exemples clés d'intérêt pour le milieu interstellaire, l'atmosphère terrestre et les milieux (ultra)froids, et présentons les défis majeurs à relever.

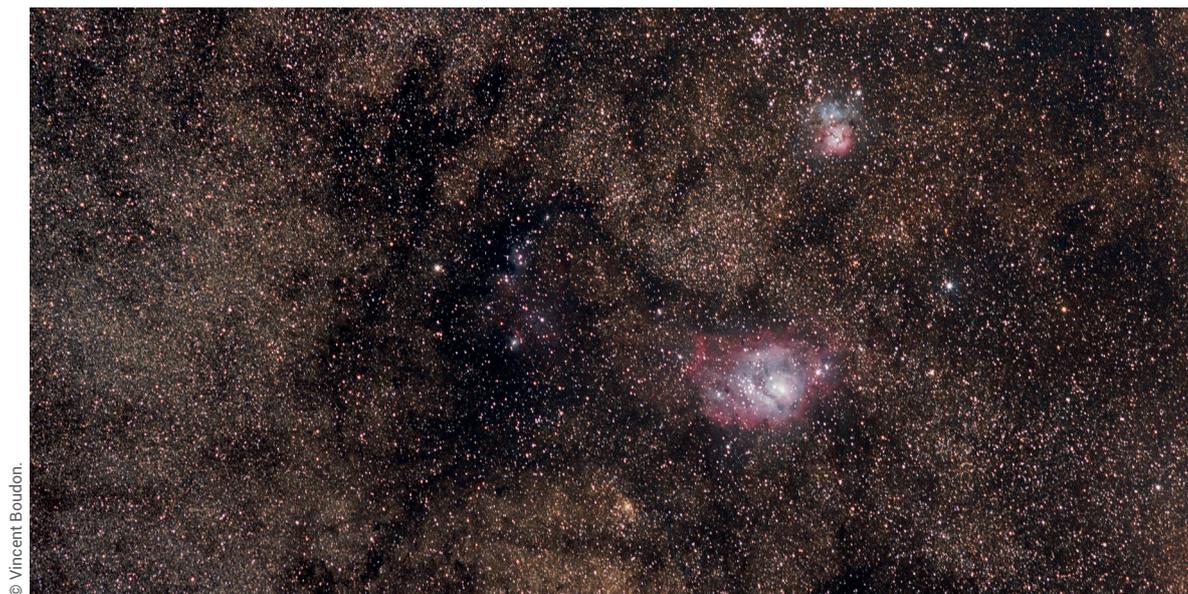
L'étude des collisions moléculaires constitue une source d'informations précieuses aussi bien sur la structure des molécules, en complément des méthodes optiques plus directes comme la spectroscopie, que sur leur comportement dynamique. Ces collisions ont lieu dans un environnement donné, comme l'atmosphère terrestre, ou dans des conditions expérimentales précises, en faisceaux moléculaires croisés par exemple. Une collision binaire est la rencontre entre deux partenaires, l'un étant le projectile et l'autre la cible. On parle de collision moléculaire lorsqu'au moins une des espèces en jeu est une molécule. Ces deux partenaires sont souvent appelés, par abus de langage, « réactifs », car ils peuvent engendrer, en sortie de l'événement collisionnel, des produits de nature différente, par réarrangement des liaisons chimiques. Mais ce n'est pas toujours le cas. On distingue ainsi, pour des collisions moléculaires, trois éventualités :

- les **collisions élastiques** pour lesquelles les produits sont identiques aux réactifs, mais en plus dans le même état interne (électronique, vibrationnel et rotationnel) ; ces derniers subissent une simple déflexion, renseignant sur les forces moléculaires en jeu ;
- les **collisions inélastiques**, où l'état énergétique d'un des partenaires au moins change au cours de l'évènement, donnent lieu à un transfert d'énergie

entre deux modes de mouvement : par exemple de l'énergie cinétique de translation sera convertie en énergie de rotation ou de vibration ;

- enfin, les **collisions réactives**, où l'état interne et la nature des entités sont modifiés, faisant apparaître de nouvelles espèces chimiques. Ce dernier type de collisions est l'équivalent des réactions chimiques vues sous l'angle physique.

La théorie générale de la diffusion par un potentiel, qui constitue l'outil théorique d'analyse d'une situation expérimentale précise de collision entre deux espèces, comme un atome et une molécule, est un sujet bien établi en physique mathématique, aussi bien classique que quantique. Cette théorie permet de calculer une quantité fondamentale : la **section efficace de collision**. À partir de cette grandeur, il est aisé d'obtenir toute une gamme d'observables, comme des coefficients de transport ou des vitesses de réactions. Une collision est intrinsèquement un évènement dynamique, se déroulant dans le temps. En l'occurrence, les collisions réactives ont d'abord été modélisées dans les années 1950 par des approches classiques (donc dépendantes du temps), par la résolution des équations de Hamilton, se basant sur des potentiels modèles. Mais, d'un point de vue quantique, malgré la grande complexité du phénomène dans la région



© Vincent Boudon.

### Deux nébuleuses extra-galactiques observées (en rose sur la photo) dans la constellation du Sagittaire.

En haut : nébuleuse M20 (dite « Trifide »), située à 4100 al (années-lumière) et d'un diamètre de 21 al. C'est un nuage moléculaire (hydrogène, CO...) et de poussières.

En bas : nébuleuse M8 (dite « de la Lagune »), située à 5900 al et d'un diamètre de 110 al. C'est un nuage d'hydrogène et de poussières, avec d'intenses raies d'émission moléculaires.

d'interaction, seul l'état des réactifs dans la voie d'entrée et celui des produits dans la voie de sortie importent. On parle alors d'asymptotes d'entrée et de sortie, pour lesquelles le mouvement relatif de la particule et de la cible est libre de toute interaction. La dépendance temporelle s'évanouit alors, et il devient possible de dériver un formalisme quantique indépendant du temps en plus de celui dépendant du temps, avec un opérateur qui relie de façon univoque un état « initial » à un état « final », et une probabilité de transition associée donnée par la mécanique quantique. Ce dernier formalisme se révèle fort efficace aux basses énergies, où les méthodes de propagation de paquets d'ondes dans le temps s'avèrent inexploitable. C'est en fait ce qui a été réalisé à la fin des années 1930 pour la théorie quantique des collisions appliquée aux systèmes les plus simples, par le biais des états stationnaires de diffusion, où les sections efficaces sont calculées à partir de flux de particules dans des régimes d'écoulement permanent. Une première section de cet article sera consacrée à la description des méthodes dépendantes et indépendantes du temps pour le calcul des sections efficaces de collision.

Dans de nombreux domaines, il est crucial de connaître les sections efficaces et vitesses de collisions ou réactions moléculaires. Nous pouvons citer ceux de la combustion, de la fusion et de la théorie cinétique hors

d'équilibre, concernant les propriétés de transport des gaz. Dans les sections suivantes, nous mentionnerons seulement trois domaines pour lesquels les collisions moléculaires sont significatives :

- le milieu interstellaire, dont les réseaux complexes de réactions chimiques participent aux abondances moléculaires des nuages interstellaires ;
- l'atmosphère, en lien avec le problème de l'enrichissement anormal de l'ozone en isotopes lourds de l'oxygène ;
- enfin, les gaz ultrafroids, où l'obtention de paramètres permet l'optimisation des techniques de refroidissement et de piégeage moléculaire.

## Approches théoriques

Dans un problème de collision moléculaire, on doit modéliser les mouvements des électrons et des noyaux des atomes impliqués dans le processus collisionnel. L'approximation de Born–Oppenheimer (BO), proposée en 1927, joue un rôle crucial en découplant le mouvement électronique du mouvement des noyaux, ce qui permet de traiter les deux séparément. Elle se base sur la différence de masse entre électrons et noyaux, et donc de vitesse entre les deux, les électrons, plus légers, étant de loin les plus rapides. Elle postule donc que pour un état électronique moléculaire donné, les électrons s'adaptent

instantanément au mouvement des noyaux, de sorte que les forces sur ces derniers sont générées par la variation de l'énergie électronique avec la position des noyaux. L'approximation de BO conduit au concept de surface d'énergie potentielle (SEP), qui est très largement employé en collision moléculaire (voir encadré, p. 28). Une fois la SEP déterminée, on résout l'équation de Schrödinger en physique quantique, ou les équations classiques pour le mouvement des noyaux sur cette surface. À cette fin, il faut représenter la SEP sous forme de fonctions analytiques ou l'avoir sous forme numérique en interpolant, voire extrapolant, les points calculés par les approches de chimie quantique.

Plusieurs méthodes théoriques sont utilisées pour l'étude de la dynamique de collisions à petit nombre d'atomes, réactives ou non, en phase gazeuse. La pionnière et encore la plus populaire de nos jours est la méthode des trajectoires quasi classiques. Elle repose sur la théorie classique de la diffusion, à laquelle a été ajoutée la quantification artificielle des niveaux d'énergie rotationnelle et vibrationnelle des molécules. Elle est très rapide en temps de calcul, mais devient caduque dès que le processus collisionnel présente des effets quantiques intrinsèques comme l'effet tunnel.

Les méthodes les plus précises reposent sur la physique quantique, en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante ou dépendante du temps. Dans le cas indépendant du temps, pour les collisions inélastiques à trois atomes du type  $A + BC(v,j) \rightarrow A + BC(v',j')$  ( $v$  ou  $v'$  est le nombre quantique de vibration et  $j$  ou  $j'$  est le nombre quantique de rotation), on aboutit à un système d'équations différentielles couplées que l'on résout en coordonnées de Jacobi (voir dans l'encadré le schéma en haut à gauche de la figure E1). Dans le cas réactif, par exemple pour les réactions  $A + BC(v,j) \rightarrow AB(v',j') + C$  ou  $AC(v',j') + B$ , les équations couplées sont généralement résolues en coordonnées hypersphériques qui sont une généralisation en trois dimensions des coordonnées

polaires usuelles. Dans l'approche dépendante du temps, on suit l'évolution d'un paquet d'ondes sur la SEP depuis la voie d'entrée jusqu'à la voie de sortie, les coordonnées étant souvent celles de Jacobi. Dans tous les cas, à l'aide de conditions aux limites appropriées, ou d'analyse du paquet d'ondes ou des trajectoires, les sections efficaces et les distributions angulaires des produits peuvent être calculées à des énergies de collision fixées, et comparées aux résultats expérimentaux. Ces quantités peuvent avoir une résolution d'état à état, c'est-à-dire caractérisant le passage d'un état quantique de vibration-rotation initial ( $v,j$ ) à un état quantique final ( $v',j'$ ).

Pour des petits systèmes moléculaires à plus de quatre atomes, les théoriciens ont recours à des méthodes approchées. Citons

les théories statistiques standards, comme la théorie de l'état de transition, très utiles pour le calcul des vitesses de collision dans certains cas, mais qui fournissent peu d'informations détaillées sur le processus collisionnel. Il existe aussi des méthodes quantiques à dimension réduite, où seulement certains degrés de liberté sont explicitement pris en compte. Une autre piste récemment explorée est la dynamique directe ou "on the fly" qui permet de s'affranchir du calcul des SEPs globales, en calculant en temps réel l'énergie électronique dont on a besoin pour le mouvement des noyaux.

## Les collisions moléculaires en astrophysique...

Le milieu interstellaire (MIS) est constitué d'un mélange de gaz atomique et moléculaire et de poussières à partir duquel se forment les étoiles et les planètes. L'un des objectifs de l'astrochimie est le recensement de la complexité chimique dans le MIS et en particulier dans les régions de formation d'étoiles. L'étude du rayonnement provenant du MIS est bien souvent le seul moyen de déterminer les conditions chimiques qui y règnent.

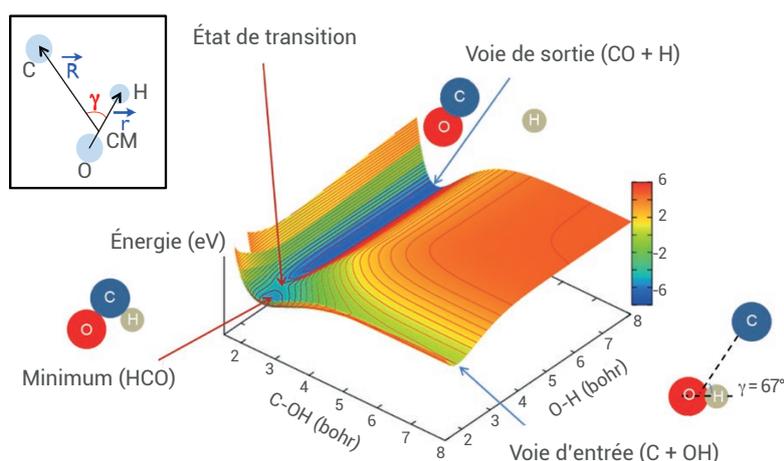
La détermination de l'abondance des molécules à partir des spectres observationnels impose de comprendre le mécanisme d'émission du rayonnement. Le mouvement des particules lié à la température du milieu induit des collisions permettant un transfert d'énergie d'une particule à l'autre. Ce transfert permet aux molécules d'atteindre des niveaux d'énergie supérieurs, puis de se désexciter en émettant du rayonnement. Il faut donc modéliser les transferts d'énergie par collisions moléculaires qui se font dans le MIS [1]. Une fois les abondances déterminées, la compréhension de la cinétique chimique de la matière interstellaire passe par la confrontation des observations avec les prédictions des modèles d'astrochimie. Ces modèles sont construits autour de réseaux de plusieurs milliers de réactions chimiques [2] qui doivent aussi être étudiées en laboratoire.

La connaissance des vitesses d'excitation collisionnelle ou de réaction est cruciale pour les applications astrophysiques, et il est désormais acquis que la modélisation chimique du MIS repose sur des données moléculaires précises. Plusieurs exemples récents illustrent l'impact de calculs précis sur les modèles astrochimiques. Ainsi, il a

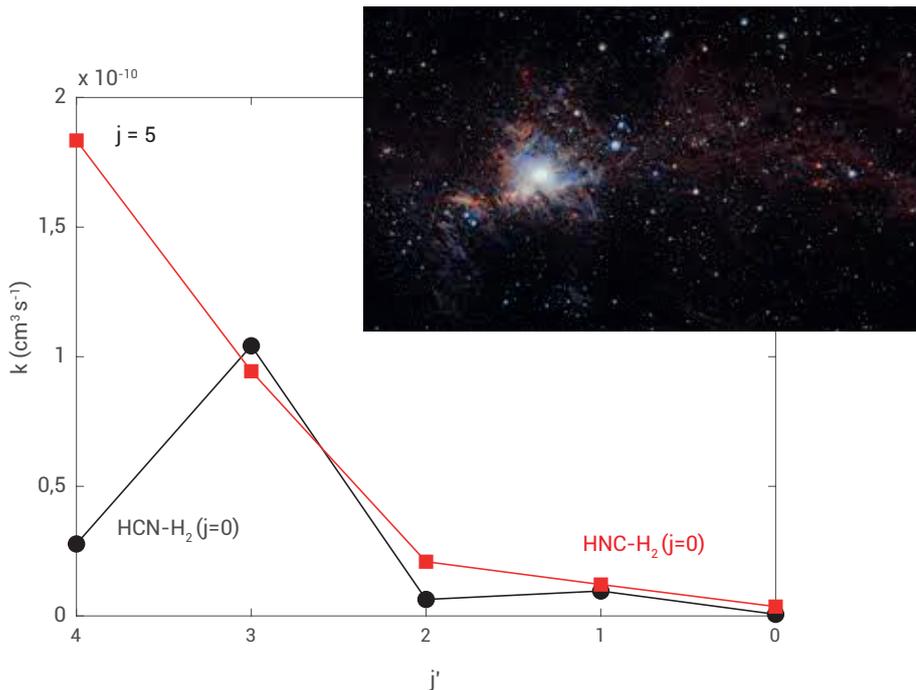
### Surface d'énergie potentielle

La variation de l'énergie électronique en fonction de la position des noyaux mène à une surface d'énergie potentielle (SEP) jouant le rôle de potentiel ressenti par ceux-ci. Ces SEPs sont obtenues à l'aide de calculs de chimie quantique, en résolvant l'équation de Schrödinger pour le mouvement des électrons à des positions fixées des noyaux. Leur topographie donne une première idée du déroulement de la réaction, par exemple par la présence ou non de puits ou de barrière de potentiel.

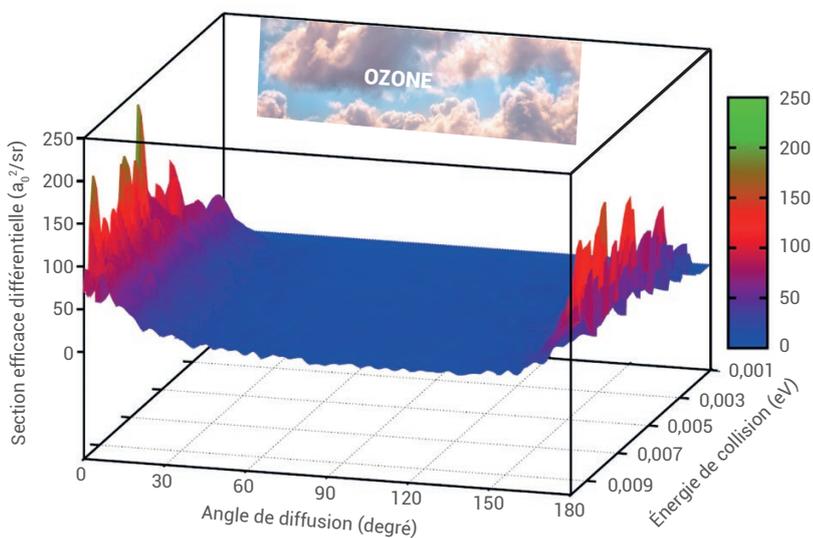
Pour étudier une réaction chimique ou une collision inélastique, la SEP ne doit pas être restreinte aux régions proches de la géométrie d'équilibre comme cela peut suffire en spectroscopie, mais doit être *globale*. Dit autrement, elle doit décrire toutes les régions de l'espace accessible aux noyaux (fig. E1) : régions de dissociation, puits, barrières et états de transition, voies d'entrée et de sortie, formation ou destruction de liaisons chimiques s'il y a lieu.



**E1. Surface d'énergie potentielle (SEP) de la molécule HCO** impliquée en tant que complexe intermédiaire dans la réaction  $C + OH \rightarrow CO + H$  : énergie électronique en fonction des distances C-OH et O-H (en rayons de Bohr, 0,529 Å) à un angle  $\gamma$  fixé de  $67^\circ$ . L'insert illustre les coordonnées de Jacobi ( $R, r, \gamma$ ) pour l'arrangement C + OH, R et r étant les normes des vecteurs correspondants indiqués dans l'insert. CM est le centre de masse de OH.



1. Vitesses d'excitation collisionnelle, calculées à 50 K, de HCN (courbe noire) ou HNC (courbe rouge) dans l'état rotationnel  $j = 5$ , avec  $\text{H}_2$  dans l'état rotationnel  $j = 0$ , en fonction de l'état rotationnel  $j'$  des molécules produites. Photo : nuage moléculaire interstellaire.



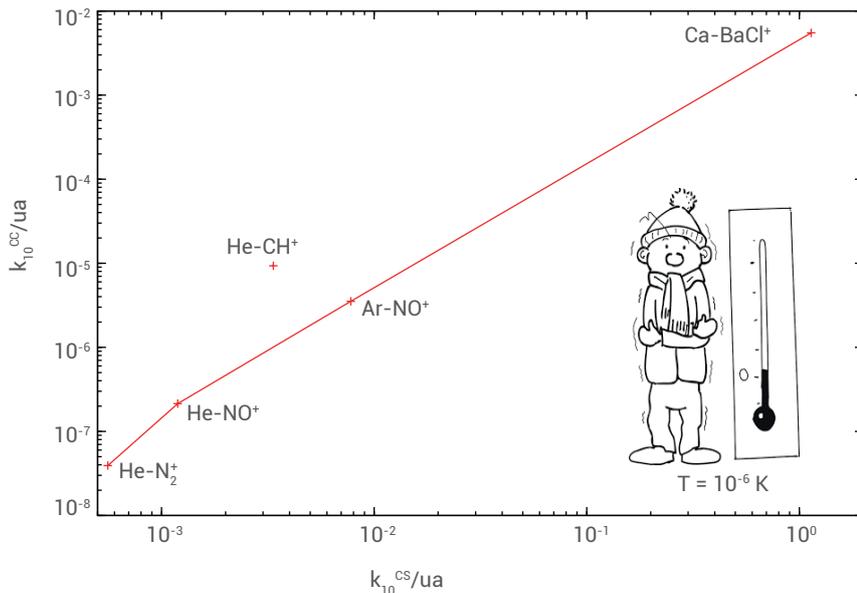
2. Distribution angulaire des produits de la réaction  $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$  dans le référentiel du centre de masse. Une quasi-symétrie est obtenue, signifiant que les molécules  $\text{O}_2$  formées partent autant vers l'avant (0 degré par rapport à la direction de l'atome O initial) que vers l'arrière (180 degrés), avec une quantité négligeable diffusée sur le côté. L'unité de la section efficace différentielle est le rayon de Bohr (0,529 Å) au carré par stéradian, noté  $a_0^2/\text{sr}$ .

été constaté que l'utilisation de nouvelles vitesses d'excitation collisionnelle obtenues par des calculs quantiques exacts (fig. 1) diminuait considérablement l'abondance de la molécule d'isocyanure d'hydrogène, HNC, et du rapport d'abondance HNC/HCN (où HCN est la molécule de cyanure d'hydrogène) utilisé pour estimer la température des nuages moléculaires. Des premières applications ont montré que le rapport HNC/HCN pouvait diminuer d'un facteur allant jusqu'à 3 ou 4, ce qui peut entraîner des augmentations significatives dans la détermination de la température dans les nuages moléculaires froids, puisqu'il est clairement établi que le rapport d'abondance HNC/HCN décroît avec l'augmentation de la température du nuage. L'utilisation de données approximatives avait précédemment conduit à surestimer l'abondance de HNC par rapport à celle de HCN. Un tel résultat était en désaccord avec les modèles astrochimiques prévoyant une abondance de HNC comparable à celle de HCN.

Autre exemple : en utilisant un traitement quantique incluant l'effet tunnel, de nouvelles vitesses ont été calculées pour la réaction  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ . Ces données, en accord avec les résultats expérimentaux, ont permis d'améliorer la précision de la détermination de l'abondance de l'hydrogène moléculaire à partir des spectres de HF et donc de la masse totale des nuages interstellaires [3], puisque HF est utilisé comme traceur de l'hydrogène moléculaire dans le milieu interstellaire diffus.

## ... dans l'atmosphère terrestre...

Les collisions moléculaires jouent aussi un rôle clé dans l'atmosphère terrestre. Citons par exemple l'ozone stratosphérique  $\text{O}_3$  qui, malgré un petit nombre d'atomes, recèle encore bien des secrets. Dans les années 1980, des mesures de ballons-sondes ont révélé un enrichissement isotopique anormal encore mal compris à ce jour [4] : les molécules d' $\text{O}_3$  comportant deux atomes d'oxygène  $^{16}\text{O}$  (abondance naturelle de 99,76 %) et un isotope lourd,  $^{17}\text{O}$  (0,04%) ou  $^{18}\text{O}$  (0,20 %), sont jusqu'à 40% plus nombreuses que ce que prévoit un calcul statistique basé sur ces abondances. L'ozone stratosphérique est formé par la rencontre d'un atome d'oxygène O et d'une molécule de dioxygène  $\text{O}_2$ , donnant un complexe excité  $\text{O}_3^*$ . Si celui-ci a vocation



**3. Vitesses de refroidissement vibrationnel** en unités atomiques (ua) calculées à l'aide d'une méthode quantique ( $k_{10}^{CC}$ ) et d'une approche statistique ( $k_{10}^{CS}$ ) pour l'état ( $v=1, j=0$ ) de la molécule diatomique considérée ( $N_2^+, NO^+, CH^+, BaCl^+$ ) par collision avec un atome (He, Ar ou Ca). La forte corrélation obtenue ici démontre la validité du simple modèle de capture statistique, qui peut donc être utilisé pour prévoir l'efficacité du refroidissement pour des systèmes similaires. La température pour laquelle les vitesses ont été calculées est de  $10^{-6}$  kelvin (K).

à se stabiliser, il peut aussi se redissocier, et ainsi donner lieu à un échange isotopique (par exemple:  $^{18}O + ^{32}O_2 \rightarrow ^{16}O + ^{16}O^{18}O$ ). La collision  $O + O_2$  est donc centrale pour décrypter l'enrichissement isotopique d' $O_3$ .

L'ozone comporte 24 électrons dont l'énergie détermine une SEP (cf. encadré), et trois noyaux. Non seulement le mouvement de ces derniers sur la SEP obéit à l'équation de Schrödinger, mais surtout deux noyaux du même isotope sont indiscernables, propriété qui se révèle déterminante pour l'étude quantique des collisions. Une détermination précise de la SEP est cruciale, y compris dans la région asymptotique où O et  $O_2$  sont presque dissociés. Les études basées sur des SEP présentant une barrière de potentiel dans la région asymptotique (au-dessus ou en dessous de l'énergie de dissociation) ont échoué à reproduire les distributions angulaires (voir un exemple dans la figure 2) et les mesures des vitesses de collision à différentes températures. C'est finalement une SEP sans aucune barrière obtenue par des calculs de chimie quantique de haut niveau qui a permis d'obtenir un excellent accord [5] entre théorie et expérience pour la réaction d'échange mentionnée plus haut.

Le voile se lève donc petit à petit sur le mystère de l'ozone stratosphérique. Le

prochain défi est de modéliser la collision avec un troisième corps tel  $N_2$ , qui stabilise  $O_3^*$  en emportant l'énergie perdue par le complexe.

### ... et dans les milieux (ultra)froids

Les collisions inélastiques ont trouvé un nouveau champ d'application avec le développement récent des techniques de refroidissement et de piégeage d'atomes puis de molécules, permettant d'atteindre des températures aussi basses que le microkelvin. L'objectif de ces études est d'obtenir des échantillons piégés stables d'atomes ou de molécules dans leur état fondamental d'énergie interne. Parmi les nombreuses techniques expérimentales disponibles, la méthode du refroidissement par un gaz tampon (*buffer gas cooling*) est à la fois la plus universelle et la plus simple à mettre en œuvre. Le refroidissement cinétique (abaissement de la vitesse des molécules) résulte des collisions élastiques de la molécule à refroidir avec un gaz porteur froid inerte d'atomes de gaz rare comme l'hélium ou, plus récemment, avec des atomes ultrafroids obtenus par refroidissement laser (principalement les atomes alcalins). On parle dans ce cas de « refroidissement sympathique ». Cette

technique permet aussi d'effectuer le refroidissement rotationnel (diminuer l'énergie rotationnelle des molécules) mais ne permet pas d'assurer le refroidissement vibrationnel (diminuer l'énergie vibrationnelle des molécules), car les énergies de liaison typique des complexes de van der Waals formés par un atome du gaz tampon et la molécule sont généralement inférieures à la centaine de  $cm^{-1}$  ( $\sim 0,01$  eV). Pour les molécules ioniques en revanche, les énergies de liaison des complexes de van der Waals sont nettement plus grandes et les états vibrationnels les plus bas de certaines de ces espèces chargées peuvent être refroidis, comme démontré expérimentalement pour la première fois pour la molécule  $BaCl^+$  [6]. Un modèle de capture statistique donne des résultats en accord avec ceux d'une approche purement quantique (fig. 3) et permet de prévoir très simplement l'efficacité du refroidissement vibrationnel pour d'autres molécules ioniques [7].

Les techniques de piégeage reposent pour leur part sur l'utilisation de champs électromagnétiques. Les collisions de ces molécules piégées avec les atomes du gaz porteur peuvent mener à des transitions entre niveaux Zeeman moléculaires, et donc provoquer des pertes qui peuvent être évaluées par le calcul afin de prédire la faisabilité du refroidissement et du piégeage. L'idée de contrôler les résonances de collision par l'action d'un nouveau champ appliqué afin de favoriser par exemple la formation de complexes ultrafroids de taille croissante est apparue conjointement, et c'est dans ces deux domaines que les développements théoriques les plus marquants ont été effectués. L'étude théorique du contrôle, assisté par un champ externe, des résonances pour les systèmes les plus étudiés expérimentalement est un sujet toujours d'actualité [8].

### Conclusion et perspectives

Grâce aux progrès observationnels et expérimentaux réalisés ces dernières années, on est maintenant capable de détecter des espèces de plus en plus complexes, tant dans les milieux astrophysiques que dans les atmosphères planétaires, voire les milieux froids. Le besoin de données moléculaires pour la dynamique des molécules polyatomiques sera de plus en plus présent. Cela implique que les développements à venir pour les collisions moléculaires en



phase gazeuse s'orienteront probablement vers des systèmes dont la taille sera en constante augmentation. Néanmoins, l'étude des systèmes de petite taille devra nécessairement être poursuivie, car elle permet de valider les développements théoriques entrepris et elle apporte des informations extrêmement précieuses sur l'importance des effets quantiques dans l'étude des collisions moléculaires.

Le défi principal est donc de traiter de manière quantique les systèmes à plus de trois atomes. Des résultats prometteurs existent déjà pour les collisions à quatre atomes, mais tout reste à faire pour les systèmes à cinq atomes ou plus. Le nombre de degrés de liberté augmente alors considérablement, et les SEPs impliquées dans ces systèmes sont très difficiles à déterminer avec précision. En outre, les couplages entre plusieurs SEPs sont à prendre en compte pour décrire correctement la dynamique des noyaux. Par ailleurs, pour ces types de systèmes, des méthodes quantiques exactes de dynamique fournissant les sections efficaces et les vitesses de collision restent à inventer, avec un formalisme qui s'affranchira du problème de l'augmentation de la dimensionnalité comme, par exemple, trouver des coordonnées appropriées. Toutes ces nouvelles caractéristiques entraînent des temps de calcul prohibitifs, qu'il faudra surmonter avec des ordinateurs encore plus puissants et par des techniques numériques performantes. ■

## Références

- 1• E. Roueff et F. Lique, *Chemical Reviews* **113** (2013) 8906.
- 2• V. Wakelam *et al.*, *Astrophysical Journal Supplement Series* **217** (2015) 20.
- 3• M. Tizniti, S. D. Le Picard, F. Lique, C. Berteloite, A. Canosa, M. H. Alexander et I. R. Sims, *Nature Chemistry* **6** (2014) 141.
- 4• K. Mauersberger, *Geophys. Res. Lett.* **14** (1987) 80.
- 5• G. Guillon, P. Honvault, R. Kochanov et V. Tyuterev, *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 1931.
- 6• W. G. Rellergert *et al.*, *Nature* **495** (2013) 490.
- 7• T. Stoecklin *et al.*, *Nat. Commun.* **7** (2016) 11234.
- 8• J. L. Bohn, A.-M. Rey et J. Ye, *Science* **357** (2017) 1002.