



**HAL**  
open science

# Modélisation des molécules alcalines $M2+$ immergées dans des agrégats de néon: Structures, propriétés spectroscopiques, dynamiques non-adiabatiques.

David Zanuttini

## ► To cite this version:

David Zanuttini. Modélisation des molécules alcalines  $M2+$  immergées dans des agrégats de néon: Structures, propriétés spectroscopiques, dynamiques non-adiabatiques.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2009. Français. NNT: . tel-00446483

**HAL Id: tel-00446483**

**<https://theses.hal.science/tel-00446483>**

Submitted on 12 Jan 2010

**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.

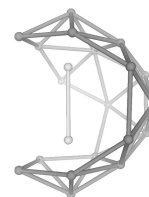
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ DE CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. DES SCIENCES

ÉCOLE DOCTORALE S.I.M.E.M



## THÈSE

Présentée par

**David ZANUTTINI**

Soutenue le

**30 novembre 2009**

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN**

Spécialité

**MILIEUX DENSES, MATÉRIAUX ET COMPOSANTS**

(Arrêté du 07 août 2006)

SIMULATION DES MOLÉCULES DE MÉTAUX ALCALINS  $M_2^+$   
IMMERGÉES DANS DES AGRÉGATS DE NÉON

*Structures, propriétés spectroscopiques, dynamiques non-adiabatiques*

### MEMBRES DU JURY

M. Victor SIDIS, Directeur de Recherche CNRS, Orsay

M. Fabien GATTI, Chargé de recherche CNRS, Montpellier

M<sup>me</sup> Brigitte POUILLY, Professeur des Universités, Lille

M. Jean-Michel LAUNAY, Professeur des Universités, Rennes

M. Fernand SPIEGELMAN, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse

M. Jean-Michel MESTDAGH, Directeur de Recherche CNRS, CEA Saclay

M. Benoit GERVAIS, Ingénieur CEA, Caen

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Directeur de thèse**



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire CIMAP et son directeur Serge Bouffard, qui m'ont accueilli pendant ces trois années dans une ambiance conviviale et propice à l'aboutissement de ce travail de doctorat.

Je suis particulièrement reconnaissant à Benoit Gervais de m'avoir proposé ce sujet de thèse et accordé sa confiance, de la démarche scientifique et des nombreuses connaissances qu'il a réussi à me transmettre, ainsi que de son accompagnement pédagogique au quotidien. Je souhaite aussi remercier le reste de l'équipe SIMUL : Julie Douady pour m'avoir chaperonné en début de thèse et pour les infos du laboratoire en temps réel, Emmanuelle Jacquet pour sa rigueur scientifique et ses précieuses corrections, Éric Giglio pour m'avoir expliqué autrement ce que je n'avais pas compris avec Benoit ainsi que pour son analyse critique, Henni Ouerdane pour ses tuyaux sur l'après-thèse, bien qu'avec Éric ils m'aient boudé à la cantine le mardi 5 janvier 2010, et enfin Pierre-Matthieu Anglade pour son combat au quotidien à coup de  $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$  contre le géant du Pack Office<sup>©</sup>.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Marie-Bernadette Lepetit et Sébastien Petit pour leur aide sur les calculs de chimie quantique, Fernand Spiegelman pour ses conversations instructives avec Benoit, David Bonhommeau pour l'effet d'énergie de point zéro, et Florent Calvo comme toute la communauté.

Je suis très redevable à l'ensemble de mon jury de thèse, à son président Jean-Michel Mestdagh, aux rapporteurs Victor Sidis et Fabien Gatti, ainsi que Brigitte Pouilly, Jean-Michel Launay, Fernand Spiegelman et Benoit Gervais, pour le temps et l'attention qu'ils ont bien voulu me consacrer et pour leur regard pertinent sur mes travaux de recherches.

Je remercie chaleureusement tous ceux qui ont accepté de partager leur bureau avec moi : Julie, Tomoko et Muriel dont j'ai beaucoup apprécié la compagnie malgré leur hystérie de fin de thèse, et Alexis, Christophe et Ziad qui ne présentent aucun symptôme d'hystérie mais dont la compagnie féminine laisse un peu à désirer.

Je remercie tous les gens qui sont venus assister à ma soutenance de thèse, après avoir parfois parcouru plusieurs centaines de kilomètres ou descendu trois étages à pied, et je pardonne aux autres car il m'arrive malheureusement fréquemment de ne pas pouvoir assister à une soutenance. Merci aussi aux personnes qui ont trinqué avec moi lors du pot qui a suivi, et d'avoir fait l'effort de rester au travail après 17h30. Un grand merci à tous les amis qui étaient présents le soir pour fêter dignement mon doctorat dans la joie et l'ivresse de la réussite : Élodie, Paco, Anne-Claire, Bruno, Gaëlle, Ludo, Élise, Céline, Éric, Benjamin, Gladys, Claire, Solène et maître Debain !

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille pour m'avoir épaulé tout au long de ma thèse, notamment Bruno qui m'a éclairé sur certains rouages cachés de l'université.

Enfin, mon plus grand merci va pour Élodie qui s'est occupée de moi et m'a supporté pendant ces trois années, surtout la dernière, et pour sa joie de vivre dont j'aurai du mal à me passer ... ☺



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
1.1	Sujet et motivations . . . . .	1
1.2	Objectifs de la thèse . . . . .	3
1.3	Organisation du manuscrit . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Introduction à la dynamique moléculaire</b>	<b>7</b>
2.1	Système des unités atomiques . . . . .	7
2.2	Hamiltonien du système à N-corps . . . . .	8
2.3	Séparation des mouvements nucléaire et électronique . . . . .	8
2.3.1	Représentation adiabatique . . . . .	9
2.3.2	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	9
2.3.3	Surface d'énergie potentielle . . . . .	10
2.4	Méthode de calcul de la surface d'énergie potentielle . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Potentiel <i>ab initio</i> des alcalins-néon</b>	<b>13</b>
3.1	Méthodes de calcul . . . . .	13
3.1.1	Hartree-Fock . . . . .	14
3.1.2	Interaction de configurations . . . . .	18
3.1.3	Clusters couplés des simples et doubles excitations . . . . .	21
3.2	Résultats . . . . .	24
3.2.1	Bases de gaussiennes . . . . .	24
3.2.2	Potentiel alcalin ionisé-néon . . . . .	27
3.2.3	Potentiel alcalin-néon . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Pseudo-potentiels des alcalins et du néon</b>	<b>47</b>
4.1	Hamiltonien électronique modèle . . . . .	48
4.1.1	Potentiel interatomique . . . . .	48
4.1.2	Représentation des pseudo-potentiels . . . . .	49
4.1.3	Potentiel de polarisation . . . . .	50
4.2	Paramétrisation des alcalins . . . . .	51
4.2.1	Méthode . . . . .	51
4.2.2	Résultats . . . . .	51
4.3	Paramétrisation du néon . . . . .	57
4.3.1	Méthode des déphasages . . . . .	57
4.3.2	Résultats . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Méthode de dynamique non-adiabatique</b>	<b>65</b>
5.1	Calcul de la structure électronique . . . . .	65
5.1.1	Projection sur la base atomique . . . . .	66
5.1.2	Diagonalisation de la matrice hamiltonienne . . . . .	66

5.2	Dynamique classique des ions . . . . .	67
5.2.1	Équations de Newton . . . . .	67
5.2.2	Algorithme de Beeman . . . . .	68
5.3	Calcul des forces atomiques . . . . .	68
5.4	Dynamique non-adiabatique . . . . .	69
5.4.1	Calcul des populations électroniques . . . . .	70
5.4.2	Calcul du vecteur de couplage non-adiabatique . . . . .	71
5.4.3	Traitement des états dégénérés . . . . .	72
5.4.4	Algorithme de saut de surface . . . . .	74
5.4.5	Correction des impulsions ioniques . . . . .	75
5.5	Résumé des étapes de la simulation . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Structures d'équilibre de <math>M_2^+Ne_n</math></b>	<b>79</b>
6.1	Méthode de relaxation . . . . .	79
6.1.1	Technique de quenching . . . . .	80
6.1.2	Tests des différentes géométries . . . . .	80
6.1.3	Recuit numérique . . . . .	81
6.1.4	Énergie de point zéro . . . . .	82
6.2	Structures des systèmes $Li_2^+Ne_n$ . . . . .	84
6.3	Structures des systèmes $Na_2^+Ne_n$ . . . . .	89
6.4	Structures des systèmes $K_2^+Ne_n$ . . . . .	94
6.5	Analyse globale en fonction des alcalins . . . . .	100
<b>7</b>	<b>Dynamique non-adiabatique de <math>M_2^+Ne_n</math></b>	<b>103</b>
7.1	Introduction . . . . .	103
7.2	Aspects techniques . . . . .	105
7.2.1	Temps des dynamiques . . . . .	105
7.2.2	Conditions initiales . . . . .	105
7.2.3	Analyse des fragments . . . . .	106
7.3	Dynamique des systèmes $Li_2^+Ne_n$ . . . . .	107
7.3.1	Molécule libre . . . . .	107
7.3.2	Taux de dissociation . . . . .	107
7.3.3	Effet de cage . . . . .	110
7.3.4	Stabilisation des petits systèmes $Li_2^+Ne_n$ , avec $1 \leq n \leq 5$ . . . . .	116
7.3.5	Localisation de l'électron pour l'état $1^2\Pi_u$ . . . . .	119
7.4	Dynamique du système $Na_2^+Ne_8$ . . . . .	121
7.4.1	Spectre d'absorption . . . . .	121
7.4.2	Taux de dissociation . . . . .	122
7.4.3	Analyse des fragments . . . . .	126
7.5	Analyse globale . . . . .	129
<b>8</b>	<b>Conclusion et Perspectives</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Bases des calculs <i>ab initio</i></b>	<b>135</b>
<b>B</b>	<b>Valeurs des potentiels alcalin–néon</b>	<b>139</b>
<b>C</b>	<b>Calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien</b>	<b>145</b>
<b>D</b>	<b>Calcul des éléments de matrice des forces</b>	<b>157</b>
<b>E</b>	<b>Calcul des éléments de matrice de la perturbation</b>	<b>161</b>

<b>F</b> Bases des pseudo-potentiels	<b>169</b>
<b>G</b> Isomères des systèmes $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$	<b>171</b>
<b>H</b> Isomères des systèmes $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$	<b>175</b>
<b>I</b> Isomères des systèmes $\text{K}_2^+\text{Ne}_n$	<b>179</b>
<b>J</b> Énergies des états de $\text{M}_2^+\text{Ne}_n$	<b>185</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>189</b>





# Chapitre 1

## Introduction générale

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Sujet et motivations . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Objectifs de la thèse . . . . .</b>	<b>3</b>
<b>1.3</b>	<b>Organisation du manuscrit . . . . .</b>	<b>4</b>

---

### 1.1 Sujet et motivations

Ce travail de doctorat s'inscrit dans l'activité de recherche du laboratoire CIMAP<sup>1</sup>, dans le domaine de la relaxation des matériaux excités et de l'interaction ion-matière. Les excitations électroniques localisées dans les matériaux modifient les liaisons chimiques internes, en provoquant la rupture de liaisons, la formation de nouvelles espèces chimiques, la migration d'ions, etc. Ces processus ultra-rapides, de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes, participent au vieillissement à long terme des matériaux soumis à d'importantes fluences, c'est-à-dire à un nombre élevé d'excitations. La compréhension de ce vieillissement représente un défi majeur dans le domaine du nucléaire. Les installations nucléaires soumettent à des conditions extrêmes un vaste ensemble de matériaux tels que les métaux, les verres, les céramiques ou les polymères. Les matériaux effectivement mis en œuvre sont néanmoins excessivement complexes. Si nous souhaitons progresser dans la compréhension globale du phénomène de vieillissement, nous devons restreindre notre domaine de recherche et avoir recours à des systèmes modèles simples, tant expérimentalement que théoriquement.

D'un point de vue numérique, la simulation de la dynamique des matériaux met en jeu un nombre considérable de degrés de liberté, que nous sommes incapables de traiter explicitement. Les systèmes composés d'un agrégat au sein d'une matrice de gaz rare constituent en ce sens des candidats idéaux. En effet, nous pouvons considérer que la présence de l'agrégat ne perturbe que faiblement la structure électronique de la matrice, et limiter le nombre de degrés de liberté électroniques à prendre en compte. Par ailleurs, les matrices de gaz rare se caractérisent par une large bande interdite dans le domaine du visible. Une impulsion laser, de fréquence inférieure à celle correspondante à la longueur de la bande interdite, permet ainsi de déposer l'énergie d'excitation directement dans l'agrégat. De tels systèmes présentent l'intérêt d'être accessibles aussi bien numériquement qu'expérimentalement.

Les premiers systèmes étudiés ont été principalement les molécules diatomiques à base d'halogènes, de structure électronique relativement simple dans des environnements de gaz rare. Alimi et al. ont notamment analysé la photodissociation de la molécule Cl<sub>2</sub> dans des

---

<sup>1</sup>Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique

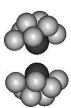
matrices d'argon et de xénon [1, 2], en développant une dynamique basée sur les potentiels de paires. Ils ont trouvé que la présence d'atomes de gaz rare permet jusqu'à un certain seuil d'excitation, de retarder la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  dans l'argon. Leurs observables sont en accord raisonnable avec les travaux expérimentaux [3, 4], excepté à haute énergie d'excitation, où plusieurs états électroniques sont impliqués. Dans ce cas, l'inclusion d'un nombre suffisant d'états excités et la prise en compte des effets non-adiabatiques semblent indispensables pour obtenir des résultats qualitativement corrects. Par la suite, ces auteurs ont mis en évidence la baisse du taux de dissociation de la molécule, lors de l'augmentation de la pression exercée sur un solide de xénon, avec une forte dépendance du site de piégeage de la molécule.

Gersonde et al. ont à la même époque traité les molécules  $\text{HCl}$  et  $\text{Cl}_2$  dans un environnement de xénon [5], en effectuant une dynamique non-adiabatique basée sur la méthode *Diatomics In Molecules* (DIM) [6, 7]. La méthode DIM repose sur un hamiltonien effectif décomposé sur une base moléculaire fixe, dont les éléments de matrice sont pré-calculés. Ainsi, la structure électronique peut être décrite de manière correcte en utilisant une base très réduite, pour un coût numérique relativement faible. Cette méthode nécessite néanmoins un travail important en amont de la dynamique, et n'est pas facilement adaptable à tous les systèmes. Gersonde et al. ont bien mis en évidence l'effet de cage imposé par la matrice de xénon sur les molécules  $\text{HCl}$  et  $\text{Cl}_2$ . Ils ont également montré que sous la température critique de diffusion des atomes de chlore dans le xénon, la molécule  $\text{Cl}_2$  se recombine systématiquement. Cet effet n'est en revanche pas observé dans les matrices d'argon et de krypton.

Depuis quelques années, de nouveaux travaux ont été réalisés sur des agrégats alcalins dans un environnement d'argon, en proposant une alternative intéressante aux halogènes. Groß et Spiegelmann se sont concentrés sur les propriétés statiques de l'atome de sodium et de la molécule  $\text{Na}_2$  dans des matrices d'argon [8], par des méthodes d'*Interaction de Configurations*, où l'on cherche à résoudre explicitement l'hamiltonien électronique. L'interaction de configurations est en général plus précise que la méthode DIM, cependant, son fort coût numérique limite davantage la taille des agrégats et des matrices. Après avoir trouvé les géométries d'équilibre de ces systèmes, ces auteurs ont comparé les transitions optiques du système immergé avec celles de la molécule libre. Ils ont observé des décalages vers le rouge de certaines transitions de  $\text{Na}_2$ , alors que l'atome seul présente un décalage systématique vers le bleu en présence de la matrice.

Les systèmes comprenant des agrégats de sodium dans des matrices d'argon ont été aussi adaptés au formalisme de la *Théorie de la Fonctionnelle Densité* (DFT), pour permettre d'atteindre des systèmes de taille plus importante [9, 10]. En effet, la DFT ne décrit pas la fonction d'onde électronique elle-même, mais seulement la densité globale du système. Le coût numérique s'en trouve alors fortement réduit. C'est un outil puissant pour effectuer les dynamiques sur l'état fondamental du système. Elle présente néanmoins de sérieuses limitations dans le traitement des états électroniques excités [11].

Parallèlement, des travaux ont été développés sur des systèmes contenant un nombre plus restreint d'atomes de gaz rare, limité à la première couche de solvatation de la molécule. Ces travaux ont permis d'observer l'influence de ce nombre d'atomes sur les propriétés statiques et dynamiques des systèmes. Batista et al. se sont intéressés à la molécule  $\text{I}_2^-$  piégée dans un nombre contrôlé d'atomes d'argon [12], avec une méthode comparable à celle de Gersonde et al. [5]. Ils ont établi que le nombre d'argon influence fortement la stabilité du système et donc son taux de dissociation, en effectuant une étude poussée sur l'évaporation des atomes d'argon et les produits issus de la fragmentation. Ces observables sont en bon accord qualitatif avec l'expérience de photodissociation de Vorsa et al. [13], relevant ainsi l'importance des couplages non-adiabatiques sur la dynamique de ces systèmes. Ils ont



Dans le coin inférieur gauche de chaque page paire, est insérée une image différente. En faisant défiler rapidement les pages à partir de celle-ci, on obtient un film représentant une trajectoire du système  $\text{K}_2^+ \text{Ne}_{16}$  placé sur l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . Les atomes de néon sont en gris, et les ions potassium en noir.

également montré qu'un petit nombre d'atomes d'argon est suffisant pour empêcher la dissociation systématique de  $I_2^-$ , et que la molécule s'allonge fortement avant de se recombiner.

Plus récemment, Douady et al. ont étudié la dynamique non-adiabatique de la molécule de  $Na_2^+$  dans des agrégats d'argon de taille variable [14, 15], en utilisant une méthode de résolution explicite de l'équation de Schrödinger à un électron. Ces travaux ont révélé que la dynamique se déroule en deux phases distinctes. La première consiste en une forte élongation de la molécule  $Na_2^+$ , qui éjecte systématiquement par collision les deux atomes d'argon qui se situent dans l'axe de la molécule. Le second regime, plus ou moins chaotique et dans lequel le système se réorganise, détermine si la molécule se dissocie ou se recombine, de manière comparable à ce qui est observé pour  $I_2^- Ar_n$ . Dans le cas de la dissociation, l'ion  $Na^+$  emporte avec lui un nombre d'atomes d'argon dont la distribution est fortement centrée autour de 6.

Parallèlement, les travaux de Babikov et al. [16] et de Sizun et al. [17, 18] ont porté sur la fragmentation d'agrégats de sodium monochargés, après excitation par collision avec un atome d'hélium rapide. Ils ont calculés les sections efficaces des différentes voies de sortie, et ont montré que bien la dynamique adiabatique sur l'état fondamental soit la plus probable, il existe un peuplement non-négligeable des états excités, qui modifie la proportion des voies de sortie.

La dynamique non adiabatique ne se limite pas aux systèmes immergés dans des atomes de gaz rare. Il existe de nombreuses études sur des molécules présentant des intersections coniques comme  $NO_2$  [19]<sup>2</sup> ou sur la solvatation d'un électron dans l'eau [20], par exemple. Nous nous limitons ici aux systèmes immergés dans des atomes de gaz rare.

## 1.2 Objectifs de la thèse

Dans ce travail de thèse, nous cherchons à décrire de manière précise l'interaction de l'agrégat et de son environnement. Nous considérons une molécule simplement constituée de deux atomes alcalins identiques, auquel nous enlevons un électron, pour ne garder qu'un seul électron de valence. Les propriétés chimiques d'un tel agrégat ne dépendent quasiment que de cet électron, ce qui permettra de simplifier la modélisation du système. L'environnement de gaz rare est constitué d'atomes de néon (Ne), dont la structure électronique est très stable, et donc peu perturbée par la présence de l'agrégat alcalin. Le nombre d'atomes de néon se limitera globalement à la première couche de solvatation de la molécule alcaline. Nous étudierons les propriétés statiques et dynamiques de ces systèmes  $M_2^+ Ne_n$ , avec M un atome alcalin parmi le lithium (Li), le sodium (Na) et le potassium (K).

Sur le plan de la simulation, les objectifs sont nombreux. Tout d'abord, la dynamique non-adiabatique de nos systèmes nécessite de calculer en vol et de manière fiable les états électroniques excités. Cela permettra ensuite d'assurer un traitement correct des transitions non-radiatives et d'analyser le rôle des croisements de niveaux. Dans un souci commun de précision et de rapidité des dynamiques, nous cherchons à résoudre analytiquement la plus grande partie des équations du système, en procédant à des approximations, qu'il nous faudra justifier. Enfin, pour obtenir un ensemble cohérent de résultats, nous souhaitons développer une seule et unique méthode capable de dégager toutes les observables du système.

Du point de vue expérimental, nous aspirons à convaincre de la faisabilité et du fort intérêt physique de ces systèmes, en dégagant les observables mesurables les plus perti-

---

<sup>2</sup>*Quantum Dynamics at Conical Intersections Treated Within the Multi-mode Vibronic Coupling Approach and its Generalizations*. Horst Köppel, p. 47

nentes. Réciproquement, nous attendons de pouvoir confronter et valider la qualité de notre modèle avec des valeurs expérimentales.

En ce qui concerne les résultats de ce travail, le premier objectif porte sur les propriétés statiques des systèmes  $M_2^+Ne_n$ . Après avoir trouvé leurs géométries d'équilibre, nous voulons mesurer quels effets la solvatation de la molécule engendre en termes spectroscopiques, comme les variations occasionnées dans les énergies de transition ou l'existence d'inversions de niveaux. En termes géométriques, nous souhaitons apprendre si cela provoque l'allongement ou la compression de la molécule alcaline. Enfin, nous étudierons la stabilité de l'ensemble en fonction du nombre d'atomes de gaz rare. Par ailleurs, nous désirons préciser le rôle des différentes liaisons chimiques, ce qui peut être fait en changeant la nature de l'alcalin.

Dans un second temps, nous souhaitons appréhender les propriétés dynamiques des systèmes, en observant l'influence de l'environnement de gaz rare et des couplages non-adiabatiques sur la photodissociation de la molécule alcaline. Nous allons donc déterminer la manière dont le taux de dissociation varie en fonction de l'énergie d'excitation, de la géométrie et du nombre d'atomes de néon. Nous tenterons aussi de caractériser les fragments issus de la dynamique, et de mettre en évidence l'effet de confinement. Ensuite, nous concentrerons une partie du travail sur les états électroniques excités, à savoir si nous pouvons leur définir un temps de vie, s'ils peuvent se stabiliser, et comment les changements d'état électronique engendrent des modifications structurales.

Enfin, dans une approche globale, nous essayerons de comprendre comment la nature de l'alcalin et la nature du gaz rare affectent les propriétés des différents systèmes, et d'intégrer ces résultats à la littérature existante.

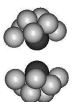
### 1.3 Organisation du manuscrit

Le manuscrit est organisé de la manière suivante. Le chapitre 2 est une introduction générale à la dynamique moléculaire. Après une rapide présentation des unités atomiques, nous poserons les problèmes liés aux systèmes à N-corps, ainsi que les bases communes aux différentes méthodes de dynamique moléculaire. Nous verrons notamment l'approximation de Born-Oppenheimer et la base adiabatique, qui demande dans un premier temps de calculer la structure électronique du système, pour ensuite traiter la dynamique des noyaux.

Les chapitres 3, 4 et le début du chapitre 5 seront consacrés au calcul de la structure électronique. Le chapitre 3 présente les courbes d'énergie potentielle des différentes paires d'atomes présentes dans les systèmes, calculées à l'aide des méthodes d'interaction de configurations et des clusters couplés. Ces potentiels interatomiques serviront ensuite au chapitre 4 pour la paramétrisation de potentiels effectifs, capables de reproduire les propriétés des systèmes  $M_2^+Ne_n$  en ne calculant explicitement qu'un seul électron pour tout le système. Nous procéderons pour cela à une réécriture globale de l'hamiltonien électronique. Enfin, au début du chapitre 5, nous projeterons cet hamiltonien sur une base de gaussiennes cartésiennes pour ensuite le diagonaliser, et obtenir la structure électronique des édifices  $M_2^+Ne_n$ .

La seconde partie du chapitre 5 est dédiée aux méthodes utilisées pour effectuer la dynamique non-adiabatique. Tout d'abord, nous propagerons classiquement les ions du système en intégrant les équations du mouvement. Puis nous effectuerons un traitement non-adiabatique de la dynamique, en utilisant une méthode de saut de surface. Enfin, un diagramme regroupant les différentes étapes de la simulation sera présenté.

Les résultats de ces simulations seront réparties en deux chapitres distincts. Nous observerons en premier lieu les propriétés statiques des systèmes  $M_2^+Ne_n$  au chapitre 6.



Nous étudierons leur géométries d'équilibre, leur stabilité, et les énergies de transition électronique. Nous enchaînerons sur la dynamique de ces systèmes au chapitre 7, après les avoir placés sur un état électronique excité. Nous pourrons alors étudier la fragmentation et la recombinaison de tels systèmes, et l'importance des couplages dus à la présence d'atomes de néon.

Nous terminerons ce manuscrit avec une conclusion générale sur les résultats apportés par ce travail et nous discuterons les développements possibles.



# Chapitre 2

## Introduction à la dynamique moléculaire

### Sommaire

<b>2.1</b>	<b>Système des unités atomiques . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>2.2</b>	<b>Hamiltonien du système à N-corps . . . . .</b>	<b>8</b>
<b>2.3</b>	<b>Séparation des mouvements nucléaire et électronique . . . . .</b>	<b>8</b>
2.3.1	Représentation adiabatique . . . . .	9
2.3.2	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	9
2.3.3	Surface d'énergie potentielle . . . . .	10
<b>2.4</b>	<b>Méthode de calcul de la surface d'énergie potentielle . . . . .</b>	<b>10</b>

### 2.1 Système des unités atomiques

Tout au long de ce mémoire, nous utiliserons le système des unités atomiques (u.a.). Ces unités permettent d'écrire l'équation de Schrödinger sans dimension pour un système coulombien, en supprimant les facteurs multiplicatifs. Le tableau 2.1 fait la correspondance entre les unités atomiques et celles du système international [21] :

Unité	Grandeur physique	Symbole	Valeur	S.I.
Charge	Charge élémentaire	$q$	$1.60217646 \times 10^{-19}$	C
Masse	Masse de l'électron	$m_e$	$9.10938188 \times 10^{-31}$	kg
Action	Constante de Planck	$\hbar$	$1.05457160 \times 10^{-34}$	J s
Longueur	Rayon de Bohr	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_eq^2$	$0.52917721 \times 10^{-10}$	m
Énergie	Énergie de Hartree	$E_h = q^2/4\pi\epsilon_0a_0$	$4.35974381 \times 10^{-18}$	J
Temps <sup>1</sup>		$\hbar/E_h$	$2.41888433 \times 10^{-17}$	s
Force		$E_h/a_0$	$8.23872181 \times 10^{-8}$	N
Vitesse <sup>2</sup>		$a_0E_h/\hbar$	$2.18769125 \times 10^6$	m s <sup>-1</sup>

TAB. 2.1: Unités atomiques

Nous utiliserons également plusieurs unités d'énergie différentes : L'électron volt (eV), qui équivaut à  $3.674931 \times 10^{-2}$  u.a., et le  $\text{cm}^{-1}$  égal à  $4.556335 \times 10^{-6}$  u.a.. Une unité atomique correspond réciproquement à 27.2114 eV et à 219474.63  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>Période de révolution de l'électron dans l'atome d'hydrogène

<sup>2</sup>Vitesse moyenne de l'électron dans l'atome d'hydrogène



## 2.2 Hamiltonien du système à N-corps

Nous souhaitons étudier la dynamique d'un système composé de  $M$  noyaux et de  $N$  électrons. Pour cela, nous utiliserons les notations suivantes :

Symbole	Équivalence	Représentation physique
$\mathbf{R}_A$		Coordonnées spatiales du noyau $A$
$\mathbf{R}$	$\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_A, \dots, \mathbf{R}_M\}$	Ensemble des coordonnées spatiales nucléaires
$R_{AB}$	$ \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B $	Distance entre le noyau $A$ et le noyau $B$
$\mathbf{r}_i$		Coordonnées spatiales de l'électron $i$
$\mathbf{r}$	$\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N\}$	Ensemble des coordonnées spatiales électroniques
$r_{ij}$	$ \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j $	Distance entre l'électron $i$ et l'électron $j$
$r_{iA}$	$ \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A $	Distance entre l'électron $i$ et le noyau $A$
$E$		Énergie totale du système
$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$		Fonction d'onde totale indépendante du temps
$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$		Fonction d'onde totale dépendante du temps

TAB. 2.2: Liste des notations utilisées

Écrivons maintenant l'hamiltonien total du système, dans le système des unités atomiques :

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + U_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

Il se compose de cinq termes distincts :

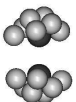
$$\begin{aligned} \hat{T}_N(\mathbf{R}) &= \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 && \text{Opérateur d'énergie cinétique des noyaux} \\ U_{NN}(\mathbf{R}) &= \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} && \text{Potentiel de répulsion entre noyaux} \\ \hat{T}_e(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 && \text{Opérateur d'énergie cinétique des électrons} \\ U_{ee}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} && \text{Potentiel de répulsion entre électrons} \\ U_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} && \text{Potentiel d'attraction entre électrons et noyaux} \end{aligned}$$

## 2.3 Séparation des mouvements nucléaire et électronique

L'équation qui régit notre système est l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (2.2)$$

Contrairement à la mécanique classique, la mécanique quantique revêt un aspect non local, qui nécessite de projeter la fonction d'onde sur une base ou une grille. Une telle représentation de la fonction d'onde demande un effort de calcul qui croît très rapidement avec le nombre de particules. Résoudre l'équation 2.2, avec les puissances de calcul actuelles, n'est possible que pour de petits systèmes, tels que le complexe  $\text{Ar}_2\text{HBr}$  [22] ou la réaction  $H + \text{CH}_4 \rightarrow H_2 + \text{CH}_3$  [23]. Il nous faut donc réaliser des approximations, et pour cela nous nous plaçons dans la représentation adiabatique.



### 2.3.1 Représentation adiabatique

La représentation adiabatique repose sur la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons, dont le rapport est de l'ordre de  $10^4$ . Nous considérons que le nuage électronique, plus léger et donc plus rapide, s'adapte immédiatement ou adiabatiquement au mouvement des noyaux. Ceci revient à fixer les positions des noyaux ( $\hat{T}_N(\mathbf{R}) = 0$ ). Les électrons subissent alors un champ électrique nucléaire statique. Des fonctions  $\Phi_i^{ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  ne dépendant explicitement que de  $\mathbf{r}$ , mais paramétriquement de  $\mathbf{R}$ , suffisent alors à représenter les fonctions propres de l'hamiltonien électronique :

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi_i^{ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_i(\mathbf{R})\Phi_i^{ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

$\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  désigne l'hamiltonien électronique dans le champ des noyaux. Il est égal à l'hamiltonien total  $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  sans le terme d'énergie cinétique des noyaux  $\hat{T}_N(\mathbf{R})$ , puisque ceux-ci sont considérés comme fixes.  $\Phi_i^{ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  est le vecteur propre adiabatique de l'état  $i$  des électrons dans le champ des noyaux.  $\mathcal{E}_i(\mathbf{R})$  représente l'énergie adiabatique de l'état  $i$  des électrons dans le champ des noyaux fixés à la position  $\mathbf{R}$ .

Pour obtenir l'hamiltonien total, il ne reste plus qu'à ajouter l'opérateur d'énergie cinétique  $\hat{T}_N(\mathbf{R})$ . Celui-ci ne dépend que des coordonnées nucléaires. Nous pouvons donc introduire la fonction  $\chi_i(\mathbf{R})$  permettant de décrire le mouvement nucléaire pour l'état  $i$ , et obtenir la représentation complète adiabatique :

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{ad}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i \chi_i(\mathbf{R})\Phi_i^{ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

et développer celle-ci dans l'équation de Schrödinger :

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sum_i \chi_i(\mathbf{R})\Phi_i^{ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum_i \chi_i(\mathbf{R})\Phi_i^{ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

### 2.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Afin de comprendre la nécessité de l'approximation de Born-Oppenheimer, projetons l'équation 2.5 sur un état électronique adiabatique  $\langle \Phi_j^{ad}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) |$  :

$$\left[ \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \mathcal{E}_j(\mathbf{R}) \right] |\chi_j(\mathbf{R})\rangle + \sum_i \Lambda_{ij}(\mathbf{R}) |\chi_i(\mathbf{R})\rangle = E |\chi_j(\mathbf{R})\rangle \quad (2.6)$$

avec :

$$\Lambda_{ij}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2M} \left\langle \Phi_j^{ad} \left| \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi_i^{ad} \right\rangle - \frac{1}{M} \left\langle \Phi_j^{ad} \left| \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_i^{ad} \right\rangle \nabla_{\mathbf{R}} \quad (2.7)$$

Nous voyons apparaître la matrice  $\Lambda_{ij}(\mathbf{R})$ , qui couple le mouvement des électrons à celui des noyaux. Elle provient de l'action de l'opérateur  $\hat{T}_N(\mathbf{R})$  sur les fonctions d'onde électroniques. Ces couplages sont la majeure partie du temps petits et sans incidence sur la dynamique. Si maintenant, nous les négligeons ( $\Lambda_{ij}(\mathbf{R}) = 0$ ), nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Les noyaux subissent le champ des électrons de façon moyennée.

Il faut noter que dans la représentation adiabatique, l'hamiltonien électronique est diagonal. La suppression de ces couplages dynamiques empêche donc les transitions non-adiabatiques, *i.e.* entre états électroniques. Nous montrerons comment aller au-delà de cette approximation au chapitre 5, grâce à la méthode des sauts de surface introduite par Tully [24].

### 2.3.3 Surface d'énergie potentielle

Concentrons nous dans un premier temps sur la résolution du problème électronique. Pour une position donnée des noyaux, nous avons vu que nous pouvions obtenir un ensemble d'énergies propres  $\{\mathcal{E}_i(\mathbf{R})\}$  de l'hamiltonien électronique. Si maintenant, nous calculons l'énergie  $\mathcal{E}_i(\mathbf{R})$  d'un seul de ces états, sur toutes les positions nucléaires possibles, alors nous obtenons une surface d'énergie potentielle (PES). Elle correspond à la généralisation du potentiel interatomique à plusieurs dimensions.

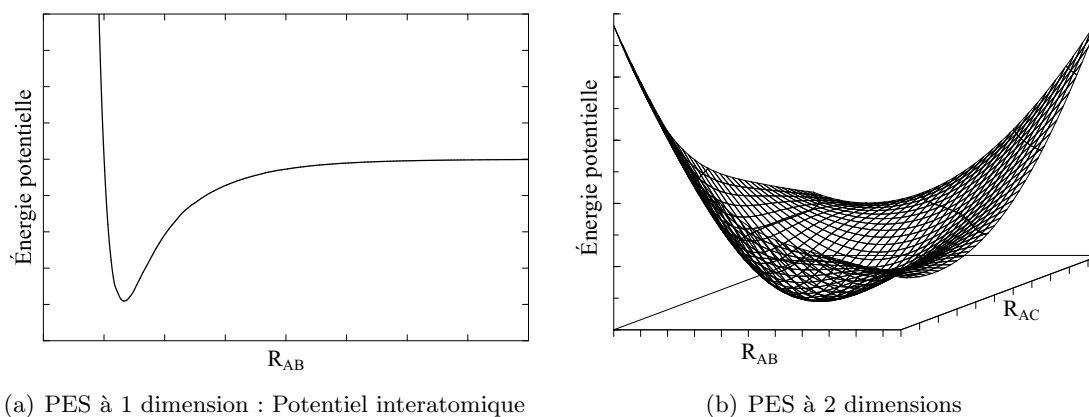


FIG. 2.1: Surface d'énergie potentielle

Tout un ensemble de PES cohabitent ainsi entre elles, représentant chacune un état électronique différent. C'est à partir d'elles que nous traiterons le mouvement des noyaux, de manière classique dans notre cas, dans le chapitre 5.

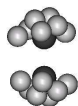
En raison du grand nombre de degrés de libertés des noyaux, il est impossible de calculer au préalable les PES sur l'ensemble de l'espace. Pour effectuer la dynamique classique des noyaux du système, nous allons calculer ces énergies en vol, c'est-à-dire uniquement sur la trajectoire des noyaux, mais à chaque pas de temps. Ceci requiert de pouvoir déterminer ces énergies à faible coût numérique.

## 2.4 Méthode de calcul de la surface d'énergie potentielle

Le calcul de l'énergie électronique doit répondre aux contraintes suivantes. Tout d'abord, il doit posséder une précision suffisante pour décrire les faibles interactions entre les atomes de gaz rare, de l'ordre du meV. Il doit ensuite être rapide, car nous calculons les états électroniques à chaque pas de temps de la dynamique. La précision dans l'intégration des équations du mouvement dépend fortement de ce pas de temps. Enfin, pour comprendre les désexcitations électroniques non radiatives, le calcul doit permettre de représenter clairement les différents états du système.

La méthode que nous allons utiliser, qui répond à ces trois critères, se base sur la réduction du nombre d'électrons à traiter, par le biais des pseudopotentiels [25]<sup>1</sup>. L'idée repose sur la considération suivante : les électrons de cœur d'un atome ne participent pas, ou peu, aux réactions chimiques. À partir de cette hypothèse, nous pouvons geler leur fonction d'onde atomique, et les associer au noyau, pour ne former qu'un seul et même potentiel effectif : un pseudopotentiel. Les électrons de valence doivent interagir avec ce

<sup>1</sup>*Effective molecular hamiltonians, pseudopotentials and molecular applications*, Ph. Durand and J. C. Barthelat, page 91.



potentiel effectif, de la même manière que si nous considérons explicitement le noyau et les électrons de cœurs. Ainsi, pour un atome alcalin  $M$ , notre modèle prend en compte un seul électron de valence, interagissant avec son cœur ionique  $M^+$ . Pour un atome de gaz rare  $RG$ , à couches fermées, tous les électrons sont inclus dans le pseudopotentiel.

Dans les systèmes considérés, composés d'un dimère d'alcalins ionisé une fois dans le néon  $M_2^+-Ne_n$ , nous calculons une fonction d'onde monoélectronique, celle du seul électron de valence. Déterminer la surface d'énergie potentielle s'effectue de manière analytique, sans passer par des méthodes de champ moyen, dont la résolution est itérative, comme la méthode Hartree-Fock ou la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le coût de cette étape de calcul se réduit de façon drastique, rendant ainsi possible l'étude de la dynamique des systèmes.

L'utilisation des pseudopotentiels présente cependant des inconvénients. N'étant pas calculés *ab initio*, ils comprennent un jeu de paramètres, qu'il faut optimiser pour reproduire au mieux les propriétés des atomes. Cette paramétrisation, pour être efficace, demande de réunir un certain nombre d'observables essentielles.

Tout d'abord, nous devons identifier les énergies de l'électron de valence. Ces valeurs sont bien définies par les expériences de spectroscopie et par les calculs de chimie quantique, pour Li [26], Na [27] et K [28]. Il en est de même pour le potentiel créé par la présence du néon, qui est mesuré indirectement, à travers les sections efficaces d'un électron diffusé par l'atome [29, 30, 31, 32]. Les dernières observables nécessaires sont les courbes d'énergie potentielle des différentes paires d'atomes ou d'ions présentes dans le système. Les paires homonucléaires ont été bien caractérisées, tant expérimentalement que théoriquement, pour  $Li_2$  et  $Li_2^+$  [33, 34, 35],  $Na_2$  et  $Na_2^+$  [36, 37, 38],  $K_2$  et  $K_2^+$  [39, 40, 41] et  $Ne_2$  [42, 43, 44]. En ce qui concerne les paires hétéronucléaires, la littérature ne fournit pas toutes les caractéristiques souhaitées, à savoir la partie répulsive des potentiels interatomiques, les états excités, ou manque de cohérence entre les résultats des différents auteurs [45, 46]. Afin d'y remédier, nous allons nous-mêmes calculer ces potentiels interatomiques, à l'aide des méthodes d'interaction de configurations et clusters couplés. Ces calculs permettent en particulier de valider les pseudo-potentiels.

Le calcul de la surface d'énergie potentielle se décompose ainsi en trois parties : Le chapitre 3 traite de l'évaluation des courbes de potentiel des paires hétéronucléaires, le chapitre 4 de la structure des pseudopotentiels et de leur paramétrisation, et enfin, le chapitre 5 donne la résolution de l'hamiltonien monoélectronique.



# Chapitre 3

## Potentiel *ab initio* des alcalins-néon

### Sommaire

---

<b>3.1 Méthodes de calcul</b> . . . . .	<b>13</b>
3.1.1 Hartree-Fock . . . . .	14
3.1.2 Interaction de configurations . . . . .	18
3.1.3 Clusters couplés des simples et doubles excitations . . . . .	21
<b>3.2 Résultats</b> . . . . .	<b>24</b>
3.2.1 Bases de gaussiennes . . . . .	24
3.2.2 Potentiel alcalin ionisé-néon . . . . .	27
3.2.3 Potentiel alcalin-néon . . . . .	35

---

### 3.1 Méthodes de calcul

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir les courbes d'énergie potentielle des paires hétéro-nucléaires du système, c'est-à-dire des paires alcalin-néon. Dans un premier temps, nous déterminerons l'état fondamental  $X^1\Sigma$  des paires ionisées  $\text{Li}^+\text{Ne}$ ,  $\text{Na}^+\text{Ne}$  et  $\text{K}^+\text{Ne}$ , qui font partie intégrante du pseudopotentiel. Puis, nous évaluerons les trois premiers états  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$ , qui correspondent respectivement dans une vision atomique, les orbitales  $s$ ,  $p_{x,y}$  et  $p_z$  de l'électron de valence de l'alcalin. L'atome de néon est un système à couche fermée. Il faut une énergie bien plus grande pour exciter ses électrons que pour l'électron de valence d'un atome alcalin. Ces trois courbes seront calculées sur chaque paire  $\text{Li}\cdot\text{Ne}$ ,  $\text{Na}\cdot\text{Ne}$  et  $\text{K}\cdot\text{Ne}$ , pour optimiser les valeurs des pseudopotentiels. Pour ce faire, il convient de choisir la méthode *ab initio* la mieux adaptée.

Les molécules neutres en jeu, dans les états  $^2\Sigma^+$ , sont de pures molécules de Van der Waals. La liaison n'est ni ionique, ni covalente, et aucun des atomes ne possède de dipôle permanent. Seules les forces de dispersion permettent de lier cette molécule. Elles sont dues au fait que les fluctuations dans le déplacement d'un électron s'effectuent de manière corrélée avec les autres électrons. Autrement dit, quand un électron d'un atome peuple une de ses orbitales excitées, il apparaît un multipôle instantané, lequel s'aligne avec un multipôle de l'autre atome et fait baisser l'énergie du système. Ces corrélations dynamiques doivent donc être prises en compte dans la théorie choisie.

Ainsi, la théorie de la fonctionnelle densité, dont le potentiel d'échange-corrélation n'est qu'approché, est à exclure, car elle représente mal les interactions à longue portée [47]. La méthode Hartree-Fock, est une théorie de champ moyen, et ne décrit pas les fluctuations

électroniques. Ainsi, pour certains états moléculaires liants, elle ne trouve aucun puits, mais seulement un potentiel interatomique purement répulsif. À partir de cette technique, nous pouvons cependant retrouver les fonctions d'onde électroniques exactes du système, grâce à l'interaction de configurations complète (Full CI). Bien qu'en pratique elle ne soit possible que pour de petits calculs, il existe plusieurs procédés approchés tentant de reproduire au mieux ces fonctions d'ondes, à moindre coût numérique. Les principaux sont les méthodes de Complete Active Space (CAS), de Møller-Plesset (MP2,MP4), d'interaction de configurations des simples et des doubles excitations (SDCI), ou encore des clusters couplés des simples et des doubles excitations (CCSD). Ce sont ces deux dernières techniques que nous allons utiliser, à l'aide du logiciel de chimie quantique *MOLCAS* version 6.4 [48]. Mais avant cela, nous devons obtenir le résultat de la méthode Hartree-Fock.

### 3.1.1 Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock consiste à décrire le mouvement électronique dans le champ des noyaux fixes, c'est-à-dire résoudre l'équation aux valeurs propres 2.3. L'objectif de cette méthode est de substituer à la fonction d'onde multiélectronique, dont nous ne connaissons malheureusement pas la forme, un déterminant de Slater. Grâce à cette approximation, l'hamiltonien multiélectronique  $\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\mathbf{r})$  devient séparable, en une somme d'hamiltoniens monoélectroniques couplés  $\hat{h}_i(\mathbf{r}_i)$ , qu'il est alors possible de résoudre numériquement. Les conséquences de cette différence entre la vraie fonction d'onde et le déterminant de Slater seront discutées plus loin. En attendant, nous allons présenter la structure d'un déterminant de Slater.

#### Produit de Hartree

Si nous considérons  $N$  électrons qui n'interagissent pas entre eux, alors l'hamiltonien total du système est simplement la somme des hamiltoniens électroniques individuels  $\hat{h}_i(\mathbf{r}_i)$ . Ces derniers satisfont aux équations aux valeurs propres individuelles, avec  $\zeta_i(\mathbf{r}_i)$  l'orbitale ou la fonction d'onde monoélectronique de l'électron  $i$ , et  $\varepsilon_i$  l'énergie de l'électron  $i$  :

$$\hat{h}_i(\mathbf{r}_i)\zeta_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\zeta_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.1)$$

La fonction d'onde électronique totale se représente comme le produit de chaque orbitale individuelle, appelé aussi produit de Hartree. L'énergie totale devient la somme des énergies électroniques individuelles :

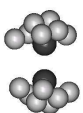
$$\varphi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N \zeta_i(\mathbf{r}_i) \quad \text{et} \quad \mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (3.2)$$

#### Orbitale de spin et Déterminant de Slater

Nous sommes évidemment en présence d'électrons non indépendants, à travers le potentiel de répulsion, mais aussi à cause du postulat d'antisymétrisation. Celui-ci stipule qu'« Une fonction d'onde multiélectronique doit être antisymétrique lors de l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons. » [49]<sup>1</sup>. Afin de le respecter, nous allons tout d'abord introduire deux fonctions dépendantes du spin, l'une de spin « up »  $\alpha(\mathbf{s}) = |\uparrow\rangle$ , et l'autre de spin « down »  $\beta(\mathbf{s}) = |\downarrow\rangle$ . Nous considérons que ces fonctions forment une base complète et orthonormée dans l'espace des spins, telle que :

$$\langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle \uparrow | \downarrow \rangle = \langle \downarrow | \uparrow \rangle = 0 \quad (3.3)$$

<sup>1</sup>Section 2.1.3, page 46.



Nous pouvons maintenant écrire le produit tensoriel de ces fonctions de spin par les fonctions d'onde monoélectroniques, pour obtenir des orbitales de spin  $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  :

$$|\xi(\mathbf{r}, \mathbf{s})\rangle = \begin{cases} |\zeta(\mathbf{r})\rangle \otimes |\uparrow\rangle \\ ou \\ |\zeta(\mathbf{r})\rangle \otimes |\downarrow\rangle \end{cases} \quad (3.4)$$

Une orbitale de spin nous permet de décrire complètement la partie spatiale et la partie de spin d'un électron isolé. Pour représenter la fonction d'onde multiélectronique d'électrons indépendants, nous pouvons faire le produit de Hartree suivant. Afin d'alléger les écritures, nous désignerons désormais l'ensemble des coordonnées  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{s}$ , par une seule et même variable  $\mathbf{u}$ .

$$\varphi(\mathbf{u}) = \prod_{i=1}^N \xi_i(\mathbf{u}_i) \quad (3.5)$$

Cependant, le postulat d'antisymétrisation nous impose toujours la contrainte suivante sur la fonction d'onde :

$$\varphi(\dots, \mathbf{u}_i, \dots, \mathbf{u}_j, \dots) = -\varphi(\dots, \mathbf{u}_j, \dots, \mathbf{u}_i, \dots) \quad (3.6)$$

Cette obligation peut être facilement respectée à l'aide d'un déterminant de Slater. Prenons l'exemple d'un système à deux électrons. Écrivons de la manière suivante la fonction d'onde totale, à partir de leur orbitale de spin respective.

$$\varphi(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \xi_1(\mathbf{u}_1) & \xi_2(\mathbf{u}_1) \\ \xi_1(\mathbf{u}_2) & \xi_2(\mathbf{u}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi_1(\mathbf{u}_1)\xi_2(\mathbf{u}_2) - \xi_1(\mathbf{u}_2)\xi_2(\mathbf{u}_1)) \quad (3.7)$$

Nous constatons qu'elle est bien antisymétrique, lors de l'échange des deux électrons. De plus, si ces derniers occupent la même orbitale de spin, la fonction d'onde est nulle, ce qui reproduit la nature fermionique des électrons. Si nous généralisons ce processus pour  $N$  électrons, nous obtenons un déterminant de Slater.

$$\varphi(\mathbf{u}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \xi_1(\mathbf{u}_1) & \xi_2(\mathbf{u}_1) & \cdots & \xi_N(\mathbf{u}_1) \\ \xi_1(\mathbf{u}_2) & \xi_2(\mathbf{u}_2) & \cdots & \xi_N(\mathbf{u}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \xi_1(\mathbf{u}_N) & \xi_2(\mathbf{u}_N) & \cdots & \xi_N(\mathbf{u}_N) \end{vmatrix} = |\xi_1\xi_2 \dots \xi_N\rangle \quad (3.8)$$

### Méthode Hartree-Fock

L'idée principale de la méthode Hartree-Fock est d'utiliser ce déterminant de Slater pour représenter la vraie fonction d'onde, et ainsi respecter le postulat d'antisymétrisation.

$$|\Phi(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_N)\rangle \approx |\varphi(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_N)\rangle = |\xi_1\xi_2 \dots \xi_N\rangle \quad (3.9)$$

Explicitons les éléments de matrice d'un système à deux électrons, représenté par un de ces déterminants :

$$\begin{aligned} \langle \xi_1\xi_2 | \mathcal{H} | \xi_1\xi_2 \rangle &= \langle \xi_1 | \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 | \xi_1 \rangle + \langle \xi_2 | \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 | \xi_2 \rangle \\ &\quad - \sum_A Z_A \langle \xi_1 | r_{1A}^{-1} | \xi_1 \rangle - \sum_A Z_A \langle \xi_2 | r_{2A}^{-1} | \xi_2 \rangle + \\ &\quad + \langle \xi_1\xi_2 | r_{12}^{-1} | \xi_1\xi_2 \rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$



Les quatre premiers termes sont des éléments diagonaux à un corps, n'agissant que sur un électron à la fois, indépendamment de l'autre. Ils sont traités ici exactement. Par contre, le dernier terme, à deux corps, est en réalité un potentiel effectif, le potentiel de Hartree-Fock  $\nu^{HF}$ , composé des termes de Coulomb et d'échange.

$$\begin{aligned} \nu^{HF}(\mathbf{u}_1)\xi_1(\mathbf{u}_1) &= \left[ \int d\mathbf{u}_2 \xi_2^*(\mathbf{u}_2)r_{12}^{-1}\xi_2(\mathbf{u}_2) \right] \xi_1(\mathbf{u}_1) \\ &- \left[ \int d\mathbf{u}_2 \xi_2^*(\mathbf{u}_2)r_{12}^{-1}\xi_1(\mathbf{u}_2) \right] \xi_2(\mathbf{u}_1) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Lorsque que nous faisons l'intégration sur la variable  $\mathbf{u}_2$ , nous pouvons sortir les fonctions dépendantes de  $\mathbf{u}_1$ . Cela signifie que l'interaction d'un électron avec un autre, ne dépend pas directement de la position de cet autre, ce qui n'est évidemment pas le cas physiquement. L'interaction est prise en compte de façon moyenne. Autrement dit, l'électron 1 ne subit que le champ moyen créé par le volume qu'occupe l'électron 2. On parle de corrélations statiques. La forme choisie pour la fonction d'onde ne permet donc pas de représenter complètement la répulsion entre électrons, dans laquelle il manque les corrélations dynamiques. L'ajout de ces dernières, indispensables pour décrire les forces de dispersion, fera l'objet des sections 3.1.2 et 3.1.3.

### Orbital de type gaussien

Jusqu'à présent, nous ne connaissons toujours pas les orbitales de spin  $\xi_i$ . Pour ce faire, nous allons projeter l'hamiltonien sur une base de  $K$  fonctions atomiques. Ces fonctions sont qualifiées d'atomiques, car elles sont centrées sur un noyau, ce qui est exact pour un atome isolé. Deux parties les composent : l'une radiale, l'autre angulaire. La partie angulaire, exprimée en coordonnées cartésiennes, reproduit les harmoniques sphériques. Ces dernières sont en effet fonctions propres des opérateurs de moment cinétique atomique  $\hat{L}$  et  $\hat{L}_z$ , et constituent une bonne approximation de départ pour les orbitales moléculaires.

$$f^{ang}(\mathbf{r}) \propto (x)^l (y)^m (z)^n \quad (3.12)$$

Les variables  $x, y, z$  et  $\mathbf{r}$  sont ici en coordonnées réduites sur  $r$ , de puissance respective  $l, m$  et  $n$ . Nous pouvons construire une orbitale atomique de moment angulaire total  $L$ , à partir des différentes fonctions obtenues en répartissant la valeur de  $L$  sur les trois entiers  $l, m$  et  $n$  :

$$L = l + m + n \quad (3.13)$$

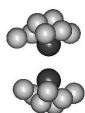
En ce qui concerne la partie radiale, il paraît naturel de choisir des orbitales de Slater, fonctions propres de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Elles possèdent le bon comportement à l'origine, et restituent correctement la décroissance de la fonction d'onde à grande distance. Elles ont la forme suivante :

$$f^S(r) \propto e^{-\alpha r} \quad (3.14)$$

Leur utilisation est cependant contraignante, car l'évaluation des intégrales multicentriques à deux corps de coulomb et d'échange est très coûteuse numériquement. Pour cela, nous préférons les remplacer par des orbitales de type gaussien ou GTO, pour lesquelles l'intégration est beaucoup plus rapide, grâce à la transformée de Fourier [49]<sup>2</sup> :

$$f^G(r) \propto e^{-\alpha r^2} \quad (3.15)$$

<sup>2</sup>Appendice A, page 410.



Voici la forme complète des fonctions atomiques de base choisies : des gaussiennes cartésiennes, centrées sur un noyau quelconque  $A$  :

$$f_j^{GC}(\mathbf{r}) = C_j(x - X_A)^l(y - Y_A)^m(z - Z_A)^n e^{-\alpha_j|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} \quad (3.16)$$

$C_j$  est une constante de normalisation (cf. Annexe C) et le paramètre  $\alpha_j$  de l'exponentielle est appelé l'exposant de la gaussienne.

Les GTO se comportent néanmoins différemment des orbitales de Slater. Leur dérivée s'annule à l'origine, et elles décroissent très vite à grande distance. Mais en effectuant une combinaison linéaire de ces orbitales atomiques (LCAO), nous pouvons décrire avec précision l'orbitale moléculaire  $i$  d'un électron quelconque  $k$ , avec l'indice  $i$  impair.

$$\begin{aligned} \xi_i(\mathbf{u}_k) &= \sum_{j=1}^K c_{ij} \times f_j^{GC}(\mathbf{r}_k) \times \alpha(\mathbf{s}_k) \\ \text{et } \xi_{i+1}(\mathbf{u}_k) &= \sum_{j=1}^K c_{ij} \times f_j^{GC}(\mathbf{r}_k) \times \beta(\mathbf{s}_k) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Les constantes  $c_{ij}$  sont les coefficients de cette combinaison linéaire. Ce sont les seuls paramètres inconnus de nos équations. Leur connaissance donne immédiatement accès aux fonctions et énergies propres.

Dans notre cas, il a été choisi de prendre la même combinaison linéaire pour les électrons de spin up et de spin down. Ils possèdent donc les mêmes fonctions d'onde et énergies. Ce procédé se nomme Restricted Hartree-Fock (RHF), et s'adapte bien aux atomes isolés à couche fermée. Une autre manière d'opérer consiste à considérer deux hamiltoniens différents, l'un de spin up et l'autre de spin down, et à les résoudre séparément. Nous obtenons alors deux jeux d'orbitales différents selon le spin. Cela s'appelle Unrestricted Hartree-Fock (UHF). Bien que cette méthode paraisse plus adaptée aux alcalins, du fait de leur nombre impair d'électrons, nous utiliserons quand même la méthode RHF. Celle-ci offre en effet une base d'orbitales plus simple à manipuler et surtout plus réduite, ce qui est utile pour limiter le coût des calculs post Hartree-Fock, comme l'interaction de configuration.

### Résolution itérative de l'hamiltonien

Nous pouvons désormais calculer tous les éléments de matrice de l'hamiltonien, grâce à sa projection sur cette base d'orbitales. Pour quelques centaines de fonctions de base atomique, la diagonalisation s'effectue efficacement, nous permettant d'obtenir les valeurs des coefficients  $c_{ij}$ . Un problème se pose cependant sur l'évaluation des intégrales d'échange et de Coulomb. La valeur de ces intégrales, calculée pour une fonction  $\xi_i$ , nécessite de connaître auparavant les autres fonctions individuelles  $\xi_j$ , auxquelles nous n'avons pas accès. Cette difficulté peut se contourner en procédant de manière itérative.

Démarrant d'une supposition initiale d'un jeu de coefficients, nous calculons les éléments de matrices, puis diagonalisons l'hamiltonien, pour obtenir un nouveau jeu de coefficients. Ensuite, nous calculons les nouveaux éléments de matrice puisqu'ils ont changé, rediagonalisons l'hamiltonien, ..., et ainsi de suite, ..., jusqu'à tendre vers la solution. L'arrêt de cette procédure se fait lorsque la fonction d'onde et l'énergie ne changent plus d'un pas sur l'autre, car la convergence du système d'équations est atteinte. Cette méthode de résolution est dite de champ autocohérent ou SCF.

À partir d'une base de  $K$  gaussiennes cartésiennes, nous obtenons un jeu de  $2K$  orbitales monoélectroniques séparé en deux jeux équivalents, l'un de spin up et l'autre de spin

down. Elles sont orthogonales entre elles, et possèdent la plupart du temps des énergies électroniques individuelles  $\varepsilon_i$  différentes. Pour obtenir la fonction d'onde totale de l'état fondamental  $|\varphi_0\rangle$ , qui est un déterminant de Slater, nous remplissons les  $N$  orbitales de plus basse énergie avec les  $N$  électrons. Dans le cas d'un nombre d'électrons  $N$  pair, nous avons la fonction RHF suivante :

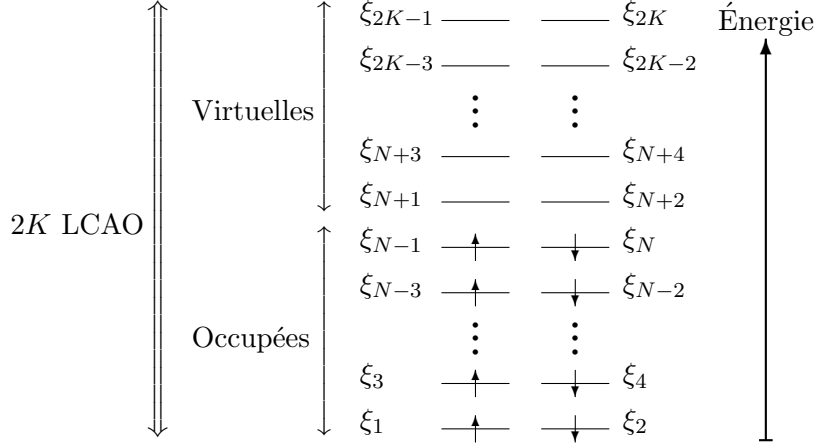


FIG. 3.1: Restricted Hartree-Fock

Les orbitales sont classées par ordre d'énergie, à gauche celles de spin up, à droite celles de spin down. Celles qui contiennent un électron sont appelées occupées, les autres inoccupées ou virtuelles. Dans le cas d'un nombre impair d'électrons, nous remplissons les deux dernières orbitales avec deux demi-électrons. L'énergie RHF de l'état fondamental est simplement la somme des énergies électroniques de chaque orbitale occupée, moins la moitié de l'énergie coulombienne :

$$\mathcal{E}_{0_{RHF}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \mathcal{E}_{coulomb} \quad (3.18)$$

### 3.1.2 Interaction de configurations

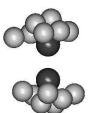
Avec la méthode Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est approchée par un déterminant de Slater, ce qui a pour conséquence de supprimer les corrélations dynamiques. Dans les systèmes que nous étudions, nous devons les incorporer afin d'obtenir un résultat physiquement correct. C'est le but de l'interaction de configurations.

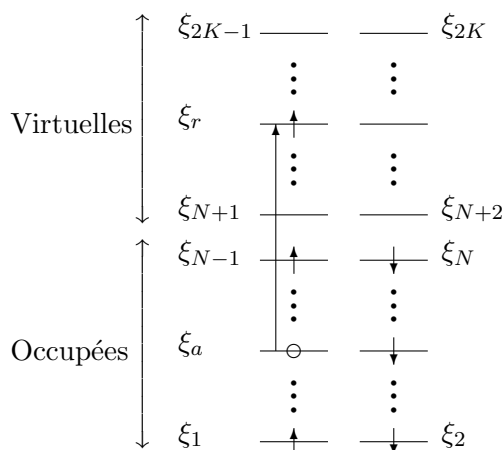
Cette méthode redonne à la fonction d'onde les degrés de liberté qui lui manquent. Jusqu'à présent, nous avons rempli d'une manière unique le jeu d'orbitale  $\xi_i$ , celle qui minimise l'énergie. Mais le nombre de combinaisons possibles pour mettre  $N$  électrons dans  $2K$  orbitales est le suivant :

$$N_{config} = \frac{(2K)!}{N!(2K - N)!} \quad (3.19)$$

Chacune de ces combinaisons s'appelle une configuration. Nous les repérons par rapport au déterminant de Slater de l'état fondamental  $|\varphi_0\rangle$ . Ainsi, une configuration simplement excitée  $|\varphi_a^r\rangle$  correspond à la configuration  $|\varphi_0\rangle$ , dans laquelle nous excitons un électron d'une orbitale occupée  $\xi_a$  vers une virtuelle  $\xi_r$ , comme nous le montre la figure 3.2.

Une configuration doublement excitée  $|\varphi_{ab}^{rs}\rangle$  signifie que deux électrons sont excités vers des orbitales virtuelles, et ainsi de suite jusqu'à  $N$  excitations. En effectuant une combinaison linéaire de toutes ces configurations, nous décrivons exactement la fonction d'onde



FIG. 3.2: Configuration simplement excitée  $|\varphi_a^r\rangle$ 

multiélectronique  $|\Phi\rangle$  dans la base choisie,

$$|\Phi\rangle = |\varphi_0\rangle + \sum_a \lambda_a^r |\varphi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \lambda_{ab}^{rs} |\varphi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} \lambda_{abc}^{rst} |\varphi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (3.20)$$

que nous pouvons aussi décomposer comme une somme d'opérateurs de mono-excitation, de di-excitation, ... :

$$|\Phi\rangle = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots + \hat{C}_N) |\varphi_0\rangle \quad (3.21)$$

Pour accéder à ce jeu de coefficients  $\lambda$ , il nous faut diagonaliser la matrice hamiltonienne projetée sur ces configurations, et obtenir les énergies propres exactes. La différence entre une de ces énergies propres et son énergie Hartree-Fock se nomme l'énergie de corrélation :

$$\mathcal{E}_{corr} = \mathcal{E}_{exacte} - \mathcal{E}_{HF} \quad (3.22)$$

Outre le fait qu'en pratique la base de gaussienne choisie est toujours incomplète, et empêche d'atteindre l'énergie exacte, le nombre de configurations est bien trop important pour pouvoir toutes les prendre en compte. À titre d'exemple pour le système lithium-néon, dont la base compte environ 250 fonctions pour 13 électrons, nous avons  $2 \times 10^{25}$  configurations. Bien que les symétries du système permettent de réduire ce nombre de quelques ordres de grandeur, c'est numériquement impossible à calculer.

Pour s'affranchir de ce problème, trois solutions s'offre à nous : réduire le nombre d'orbitales virtuelles, empêcher l'excitation des électrons de cœurs, ou limiter le nombre d'excitations. Les deux premières solutions ne sont pas du tout adaptées à nos systèmes. En effet, la polarisation du cœur joue un rôle prépondérant dans la liaison, et seule une taille importante de base permet de décrire la faible variation du nuage électronique. C'est donc la troisième solution que nous allons retenir.

### Interaction de configuration des simples et doubles excitations

Le principe de l'interaction de configuration des simples et doubles excitations (SDCI), est de tronquer la base des configurations, en se limitant au simples et aux doubles excitations. L'énergie de corrélation ne dépend en effet que des coefficients  $\lambda_{ab}^{rs}$  des configurations

doublement excités. Le théorème de Brillouin stipule que les configurations simplement excités  $|\varphi_a^r\rangle$  ne se couplent pas avec l'état fondamental Hartree-Fock  $|\varphi_0\rangle$ .

$$\langle \varphi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_a^r \rangle = 0 \quad (3.23)$$

De même, les configurations qui diffèrent de plus de deux excitations ne se couplent pas non plus entre elles.

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_{abc}^{rst} \rangle &= 0 \\ \langle \varphi_a^b | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_{abcd}^{rstu} \rangle &= 0 \\ \langle \varphi_{ab}^{rs} | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_{abcde}^{rstuv} \rangle &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.24)$$

En partant de la définition de l'énergie de corrélation,

$$(\hat{\mathcal{H}} - \mathcal{E}_{0_{HF}}) |\Phi\rangle = \mathcal{E}_{corr} |\Phi\rangle \quad (3.25)$$

nous pouvons projeter sur la configuration Hartree-Fock  $\langle \varphi_0 |$ , et nous constatons que l'énergie de corrélation dépend seulement des coefficients  $\lambda_{ab}^{rs}$ .

$$\sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \lambda_{ab}^{rs} \langle \varphi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_{ab}^{rs} \rangle = \mathcal{E}_{corr} \quad (3.26)$$

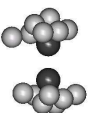
Cependant, pour connaître la valeur exacte de ces coefficients, nous avons besoin de tous les autres coefficients du développement de la fonction d'onde  $\Phi$ . Pour s'en rendre compte, projetons l'équation 3.24 sur  $\langle \varphi_a^r |$  :

$$\sum_b \lambda_b^s \langle \varphi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_b^s \rangle + \sum_{\substack{b < c \\ s < t}} \lambda_{bc}^{st} \langle \varphi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_{bc}^{st} \rangle + \sum_{\substack{b < c < d \\ s < t < u}} \lambda_{bcd}^{stu} \langle \varphi_a^r | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_{bcd}^{stu} \rangle = \lambda_a^r (\mathcal{E}_{corr} + \mathcal{E}_{0_{HF}}) \quad (3.27)$$

Puis sur  $\langle \varphi_{ab}^{rs} |$  :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{ab}^{rs} | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_0 \rangle + \sum_c \lambda_c^t \langle \varphi_{ab}^{rs} | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ u < v}} \lambda_{cd}^{tu} \langle \varphi_{ab}^{rs} | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_{cd}^{tu} \rangle \\ + \sum_{\substack{c < d < e \\ t < u < v}} \lambda_{cde}^{tuv} \langle \varphi_{ab}^{rs} | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_{cde}^{tuv} \rangle + \sum_{\substack{c < d < e < f \\ t < u < v < w}} \lambda_{cdef}^{tuvw} \langle \varphi_{ab}^{rs} | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_{cdef}^{tuvw} \rangle = \lambda_{ab}^{rs} (\mathcal{E}_{corr} + \mathcal{E}_{0_{HF}}) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Nous pouvons continuer ainsi jusqu'à  $N$  excitations. Il y a autant d'équations de ce type que de configurations. Dans ce jeu d'équations, nous constatons que les coefficients des doubles excitations dépendent aussi des simples, triples, quadruples excitations, qui elles-mêmes dépendent des ordres supérieurs. En imposant que les coefficients  $\lambda$  des triples, quadruples, ..., soient nuls, nous obtenons alors les équations de la méthode SDCI. Dans cette méthode, nous optimisons les coefficients  $\lambda$  de l'équation 3.20. Une fois résolues ces équations, nous accédons à l'énergie de corrélation.



### Correction de Davidson

Un des défauts majeur des calculs SDCI est le problème de cohérence en taille, provenant de la troncature de la base. Quand une molécule est dissociée, à grande distance internucléaire, l'énergie de la molécule n'est plus égale à la somme des énergies de chaque atome calculées avec la même approximation. Ceci entraîne une erreur sur la profondeur du puits de potentiel. La correction de Davidson [50] permet de corriger approximativement cette difficulté, sans coût supplémentaire. C'est une correction sur l'énergie de corrélation :

$$\mathcal{E}_{corr} = \mathcal{E}_{corr}(SDCI) + \mathcal{E}_{Davidson} \quad (3.29)$$

L'expression de cette correction ne fait intervenir que le premier coefficient  $\lambda_0$  de l'expansion de la fonction d'onde 3.20 :

$$\mathcal{E}_{Davidson} = (1 - \lambda_0^2)\mathcal{E}_{corr}(SDCI) \quad (3.30)$$

### Calcul des états excités

Comme nous le verrons à la section suivante, la méthode CCSD donne de meilleurs résultats que la méthode SDCI pour nos systèmes. Cependant, le calcul des états excités avec la première fait encore l'objet de nombreux développements, comme les techniques des Clusters Couplés Multi-Référence ou de l'Équation du mouvement des Clusters Couplés [51]. Le logiciel de chimie quantique *MOLCAS* que nous allons utiliser, ne contient pas de tels modules. Pour ces raisons, les états excités de nos systèmes seront issus de la SDCI.

Pour obtenir un état excité avec cette méthode, on optimise deux jeux de coefficients  $\lambda$  couplés, correspondant chacun à l'état fondamental et excité. Leurs fonctions d'onde respectives répondent aux critères d'orthogonalisation. La minimisation de l'énergie s'effectuera, dans notre cas, simultanément sur les deux états, à proportions égales.

#### 3.1.3 Clusters couplés des simples et doubles excitations

La méthode des clusters couplés des simples et doubles a pour objectif d'effectuer un développement plus important de la base de configurations, pour notamment supprimer le problème de cohérence en taille, tout en gardant un coût numérique comparable à la méthode SDCI.

Nous introduisons pour cela l'opérateur cluster  $\hat{T}$ , dont nous prenons l'exponentielle, pour réécrire la fonction d'onde multiélectronique exacte :

$$|\Phi\rangle = e^{\hat{T}} |\varphi_0\rangle \quad (3.31)$$

L'opérateur cluster se décompose en une somme de  $N$  opérateurs :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (3.32)$$

Ces opérateurs sont décrits à l'aide des opérateurs de création  $a^\dagger$  et d'annihilation  $a$ , utilisés dans la seconde quantification. L'action combinée de ces deux opérateurs permet d'exciter un déterminant de Slater :

$$\begin{aligned} a_r^\dagger a_a |\varphi_0\rangle &= |\varphi_a^r\rangle \\ a_r^\dagger a_a a_s^\dagger a_b |\varphi_0\rangle &= |\varphi_{ab}^{rs}\rangle \\ a_s^\dagger a_b |\varphi_a^r\rangle &= |\varphi_{ab}^{rs}\rangle \end{aligned} \quad (3.33)$$

Les opérateurs  $\hat{T}_1$  et  $\hat{T}_2$  sont définis ainsi :

$$\begin{aligned}\hat{T}_1 &= \sum_a^r t_a^r a_r^\dagger a_a \\ \hat{T}_2 &= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} t_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_a a_b\end{aligned}\quad (3.34)$$

En effectuant un développement de Taylor de l'exponentielle dans l'équation 3.31, nous avons l'expression suivante :

$$|\Phi\rangle = \left[ 1 + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) + (\hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3) + \dots \right] |\varphi_0\rangle \quad (3.35)$$

Identifions maintenant les termes de même degré d'excitation entre cette équation et l'équation 3.21 du développement de l'interaction de configuration :

$$\begin{aligned}\hat{C}_1 &= \hat{T}_1 \\ \hat{C}_2 &= \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 \\ \hat{C}_3 &= \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 \\ \hat{C}_4 &= \hat{T}_4 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{4!}\hat{T}_1^4 \\ &\vdots\end{aligned}\quad (3.36)$$

La méthode SDCl ne prend en compte que les opérateurs  $\hat{C}_1$  et  $\hat{C}_2$ . L'approximation CCSD, quant à elle, ne considère que les opérateurs  $\hat{T}_1$  et  $\hat{T}_2$  :

$$|\Phi\rangle = e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} |\varphi_0\rangle \quad (3.37)$$

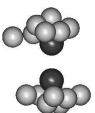
Le nombre de coefficients  $t_a^r$  et  $t_{ab}^{rs}$  à évaluer est donc le même que pour la méthode SDCl. Les deux approximations ont de ce fait un coût numérique comparable. Mais dans le modèle CCSD, une partie des triples, quadruples, ..., excitations, est intégrée explicitement à travers  $\hat{T}_1$  et  $\hat{T}_2$  :

$$\begin{aligned}\hat{C}_3 \approx \hat{C}_{3CCSD} &= \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 \\ \hat{C}_4 \approx \hat{C}_{4CCSD} &= \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{4!}\hat{T}_1^4 \\ &\vdots\end{aligned}\quad (3.38)$$

Les différents composantes des opérateurs  $\hat{C}_{iCCSD}$  sont qualifiées de déconnectées. Ce sont elles qui assure la cohérence en taille, en agissant à tous les degrés de perturbations.

### Correction par les triples

La partie manquante  $\hat{T}_3$  et  $\hat{T}_4$  des triples et quadruples excitations a été évaluée en comparaison avec des calculs d'interaction de configurations complets, que Purvis [52] a bien résumé. Il en ressort que pour les quadruples, c'est la composante  $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$  qui domine, et que le terme  $\hat{T}_4$  peut être négligé. En ce qui concerne les triples, c'est malheureusement la composante  $\hat{T}_3$  qui l'emporte sur les autres. Bien que peu importante pour les systèmes



alcalin ionisé–néon, il est utile de l’ajouter pour les mêmes systèmes neutres. La méthode CCSDT inclut cet opérateur  $\hat{T}_3$  dans le terme exponentiel, mais son coût devient alors prohibitif. Nous utiliserons donc une méthode CCSD(T) [53], dans laquelle nous ajoutons à l’énergie CCSD, une correction des triples. Pour cela nous estimons les éléments de  $\hat{T}_3$  de manière non-itérative. Dans cette étape les coefficients des simples et doubles sont fixés, et un seul pas est nécessaire pour trouver une valeur approchée des éléments de  $\hat{T}_3$ .



## 3.2 Résultats

### 3.2.1 Bases de gaussiennes

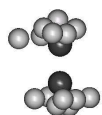
Maintenant que nous avons fait une revue des différentes théories, il faut définir une base de gaussiennes, permettant de construire les orbitales, les déterminants de Slater, puis les configurations sur lesquelles nous projeterons l'hamiltonien. La taille de cette base n'est pas infinie, et doit répondre aux contraintes numériques, telles que le temps de calcul, et la place mémoire pour le calcul des intégrales. Mais elle doit aussi permettre de tenir compte des faibles interactions des molécules mises en jeu. Nous verrons par la suite comment obtenir un compromis satisfaisant. Pour l'instant, regardons comment se structure une base, et à quoi correspondent les différentes fonctions qui la composent.

Une base est une succession de groupes de fonctions, classés selon leur moment angulaire  $l$ . Les orbitales de valeur propre  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , pour un champ central, sont appelées respectivement  $s, p, d, f, g$  et  $h$ . Nous caractérisons l'extension radiale de chaque orbitale par un exposant  $\alpha$ . Pour une orbitale de moment angulaire  $l$ ,  $2l + 1$  fonctions angulaires distinctes sont créées, associées aux valeurs possibles  $m_l$  de l'opérateur  $\hat{L}_z$ . Dans le cas du logiciel *MOLCAS*, nous utilisons des fonctions gaussiennes à la fois cartésiennes et sphériques. Les cartésiennes sont plus simples à mettre en place, et sont équivalentes aux sphériques pour les orbitales  $s$  et  $p$ . Pour les moments angulaires d'ordre supérieur, les deux types d'orbitales diffèrent légèrement. Les sphériques possèdent un sens plus physique, puisqu'elles mettent en jeu une harmonique sphérique, fonction propre des opérateurs moment angulaire  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ .

Intéressons-nous maintenant à la signification physique de ces orbitales en nous plaçant dans la région d'équilibre de la molécule. Pour les électrons de cœur, proches du noyau, et donc moins sensibles aux perturbations externes, le potentiel du noyau est quasiment à symétrie sphérique. Ainsi l'orbitale d'un électron de la première couche  $1s$ , peut être décrit précisément à l'aide des seules orbitales  $s$ . Mais ces orbitales, très profondes et contractées, sont aussi très énergétiques, et nécessitent un nombre important d'exposants élevés différents, de manière à bien décrire le corps des fonctions  $1s$ . En ce qui concerne les électrons de valence, ils sont responsables de la plus grande partie des liaisons chimiques, et mettent en jeu moins d'énergie que les autres. Dans le cas du lithium,  $1s^2 2s^1$ , ils faut tenir compte du fait que la première excitation est  $1s^2 2p^1$ , et inclure aussi des orbitales  $p$ .

Un autre effet à prendre en compte est la corrélation intra-atomique. Elle provient de la fluctuation corrélée des mouvements des électrons, à l'intérieur des atomes et des molécules. La variation de la position d'un électron crée un multipole instantané, qui s'aligne avec un multipole d'un autre électron, et fait baisser l'énergie globale. La corrélation intra-atomique n'apparaît pas au niveau Hartree-Fock, mais dans les théories d'interaction de configurations, décrite majoritairement par les doubles excitations. Notre base doit ainsi inclure des fonctions  $d$  et  $f$  avec des exposants  $\alpha$  comparables à ceux des orbitales  $s$  et  $p$  occupées, pour permettre la corrélation des électrons des couches  $s$  et  $p$ .

Pour les interactions de Van der Waals, il faut tenir compte de deux effets importants : la polarisation des électrons et le fait que cette liaison est à longue portée. Quand une charge ou un multipole s'approche du nuage électronique, celui-ci se déforme spontanément dans une direction de l'espace, c'est l'effet de polarisation. Dans le cas d'un électron d'une sous-couche  $s$ , l'ajout d'orbitales  $p$  permet de casser sa symétrie sphérique, il peut ainsi se délocaliser dans une région de l'espace de plus basse énergie. De même, pour un électron d'une sous-couche  $p$ , son orbitale peut s'hybrider avec des  $d$  pour se polariser. En prenant des orbitales d'ordres supérieurs, nous donnons encore plus de liberté au nuage électronique, pour inclure des déformations plus complexes. Puisque la polarisation est l'interaction dominante de ces



molécules, et qu'elle décroît lentement, il nous faut des fonctions diffuses, avec un exposant  $\alpha$  de faible valeur. Ces fonctions n'ont pas besoin d'un moment angulaire élevé et des orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  sont suffisantes pour la corrélation. Nous sommes en effet à grande distance, l'interaction dipôle-dipôle est prépondérante et n'engendre que de faibles déformations.

Par contre, à petite distance internucléaire, dans la partie répulsive du potentiel interatomique, les nuages de deux atomes se recouvrent et se repoussent violemment, à cause du principe d'exclusion de Pauli. Il est alors nécessaire de prendre des fonctions  $f$ ,  $g$  et  $h$ , d'ordre et d'exposant élevés, pour bien décrire ce phénomène.

### Base d'orbitale atomique naturelle

Une multitude de bases différentes existent dans la littérature. Chacune d'entre elles tente au mieux de reproduire les propriétés d'un atome, à moindre coût. Pour le calcul d'une molécule diatomique, nous pouvons nous permettre d'utiliser une base très grande et donc très précise. Nous avons choisi la base appelée ANO-L [54, 55], pour Orbitale Atomique Naturelle-Large, fournie avec le logiciel *MOLCAS*. Cette base offre de bons exposants pour les gaussiennes, de sorte que l'énergie d'un atome dans son état fondamental est très bien reproduite, pour un coût raisonnable. Elle comporte des coefficients de contraction pour permettre d'alléger les calculs. Ils correspondent à des combinaisons linéaires d'orbitales préétablies, avec des coefficients fixés. Mais étant donné le faible gain de temps que ces combinaisons offrent, nous préférons laisser la base décontractée, ce qui permet une plus grande flexibilité, et donc une meilleure précision des calculs, compte tenu des faibles valeurs des énergies de liaison. Nous allons maintenant compléter cette base, en relation avec les systèmes considérés, pour optimiser la partie longue portée, et la partie répulsive.

Nous avons voulu vérifier tout d'abord la valeur de la polarisabilité atomique des bases ANO-L, ce qui est un minimum requis pour les interactions de Van der Waals. Pour effectuer ce calcul, il faut prendre chaque atome isolé et le mettre en présence d'une charge ponctuelle, ici positive. L'énergie de l'atome baisse lorsque la charge se rapproche, et à grande distance, elle suit la loi suivante de l'interaction ion-dipôle :

$$\Delta E \simeq -\frac{\alpha_d}{2r^4} \quad (3.39)$$

Le calcul des polarisabilités des alcalins donne des résultats satisfaisants. Seule la valeur obtenue de 2.61 u.a. pour le néon diffère significativement de celle déterminée théoriquement par Matsubara [56], qui trouve une valeur de 2.67. Nous avons ainsi ajouté trois fonctions diffuses à la base du néon, 1  $s$ , 1  $p$  et 1  $d$ , pour arriver à une valeur de 2.66 u.a..

Pour compléter les bases des atomes, nous avons effectué des calculs autour des différentes régions d'équilibre, et renforcé de fonctions diffuses jusqu'à obtenir une convergence de la profondeur du puits de potentiel. Leurs exposants sont de faible valeur, et constituent une suite géométrique avec un rapport compris entre 0.35 et 0.5, dans chaque série  $s$ ,  $p$ , etc. Pour la partie répulsive, l'ajout de fonctions  $g$  et  $h$  a été nécessaire. La rencontre des nuages électroniques à petite distance provoque de fortes déformations, et seuls des moments angulaires importants permettent de les décrire. Malheureusement, ces fonctions demandent un effort numérique conséquent. Ceci nous a empêché d'arriver à une convergence en dessous d'une distance internucléaire de 4-4.5 u.a., en particulier pour le potassium, qui possède une base très grande. Cependant, nous avons pu remarquer que la forme de la partie répulsive varie peu dans le processus de convergence, et donne essentiellement lieu à un décalage global en énergie. Les bases de chaque atome se trouvent en annexe A, et rendent compte des étapes de création.

Nous pouvons juger en partie de la qualité de nos bases sur les alcalins, à l'aide des expériences de spectrométrie [26, 27, 28]. Pour chaque atome alcalin, nous avons calculé, en

utilisant la méthode CCSD(T), les énergies de l'état fondamental et du premier état excité, dont la différence d'énergie correspond à la première transition optique  $S \rightarrow P$ . Ainsi, nous obtenons des valeurs de transition de 14915, de 16972 et de 13035  $\text{cm}^{-1}$  pour le lithium, sodium et potassium, respectivement. Bien que légèrement plus élevées, elles sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales respectives de 14904 [57], de 16968 [27] et de 13024 [28]  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui nous rend confiant pour la suite des calculs.

### Erreur de superposition de bases

L'erreur de superposition de bases provient du fait que les bases atomiques sont incomplètes. Pour un atome A isolé, il existe une différence dans le calcul de son énergie interne, entre notre base incomplète et la base complète infinie. Maintenant, prenons un système de deux atomes A et B, chacun portant notre base. Nous les considérons totalement indépendants, c'est-à-dire qu'ils n'interagissent pas l'un avec l'autre. A priori, l'énergie du système doit être égale à la somme des énergies de chaque atome isolé. Cependant, au fur à mesure que la distance internucléaire se réduit, il apparaît un recouvrement des deux bases atomiques de plus en plus important. Ainsi, une partie des fonctions de l'atome B sert au calcul de l'énergie interne de l'atome A, et inversement. L'énergie totale du système s'abaisse en même temps que les atomes se rapprochent, puisque leur base se complète, c'est l'erreur de superposition de bases ou BSSE.

Dans le cas moléculaire où les atomes interagissent entre eux, il n'est plus possible de savoir si l'abaissement de l'énergie est dû à la liaison chimique ou à la BSSE. Dans le cas des molécules de Van der Waals, où le puits de potentiel est très faible, les contributions de chacune peuvent être du même ordre. Afin de remédier à ce problème, Boys and Bernardi [58] ont proposé la « counterpoise method », utilisée dans tous nos calculs et labellisée CP. Elle consiste simplement à calculer l'énergie de la molécule AB, de lui retrancher l'énergie de A, puis de B, le tout en présence des deux bases et en fonction de la distance, ce qui s'écrit :

$$\Delta E_{AB}^{BSSE}(R) = E_{AB}^{baseA\&B}(R) - E_A^{baseA\&B}(R) - E_B^{baseA\&B}(R) \quad (3.40)$$

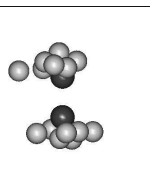
Cette méthode donne une limite supérieure de l'erreur de superposition des bases. En effet, lors de l'évaluation de l'énergie d'un seul atome en présence des deux bases, son nuage électronique s'étend au maximum sur la base de l'autre atome. Or, dans le calcul moléculaire, il se trouve amputé d'une partie de l'espace, déjà occupé par les électrons de l'autre atome qui le repousse. Ce phénomène n'étant pas inclus dans la correction, nous obtenons une légère surestimation de la BSSE.

### Symétrie

Les molécules que nous allons traiter sont des dimères, et par conséquent linéaires. Elles appartiennent au groupe de symétrie  $C_{\infty v}$ . Cependant le logiciel *MOLCAS* ne prend pas en compte toutes les symétries. Nous nous limitons donc au groupe le plus rapprochant, le groupe  $C_{2v}$ , qui permet déjà de séparer l'hamiltonien par blocs. Grâce à cette séparation, nous gagnons un temps précieux. Cela nous offre aussi la possibilité de calculer un des états excités de la molécule neutre, avec la technique CCSD(T), puisqu'il est l'état le plus bas d'un sous-groupe de symétrie. Nous verrons cela à la section 3.2.3.

### Effets relativistes

Les électrons des couches les plus profondes sont les plus liés au noyau. Le potentiel dans lequel ils gravitent leur permet d'acquérir une vitesse suffisante pour subir des effets relativistes. Ce phénomène est d'autant plus important que le noyau est lourd. L'inclusion



des effets relativistes a pour conséquence de contracter les orbitales atomiques, et de faire baisser leur énergie. Plus la couche est profonde, plus le décalage en énergie est grand. Bien que les conséquences de ces effets sur le potentiel interatomique semblent a priori petites, il est tout de même préférable de les inclure dans l'hamiltonien. Il n'est bien entendu pas question de résoudre les équations relativistes de Dirac, mais nous pouvons obtenir une correction dans l'hamiltonien à un corps, à l'aide de la transformation de Douglas-Kroll [59], incluse dans le logiciel *MOLCAS*. Cette correction reproduit les effets relativistes à l'ordre 3 en  $(Z\alpha)$ , avec  $Z$  la charge du noyau et  $\alpha$  la constante de structure fine. Pour le potassium, sa précision est de l'ordre de 0.2%. La différence avec le traitement exact de ces effets est bien en dessous de l'erreur commise sur la corrélation électronique ou sur le fait que la base de gaussiennes n'est pas complète.

### 3.2.2 Potentiel alcalin ionisé–néon

Nous présentons ici les résultats pour l'état fondamental, noté  $X^1\Sigma$ , des paires alcalin–néon ionisées une fois. Les cations de lithium, de sodium et de potassium sont respectivement dans les configurations  $1s^2$ ,  $1s^22s^22p^6$  et  $1s^22s^22p^63s^23p^6$ , à couche fermée. Pour chaque système, nous étudierons le potentiel à trois niveaux différents de théorie. La méthode RHF, qui correspond à Restricted Hartree-Fock, donne déjà de très bons résultats. Ensuite, le label CCSD équivaut à la technique des clusters couplés des simples et des doubles excitations. Enfin, le label CCSD(T) rendra compte de la correction approchée du terme  $\hat{T}_3$  des triples excitations, ici moins important que pour les systèmes neutres.

Nous appelons  $R_e$  la distance d'équilibre entre les deux atomes, et  $D_e$  la profondeur d'équilibre, qui correspond à l'énergie de dissociation, lorsque le système est au repos, dans la limite classique. Nous ne prenons effectivement pas en compte les degrés de vibration ou de rotation possibles de la molécule. L'annexe B regroupe les valeurs des différents puits de potentiel, pour les systèmes ionisés et neutres, abordés à la section 3.2.3.

#### Lithium–néon

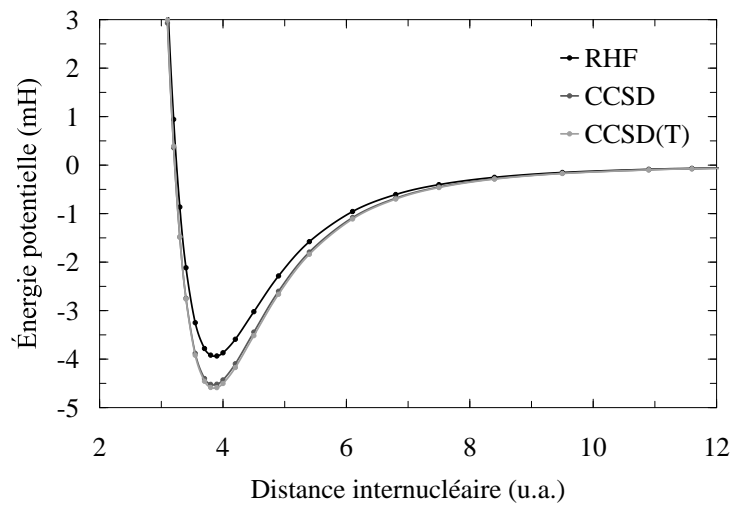
La figure 3.3(b) nous montre les résultats des calculs effectués pour le système  $\text{Li}^+\text{Ne}$ . Nous constatons effectivement qu'au niveau Hartree-Fock, le minimum est placé à la bonne distance, et que la forme générale de la courbe ne diffère que peu des deux autres. La correction au triple de la méthode CCSD est vraiment très faible, ce qui indique que pour ce système, les corrélations dynamiques sont bien intégrées dans le modèle. Nous obtenons un minimum de 4.59 mH pour une distance d'équilibre de 3.9 u.a.. Les figures 3.3(a) et 3.3(c) reprennent respectivement les paramètres du minimum  $R_e$  et  $D_e$  et la courbe CCSD(T), en les comparant avec les résultats de littérature. Nous sommes en excellent accord avec Røeggen et Skullerud [60], et leur modèle EXRHF3, proche d'une méthode SDCl, dont ils estiment l'erreur inférieure à 1,5%. La différence provient probablement du fait que nous utilisons une base un peu plus grande, incluant des fonctions  $h$ .

Viehland [61], quant à lui, s'est appuyé sur des résultats expérimentaux de mobilité et de diffusion de l'ion  $\text{Li}^+$  dans une atmosphère de néon, et a proposé un programme permettant de remonter au potentiel interatomique. Dans ce modèle, la forme du potentiel n'est pas imposée, et la correspondance avec nos résultats est assez bonne. Cependant, l'erreur sur les expériences avoisine parfois les 10%, et se traduit sur la partie répulsive de sa courbe, un peu trop forte. L'accord avec la littérature nous montre que les bases utilisées et la théorie CCSD paraissent bien adaptées à ce système.

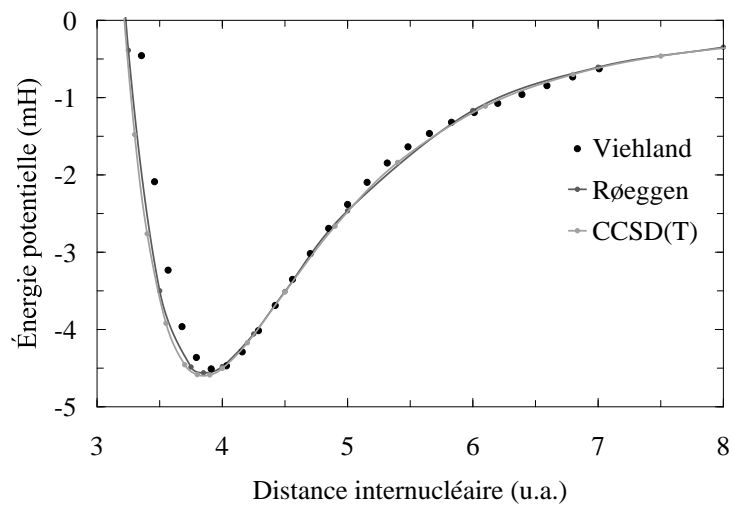
Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	CCSD(T)+CP*	3.90	2.064	4.5877	1006.89
Røeggen [60]	EXRHF3	3.864	2.045	4.5607	1000.96
EXPÉRIENCE					
Viehland [61]	Mobilité ionique en phase gazeuse	3.911	2.07	4.51	989.83

\* Le label CP correspond à la correction sur l'erreur de superposition de base

(a) Paramètres du minimum

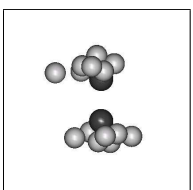


(b) Travail présent



(c) Comparaison avec la littérature

FIG. 3.3: Potentiel de l'état  $X^1\Sigma$  de  $\text{Li}^+\text{Ne}$

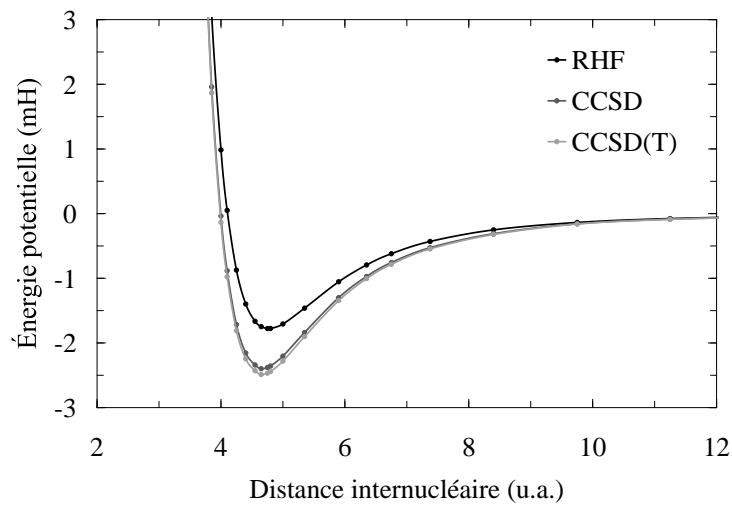


### Sodium–néon

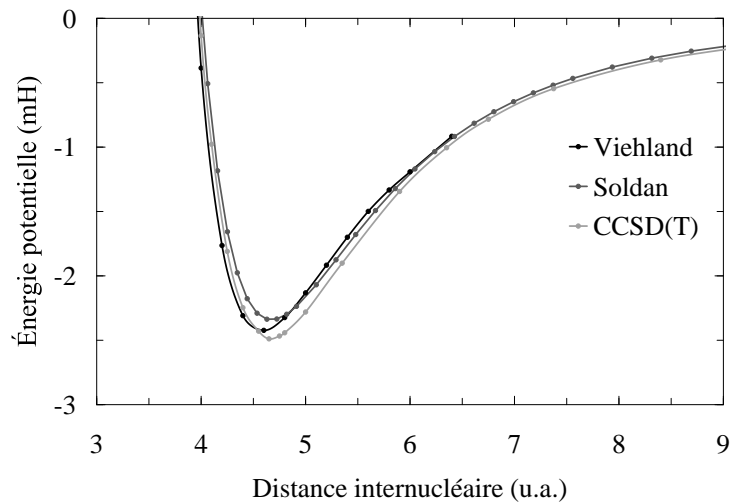
Les résultats de nos calculs pour le système  $\text{Na}^+\text{Ne}$  apparaissent sur la figure 3.4(b), et comme pour  $\text{Li}^+\text{Ne}$ , la méthode Hartree-Fock présente déjà les bonnes caractéristiques. La correction des triples excitations à méthode CCSD est faible, et nous obtenons un puits de potentiel situé à 4.65 u.a. pour une profondeur de 2.49 mH. En ce qui concerne les résultats présents dans la littérature, résumés dans les figures 3.4(a) et 3.4(c), l'accord est un peu moins bon que pour  $\text{Li}^+\text{Ne}$ , mais reste tout de même satisfaisant. Ahmadi et al. [62], avec leur modèle proche de celui de Roeggen [60] pour  $\text{Li}^+\text{Ne}$ , trouvent des résultats très semblables à ceux de Soldán et al. [63] calculés avec une méthode CCSD(T). Leur courbe possède une forme qui ressemble beaucoup à la nôtre, cependant, nous arrivons à un potentiel plus profond d'environ 0.15 mH. Notre base est en effet plus complète dans les fonctions diffuses, et l'action des fonctions  $h$ , absentes de leurs calculs, agit significativement dans la partie à courte distance. Enfin, Viehland [64], qui à partir de données expérimentales calcule le potentiel interatomique, de la même manière que  $\text{Li}^+\text{Ne}$ , arrive à une courbe légèrement décalée vers les petites distances. Une fois encore, ses résultats sont tributaires de la précision des mesures effectuées, ce qui peut expliquer cette différence. Néanmoins, la profondeur du puits déduite de l'expérience correspond bien à notre calcul.

Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	CCSD(T)+CP	4.65	2.461	2.4892	546.32
Soldan [63]	CCSD(T)+CP	4.671	2.472	2.3411	513.80
Ahmadi [62]	EXGF/MP3-D	4.655	2.463	2.3122	507.47
EXPÉRIENCE					
Viehland [64]	Mobilité ionique en phase gazeuse	4.590	2.429	2.43	533

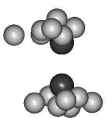
(a) Paramètres du minimum



(b) Travail présent



(c) Comparaison avec la littérature

FIG. 3.4: Potentiel de l'état  $X^1\Sigma$  de  $\text{Na}^+\text{Ne}$ 

### Potassium–néon

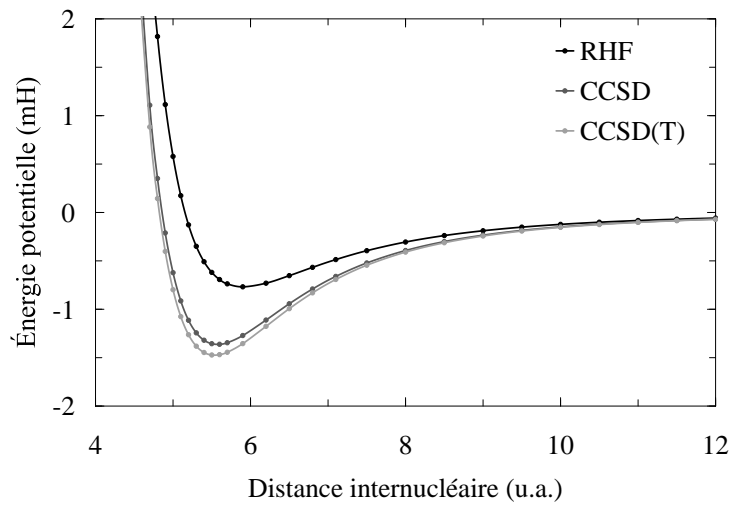
Nos calculs pour le potassium–néon se trouve sur la figure 3.5(b), où cette fois-ci la correction aux triples excitations de la méthode CCSD est plus significative. Le minimum se place à une distance internucléaire  $R_e$  de 5.5 u.a. et à une énergie de dissociation  $D_e$  de 1.49 mH. Les résultats d'autres auteurs sont récapitulés sur les figures 3.5(a) et 3.5(c). Nous constatons tout de suite l'accord presque parfait de notre courbe CCSD(T), confondue avec celle de Viehland et al. [65], qui utilisent la même technique de calcul. Ils ont choisi une base nommée cc-pV5Z, qui est construite différemment, mais contient un nombre égal de fonctions. Il semble que pour ce système, nos deux bases atteignent une certaine convergence dans leur taille, mis à part la partie très répulsive du système, qui n'est pas nécessaire pour nos travaux.

L'accord est très bon aussi avec le potentiel que Viehland a tiré de son expérience en 1984[64], effectué de la même manière que  $\text{Li}^+\text{Ne}$  et  $\text{Na}^+\text{Ne}$ . Skullerud et al [66] ont mesuré les coefficients de transport et de mobilité de l'ion  $\text{K}^+$  dans le néon. Ils ont ensuite ajusté un potentiel modèle très flexible pour retrouver ces données. Cependant, il semble que la position et la profondeur du minimum influe peu pour retrouver leur résultats expérimentaux, et que des mesures à plus basse température soient nécessaires. Pour ces raisons, les valeurs du puits de potentiel, qui restent relativement proches, manquent malheureusement de fiabilité. Enfin, Budenholzer [46] et al. ont calculé le potentiel  $\text{K}^+\text{Ne}$  à partir des sections efficaces de diffusion de l'ion  $\text{K}^+$  sur une cible de néon. Ils obtiennent une courbe décalée vers les petites distances par rapport à la nôtre. Néanmoins, ce potentiel modèle n'a été ajusté que sur 3 ou 4 paramètres libres, ce qui le rend beaucoup moins flexible que celui de Skullerud.

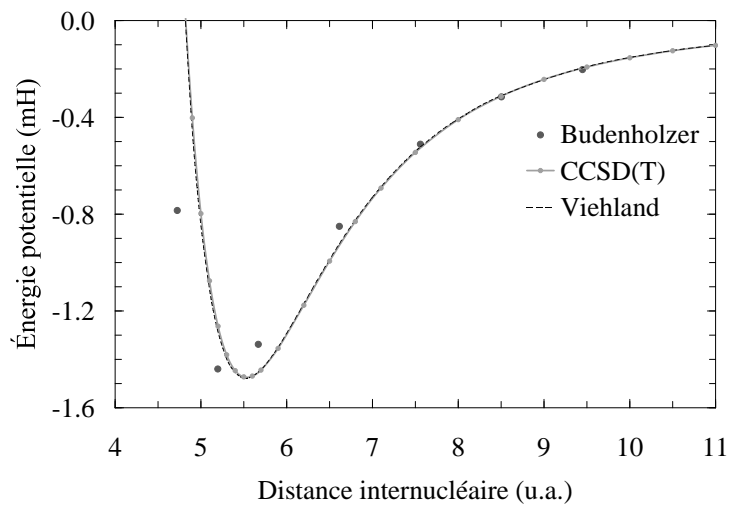


Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	CCSD(T)+CP	5.5	2.910	1.4855	326.03
Viehland [65]	CCSD(T)+CP	5.52	2.921	1.4776	324.3
EXPÉRIENCE					
Skullerud [66]	Mobilité ionique en phase gazeuse	5.42	2.868	1.5950	350.06
Viehland [64]	Mobilité ionique en phase gazeuse	5.55	2.937	1.4600	320.43
Budenholzer [46]	Section efficace de diffusion	5.197	2.75	1.4398	316

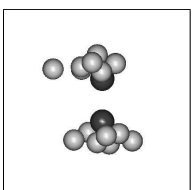
(a) Paramètres du minimum



(b) Travail présent



(c) Comparaison avec la littérature

FIG. 3.5: Potentiel de l'état  $X^1\Sigma$  de  $K^+Ne$ 

### Analyse globale

La figure 3.6 nous montre l'état fondamental des trois systèmes que nous venons de calculer au niveau CCSD(T). Nous avons ajouté à titre de référence, l'interaction entre une charge positive et les multipôles du néon, du dipôle jusqu'à l'octupole, qui représente les forces d'induction dans les molécules. À grande distance, les quatre courbes se confondent, l'interaction ne provenant que de la polarisation du néon. Lorsque la distance diminue, nous observons un décalage vers les basses énergies pour les trois systèmes par rapport à la courbe de référence. Cet effet provient des forces de dispersion, qui augmentent avec le nombre d'électrons de l'alcalin. Ainsi, pour le potassium, l'effet est plus important que pour le sodium et pour le lithium. Ces deux types d'interaction s'arrêtent dans la partie répulsive, à cause du recouvrement de l'alcalin et du néon. Pour le lithium, de petite taille, la profondeur du puits est de quelques mH. Pour le potassium, plus gros, l'interaction charge–multipôle s'atténue à plus grande distance, et le puits est environ trois fois moins profond. Le sodium présente un cas intermédiaire.

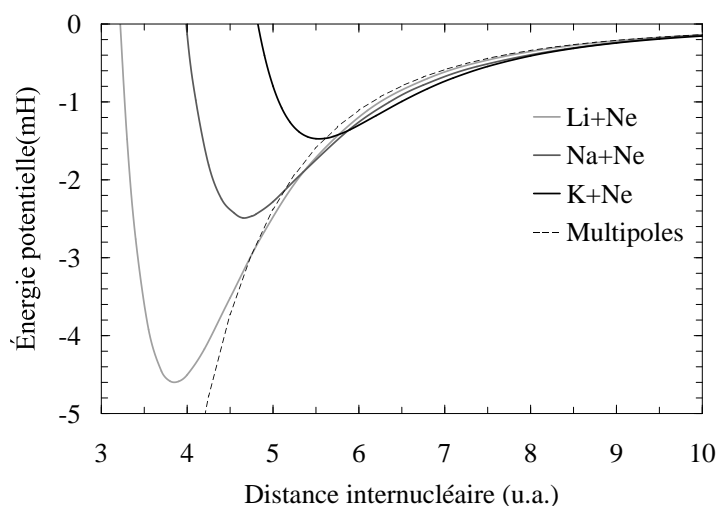


FIG. 3.6: Potentiels des états  $X^2\Sigma^+$  des alcalins ionisés–néon

### Paramétrisation des potentiels

Dans la suite de notre travail, nous utiliserons directement les potentiels que nous venons de calculer. Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, ces potentiels sont intégrés dans notre modèle de calcul de surface d'énergie potentielle. Afin de connaître l'énergie potentielle pour n'importe quelle distance entre un alcalin ionisé et un néon, nous proposons un potentiel modèle, ajusté par une méthode des moindres carrés sur nos points issus de la méthode CCSD(T). La forme de ce potentiel modèle est la suivante, avec  $R$  la distance internucléaire :

$$E_{M+Ne}(R) = C_0 \frac{e^{-\gamma_0 R}}{R} - \frac{\alpha_d}{2R^4} (1 - e^{-\gamma_4 R^2})^4 - \frac{C_6}{R^6} (1 - e^{-\gamma_6 R^2})^6 - \frac{C_8}{R^8} (1 - e^{-\gamma_8 R^2})^8 \quad (3.41)$$

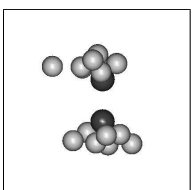
Le premier terme de l'équation sert à représenter la partie répulsive du potentiel, à l'aide d'une exponentielle décroissante. Les trois autres termes sont des puissances paires de  $R^{-1}$ , multipliées par des fonctions de coupure. Cette décomposition s'appuie sur l'interaction charge–multipôles, en imposant le coefficient de polarisabilité dipolaire du néon  $\alpha_d = 2.664$  u.a. qui est prépondérant aux grandes distances, et en laissant libre les autres coefficients,

pour tenir compte des effets de dispersion, non inclus dans les termes quadrupolaire et octupolaire du néon.

Le tableau 3.1 donne la valeur des coefficients pour chacun des systèmes, avec l'erreur en énergie  $\Delta_{R_e}$  à la distance d'équilibre  $R_e$ , et l'erreur maximale en énergie  $\Delta_{max}$  sur la toute la partie attractive de la courbe. L'ajustement sur la partie répulsive présente pour nous moins d'intérêt, car nous n'explorerons pas cette partie de l'espace dans nos dynamiques. En ce qui concerne le sodium, une seconde paramétrisation plus définitive existe, procurant des résultats légèrement meilleurs pour les calculs modèles utilisés au chapitre 4. Dans le travail présent, la paramétrisation fournie ci-dessous a été employée, sans pour autant nuire à la qualité de nos résultats.

Paramètres	Li <sup>+</sup> Ne	Na <sup>+</sup> Ne	K <sup>+</sup> Ne
$C_0$	31.674	230.17	222.43
$\gamma_0$	2.0633	2.2760	1.9191
$\gamma_4$	.26977	.43045	.15351
$C_6$	4.5012	1.9725	13.000
$\gamma_6$	.23619	.35353	.12757
$C_8$	169.88	573.85	791.37
$\gamma_8$	.11678	.08639	.11133
$\Delta_{R_e}(\text{cm}^{-1})$	0.2	3.2	0.3
$\Delta_{max}(\text{cm}^{-1})$	1.7	5.9	3.4

TAB. 3.1: Paramètres des potentiels alcalin ionisé-néon



### 3.2.3 Potentiel alcalin–néon

Nous allons maintenant étudier les courbes d'énergie potentielle de la molécule neutre de lithium–néon, puis dans les sections suivantes, nous échangerons le lithium pour le sodium et le potassium. Pour chacun de ces trois systèmes nous allons évaluer les trois premiers états électroniques. Étant donné la faible interaction entre les deux atomes constituant ces molécules, parfois de quelques  $\text{cm}^{-1}$ , le niveau de calcul doit rendre compte de la précision souhaitée. La méthode des clusters couplés est bien adaptée ici, car la fonction d'onde présente un fort caractère monodéterminantal, c'est-à-dire que la configuration dominante est celle obtenue en considérant un seul arrangement dans le remplissage des orbitales atomiques. Les états excités de la molécule sont en lien direct avec ceux de l'alcalin. Le néon, quant à lui, reste dans son état fondamental, puisque l'énergie pour le placer sur son premier état excité est bien plus grande que dans le cas des alcalins.

L'état moléculaire  $X^2\Sigma^+$ , ou simplement appelé X, correspond à l'état fondamental de la molécule. L'électron de valence de l'alcalin est dans les états atomiques  $2s^1$ ,  $3s^1$  et  $4s^1$  respectifs au lithium, au sodium et au potassium. L'état moléculaire X est faiblement lié, de quelques  $\text{cm}^{-1}$ , et ne possède qu'un ou deux états vibrationnels pour Na·Ne et K·Ne, et aucun pour Li·Ne. Pour tous nos systèmes dans l'état X, nous utiliserons la méthode CCSD(T).

Les deux premiers états excités de la molécule correspondent, à la limite de dissociation, aux états atomiques  $2p^1$ ,  $3p^1$  et  $4p^1$  respectifs au lithium, au sodium et au potassium. Nous ne tenons pas compte ici du couplage spin-orbite de l'électron de valence, les trois états  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  sont donc dégénérés. Dans le cas moléculaire, à symétrie  $C_{\infty v}$ , une partie de cette dégénérescence est levée. Si nous considérons l'axe  $z$  comme l'axe de la molécule, l'orbitale  $p_z$  se distingue des deux autres, qui sont équivalentes par simple rotation du système.

Nous nommons  $A^2\Pi$  ou A, les états moléculaires issus des orbitales  $p_x$  et  $p_y$ , appartenant au sous-groupe de symétrie  $\Pi$ . Dans cet état, l'interaction entre l'alcalin et le néon est plus forte que pour l'état fondamental, car l'atome alcalin possède maintenant une orbitale de valence perpendiculaire à l'axe de la molécule. Le cœur ionique de l'alcalin est donc moins écranté. Du fait que l'orbitale  $p$  de l'électron de valence de l'alcalin s'étend plus que l'orbitale  $s$ , les dipôles instantanés sont plus importants en moyenne. De plus, les nuages électroniques peuvent se rapprocher davantage que dans l'état fondamental. Dans ce sous-groupe de symétrie, c'est l'état de plus basse énergie. Comme l'hamiltonien est séparé par bloc de symétrie, nous pouvons utiliser la méthode CCSD(T).

Ce n'est plus le cas pour l'état moléculaire  $B^2\Sigma^+$ , noté B. Cet état issu de l'orbitale atomique  $p_z$  de l'alcalin, possède la liberté de révolution autour de l'axe, il appartient donc au sous-groupe de symétrie  $\Sigma$ , comme l'état fondamental. Pour cette raison, nous utiliserons la méthode SDCI, avec la correction de Davidson, pour le calcul de l'état B. Bien que l'orbitale  $p_z$  de l'alcalin engendre aussi des dipôles instantanés en moyenne plus important que dans l'état fondamental, le puits de potentiel est par contre très petit. Il faut dire qu'un des lobes de cette orbitale, et donc la densité électronique, pointe vers le néon. À cause du principe d'exclusion de Pauli, les nuages électroniques de chaque atome se repoussent, engendrant une très forte partie répulsive. C'est seulement à grande distance interatomique que la liaison chimique peut avoir lieu.

Pour l'état  $X^2\Sigma^+$ , l'orbitale de valence de l'alcalin a une symétrie presque sphérique, et donc s'étend aussi vers le néon. Cependant, cette orbitale  $s$  est moins diffuse que la  $p_z$ , et la partie répulsive s'en trouve moins prononcée.

### Lithium–néon

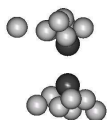
Les figures 3.8 et les tableaux 3.2 représentent les énergies des états X, A et B de la molécule neutre de lithium–néon. Sur chaque figure, nous avons placé les courbes, ainsi que certains points représentatifs, disponibles dans la littérature. Pour l'ensemble des figures, le label ROHF correspond à un niveau de calcul Restricted Open-shell Hartree-Fock. Dans ce schéma, toutes les orbitales sont issues de la méthode RHF, les électrons de spin up ou down ayant la même énergie, sauf l'électron de valence. En effet, au niveau RHF, cet électron est divisé en deux demi-électrons, et ne possède donc pas un sens physique convenable. Nous effectuons alors un Complete Active Space (CAS) de valence pour traiter l'électron comme une unique particule, et partir d'une bonne base physique, avant d'introduire les effets de corrélation. Un CAS correspond à l'interaction de configuration complète, mais dans un espace plus restreint d'orbitales actives (occupées ou virtuelles). Pour l'état  $B^2\Sigma^+$ , les labels SDCl et DAV sont utilisés, et se réfèrent respectivement à la méthode d'interaction de configurations des simples et doubles, et à l'ajout de la correction de Davidson.

**État  $X^2\Sigma^+$**  Nous obtenons pour l'état fondamental X un minimum placé à 10.0 u.a. pour une profondeur de  $6.965 \text{ cm}^{-1}$ . Cet état a été étudié par plusieurs auteurs, et il existe une bonne cohérence entre les résultats. Expérimentalement, une série de mesures a été menée par Rothe et al. [67] en 1963. À partir de la diffusion de lithium sur des cibles de néon, ils ont ajusté un potentiel de Lennard-Jones. Ce potentiel ne met en jeu que deux paramètres, et ne possède donc pas la précision souhaitée. Dehmer et al. [68], ont refait ces mesures et adapté un potentiel de Morse–Spline–Van der Waals, pour obtenir un minimum plus court et plus profond. Cependant, l'inversion des données expérimentales ne donne ni accès à la totalité de la courbe, ni lieu à un potentiel unique. L'incertitude de ce type de détermination peut être assez élevée.

Théoriquement, Goll [47], Ahokas [69], et Kerkines [70] ont utilisé la même famille de bases, formulée par Dunning [71], notée « correlation consistent basis set ». Cette base a pour but de décrire les effets de corrélation moléculaire, tout comme la base ANO-L. Cette famille, notée  $cc-pVnZ$ , se décompose en une série de bases, convergente vers la limite de la base complète, avec  $n=D, T, Q, 5, 6$  (D pour double, T pour triple, et Q pour quadruple).

Il est intéressant ici que Goll, Ahokas et Kerkines se soient servi respectivement des bases  $cc-pVTZ$ ,  $cc-pVQZ$ , et  $cc-pV5Z_{Li}/cc-pV6Z_{Ne}$ , car nous pouvons observer la convergence de l'énergie de corrélation, à l'aide du tableau 3.2.a. Goll a employé une méthode mixte, appelée PBE/CCSD(T). Celle-ci consiste à calculer la partie courte portée à l'aide de la théorie de fonctionnelle densité, avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof, et la partie longue portée avec la méthode CCSD(T). Kerkines et Ahokas, quant à eux, n'ont effectué que des calculs CCSD(T). La profondeur du minimum que nous obtenons est quasiment identique à celle de Kerkines, qui s'est servi de la plus grande base, même si la distance est un peu plus longue. Cette légère différence peut provenir du fait que le potentiel est très plat au niveau du minimum, et qu'il faut un nombre élevé de points pour bien le déterminer.

**État  $A^2\Pi$**  Pour l'état excité A, nous trouvons une énergie de dissociation de  $209.2 \text{ cm}^{-1}$  et une distance d'équilibre de 4.40 u.a.. Lee et Havey [72] ont analysé leur données spectroscopiques, pour trouver les états rovibrationnels de la molécule. En inversant ces données, ils ont obtenu un potentiel de Thakkar modifié, reporté sur la figure 3.8(b). Ce potentiel modèle est divisé en deux parties, de chaque côté de la région d'équilibre. Dans la partie grande distance, l'accord est excellent. Pour les petites distances, leur potentiel est beaucoup plus répulsif. Cette différence peut provenir du fait que les niveaux d'énergie des états vibrationnels, sont peu sensibles au changement de la pente dans cette région. Il faut ajou-



ter que leur modèle inclut deux fois moins de paramètres pour les petites distances que pour les grandes.

Kerkines et al. [70] trouvent exactement les mêmes valeurs que Lee et Havey, pour le point d'équilibre. Pour cet état moléculaire, ils ont encore utilisé la technique CCSD(T), mais cette fois-ci, en tentant d'estimer la limite d'une base complète. Pour cela, ils ont effectué des calculs pour chacune des bases *aug-cc-pVnZ*, avec *n* allant de 2 à 6, et selon un schéma exponentiellement décroissant, ont extrapolé la limite de convergence.

**État  $B^2\Sigma^+$**  Le minimum de l'état excité B trouvé est de  $3.29 \text{ cm}^{-1}$  placé à une distance de 13.60 u.a.. Cette valeur est en bon accord avec celle de Kerkines et al., calculée à un niveau CCSD(T) à l'aide du logiciel MOLPRO [73]. La correction de Davidson demeure importante dans l'énergie de corrélation, et l'utilisation d'une méthode CCSD(T) multi-référence doit permettre un meilleur traitement de cette corrélation.

À titre de comparaison, la figure 3.7 met en relief la différence entre les techniques SDCI et CCSD, pour l'état fondamental  $X^2\Sigma^+$  de la molécule. Bien qu'il soit difficile d'extrapoler une valeur au niveau CCSD(T) pour l'état  $B^2\Sigma^+$ , il semble que l'énergie de dissociation exacte soit plus proche de celle obtenue par Kerkines, et même au-delà.

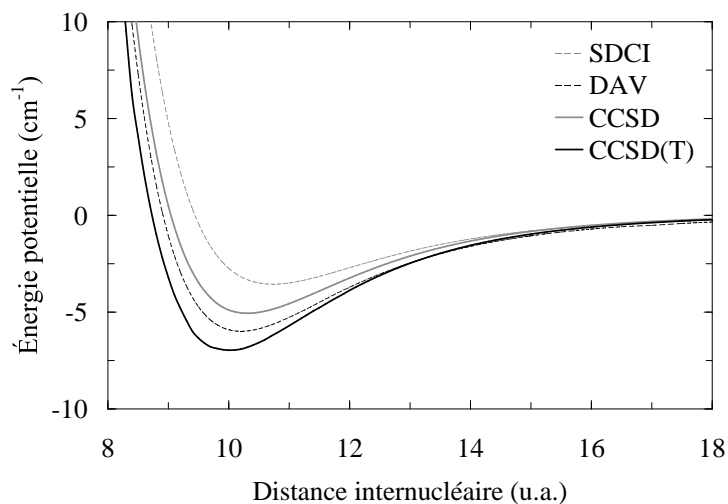
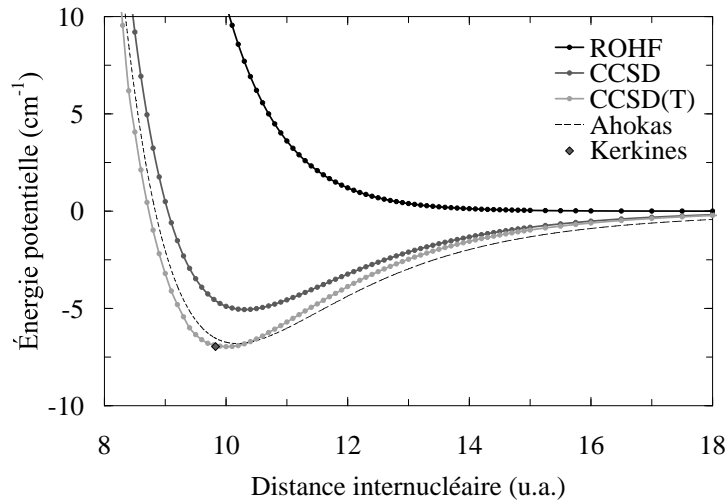
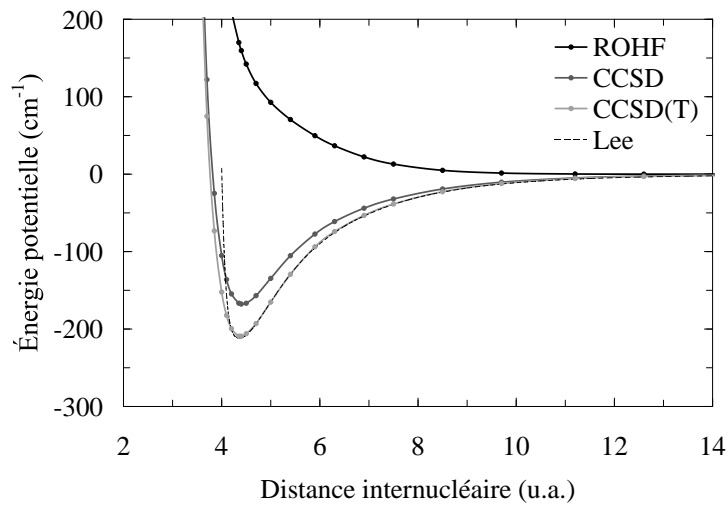
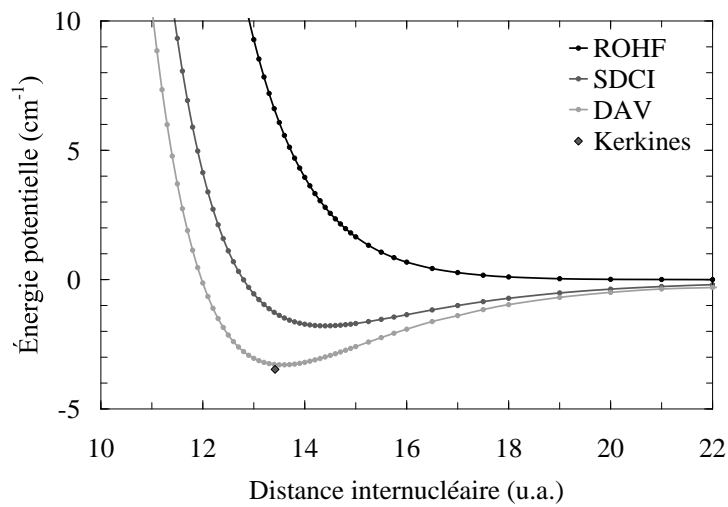
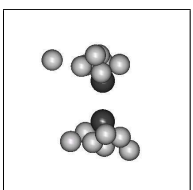


FIG. 3.7: Comparaison entre les méthodes CCSD et SDCI pour l'état  $X^2\Sigma^+$  de Li-Ne

(a) État fondamental  $X^2\Sigma^+$ (b) État excité  $A^2\Pi$ (c) État excité  $B^2\Sigma^+$ FIG. 3.8: Potentiel de la molécule de  $\text{Li-Ne}$ 

Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	CCSD(T)+CP	10.0	5.292	0.03174	6.965
Kerkines [70]	CCSD(T)+CP	9.83	5.20	0.03172	6.960
Ahokas [69]	CCSD(T)+CP	10.17	5.38	0.03080	6.759
Goll [47]	PBE+CCSD(T)	10.03	5.31	0.02734	6.0
EXPÉRIENCE					
Dehmer [68]	Section efficace de diffusion	9.66	5.114	0.03996	8.769
Rothe [67]	Section efficace de diffusion	9.54	5.05	0.04079	8.953

(a) État fondamental X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>

Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	CCSD(T)+CP	4.40	2.328	0.9534	209.2
Kerkines [70]	CCSD(T)+CP+CBS	4.367	2.311	0.9659	212.0
EXPÉRIENCE					
Lee [72]	Spectroscopie laser	4.363	2.309	0.9659	211.9

(b) État excité A<sup>2</sup>Π

Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	SDCI+DAV+CP	13.6	7.197	0.0137	3.294
Kerkines [70]	CCSD(T)+CP	13.42	7.1	0.0158	3.47

(c) État excité B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>

TAB. 3.2: Valeurs des minima de la molécule de Li·Ne



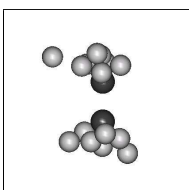
### Sodium–néon

Le sodium contient huit électrons de plus que le lithium. De ce fait, les calculs *ab initio*, plus difficiles, sont moins nombreux et ne concernent que l'état fondamental. Expérimentalement, deux travaux importants ont été menés. Tout d'abord, la mesure spectroscopique de Lapatovich [74] et de Gottscho [75] sur les états A et B de la molécule, a permis de paramétrer des potentiels modèles. Ensuite, la mesure de sections efficaces à partir de collisions optiques du sodium sur un gaz de néon de Grosser [76] et Grimpe [45], a permis de sonder la partie répulsive des états X, A et B. Nos résultats sont présentés à l'aide des figures 3.9 et des tableaux 3.3 pour les trois états.

**État  $X^2\Sigma^+$**  L'état fondamental X de la molécule de sodium–néon présente un minimum très semblable à celui du lithium–néon. Nous obtenons une valeur de  $7.44\text{ cm}^{-1}$  à  $10.19$  u.a. de distance internucléaire. Ce résultat peut être comparé aux autres valeurs théoriques fournies par Ahokas [69] et Goll [47], qui sont moins profondes d'environ  $1.5\text{ cm}^{-1}$ . Leurs bases de gaussiennes, moins étendues, présentent une différence plus marquée que pour la molécule de lithium–néon, dans laquelle l'énergie de corrélation du lithium est moins importante. Nous sommes plus en accord avec le travail expérimental de Lapatovich, qui rend compte d'un minimum un peu plus profond de  $8.1\pm 0.9\text{ cm}^{-1}$ .

**État  $A^2\Pi$**  L'état excité A se caractérise par une distance d'équilibre de  $5.00$  u.a. et par une énergie de  $169.1\text{ cm}^{-1}$  au minimum. Ce paramètre diffère fortement de l'expérience de Gottscho, dont la valeur est de  $144\text{ cm}^{-1}$ , soit  $25\text{ cm}^{-1}$  au-dessous que la nôtre. Dans leur travail, ils obtiennent le potentiel à partir de la position des états vibrationnels. Cependant, la distance à l'équilibre dans l'état fondamental est beaucoup plus grande que dans l'état A. Lors de l'absorption d'un photon, la transition se fait d'une manière verticale, et ceci empêche le peuplement des états vibrationnels les plus bas. Ceux-ci n'ont donc pas été mesurés, et l'expérience ne donne pas accès à des informations sur la partie basse du potentiel. Nous verrons dans le chapitre suivant sur les pseudo-potentiels que la forme de notre potentiel, bien que plus profonde, arrive avec un très bon accord, à reproduire les niveaux vibrationnels issus de leurs données spectroscopiques. Les travaux de Grimpe [45] ont déjà relevé cette différence et estiment le minimum entre  $165$  et  $175\text{ cm}^{-1}$ , en excellent accord avec notre calcul.

**État  $B^2\Sigma^+$**  Pour l'état excité B, nous trouvons un minimum de  $2.40\text{ cm}^{-1}$  et une distance d'équilibre de  $15.44$  u.a.. La valeur de l'énergie de dissociation est significativement plus petite que celle de Gottscho, égale à  $4.5\text{ cm}^{-1}$ . L'incertitude relativement importante de  $0.5\text{ cm}^{-1}$  qu'il relate, provient du fait que leur potentiel n'est ajusté que sur seulement deux niveaux vibrationnels. Nous verrons par ailleurs qu'il n'y probablement qu'un seul état vibrationnel pour ce puits, lorsque nous prenons en compte le couplage spin-orbite. Cependant, notre résultat souffre du manque d'inclusions d'excitations d'ordre supérieur, inhérent à la méthode SDCI. La valeur exacte doit probablement être comprise entre nos deux résultats. Les calculs réalisés pour le lithium suggèrent en effet, que la méthode SDCI+DAV sous-estime la profondeur du puits. Cet effet est probablement d'autant plus marqué que le nombre d'électrons du cœur alcalin augmente, augmentant l'énergie de corrélation.



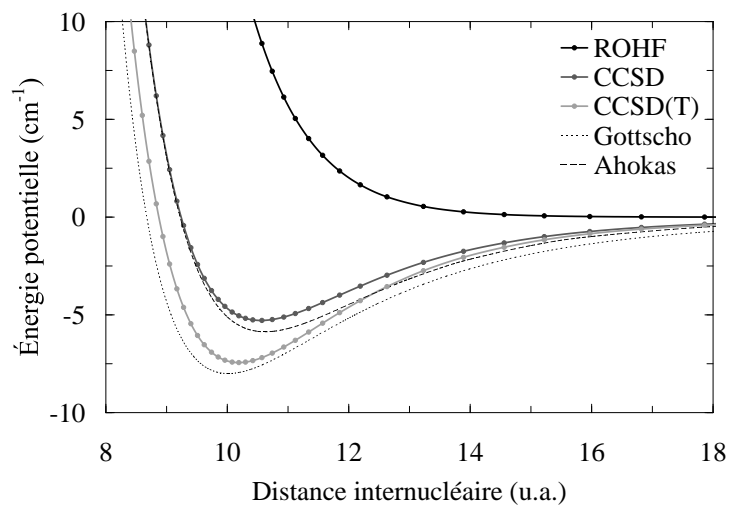
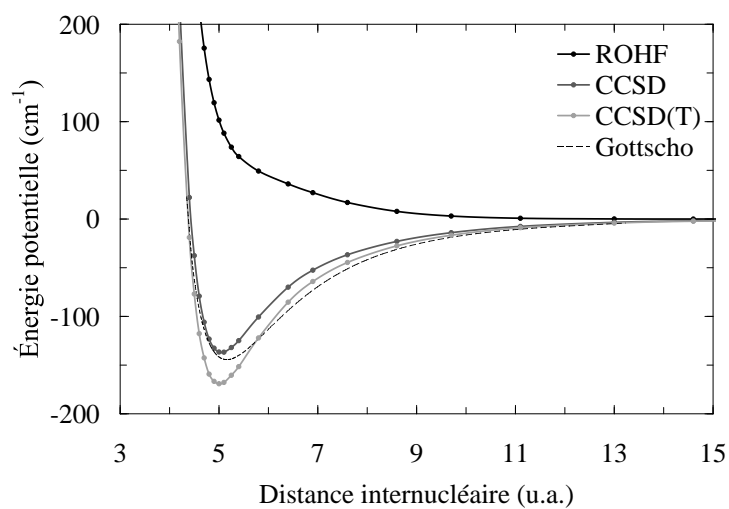
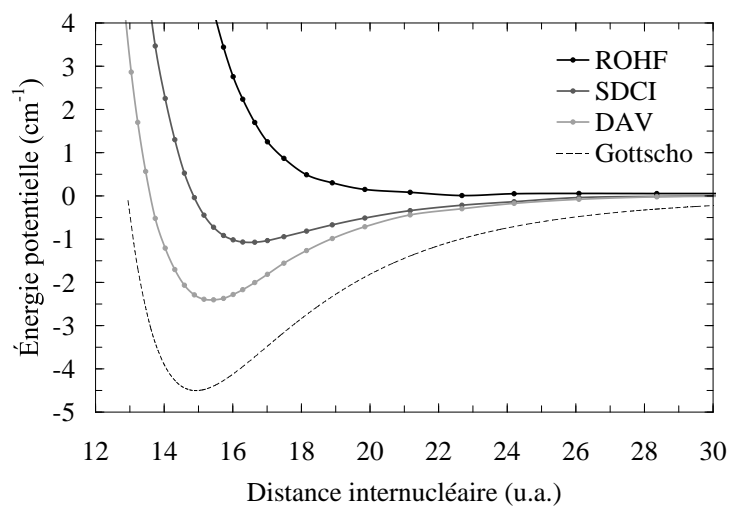
(a) État fondamental  $X^2\Sigma^+$ (b) État excité  $A^2\Pi$ (c) État excité  $B^2\Sigma^+$ 

FIG. 3.9: Potentiel de la molécule de Na·Ne

Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	CCSD(T)+CP	10.19	5.392	0.03390	7.440
Ahokas [69]	CCSD(T)+CP	10.62	5.620	0.02686	5.896
Goll [47]	PBE+CCSD(T)	10.34	5.470	0.02643	5.800
EXPÉRIENCE					
Lapatovich [74]	Spectroscopie laser	10.00	5.292	0.03645	8.100

(a) État fondamental X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>

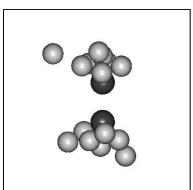
Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	CCSD(T)+CP	5.00	2.646	0.7706	169.13
EXPÉRIENCE					
Gottscho [75]	Spectroscopie laser	5.20	2.750	0.6579	144.40

(b) État excité A<sup>2</sup>Π

Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	SDCI+DAV+CP	15.44	8.17	0.01095	2.4032
EXPÉRIENCE					
Gottscho [75]	Spectroscopie laser	14.92	7.90	0.02050	4.50

(c) État excité B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>

TAB. 3.3: Valeurs des minima de la molécule de Na·Ne



### Potassium–néon

Nous présentons nos résultats pour les états X, A et B de la molécule K·Ne sur les figures 3.10, et les tableaux 3.4. À cause de la grande base utilisée pour le potassium et des ressources numériques limitées, nous avons dû geler les six orbitales les plus profondes. Cela signifie que dans la méthode CCSD, les orbitales  $1s^2$ ,  $2s^2$  et  $2p^6$  du potassium, et l'orbitale  $1s^2$  du néon, issues de la technique Hartree-Fock, sont intégrées dans l'hamiltonien, de telle sorte qu'aucune excitation des dix électrons présents dans ces orbitales de cœur ne soit prise en compte. Ceci peut provoquer une baisse de la polarisation atomique et donc un potentiel plus répulsif. Cependant, cette erreur est petite comparée à l'énergie de corrélation totale, et affecte probablement peu nos résultats.

**État  $X^2\Sigma^+$**  L'état fondamental possède un minimum placé à 11.25 u.a. de distance et profond de  $6.59 \text{ cm}^{-1}$ . Les seules références sur le potentiel de la molécule neutre, sont les travaux de Goll [47], qui obtient avec une base plus restreinte une distance égale, mais un puits de seulement  $5.6 \text{ cm}^{-1}$ . Cette différence est du même ordre que pour l'état  $X^2\Sigma^+$  des molécules de lithium–néon et de sodium–néon. Ceci nous rend confiant quant à la qualité de notre base sur le potassium, et la valeur du minimum.

**États  $A^2\Pi$**  Pour l'état excité A, nous trouvons une distance d'équilibre de 5.80 u.a. et une profondeur du puits de potentiel de  $139.21 \text{ cm}^{-1}$ . D'un point de vue expérimental, Düren [77] a reporté les valeurs du minimum d'un potentiel de Lennard-Jones, ajusté à partir de la section efficace différentielle de diffusion d'un atome de potassium sur un gaz de néon. Il existe une très bonne concordance avec nos résultats, et nous nous situons dans la barre d'erreur que Düren estime à 7% pour la distance et 5% pour le minimum.

**États  $B^2\Sigma^+$**  L'état B se caractérise par une profondeur de  $2.05 \text{ cm}^{-1}$  et une distance d'équilibre de 16.50 u.a.. La méthode SDCI utilisée nécessite une mémoire vive largement supérieure à la méthode CCSD. Nous avons dû tronquer les bases atomiques, en supprimant les fonctions  $g$  et  $h$  de chaque atome, mais aussi les fonctions  $f$  du potassium. A priori, cette troncature affecte peu la profondeur du puits de potentiel, ce qui n'est pas le cas de sa partie répulsive. Aucun résultat permettant une comparaison n'est disponible dans la littérature. Il faut noter que pour les états X et B, la correction aux triples et celle de Davidson ont un effet très important sur la profondeur du minimum. Il semble qu'à la précision recherchée, nous commençons à approcher la limite de validité de ces deux approximations.

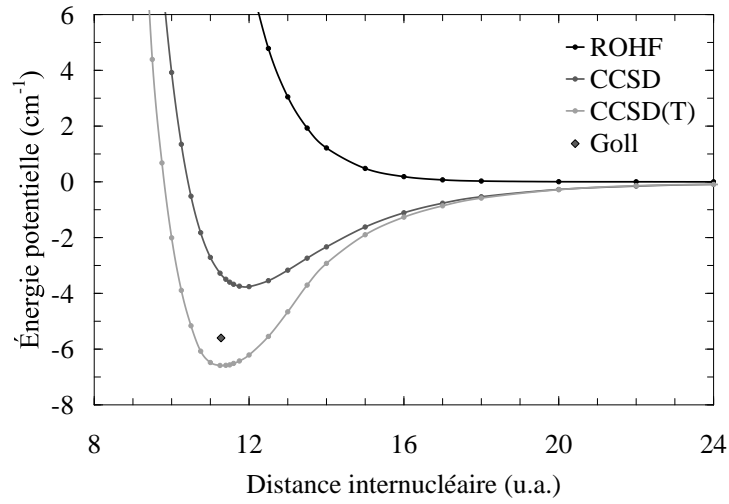
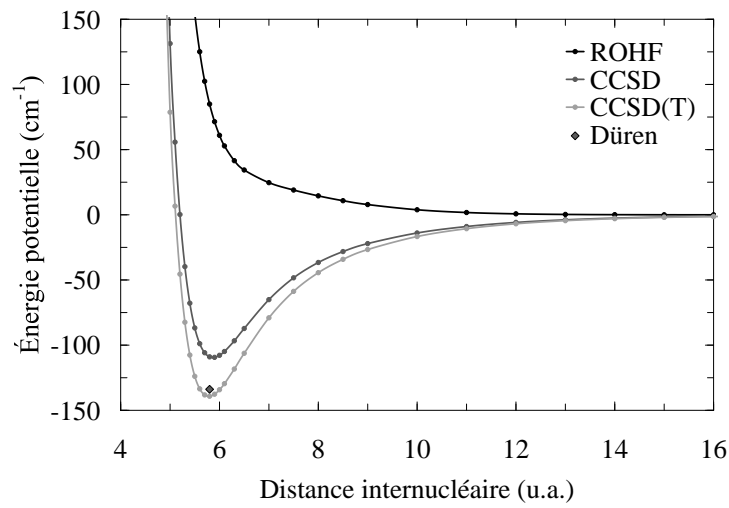
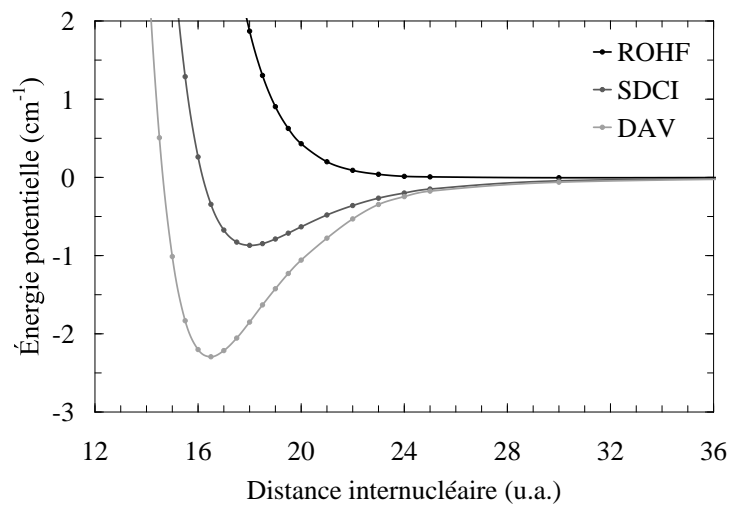
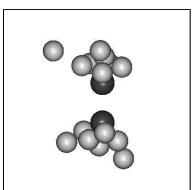
(a) État fondamental  $X^2\Sigma^+$ (b) État excité  $A^2\Pi$ (c) État excité  $B^2\Sigma^+$ 

FIG. 3.10: Potentiel de la molécule de K-Ne



Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	CCSD(T)+CP	11.25	5.953	0.03001	6.586
Goll [47]	PBE+CCSD(T)	11.28	5.967	0.02552	5.6

(a) État fondamental X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>

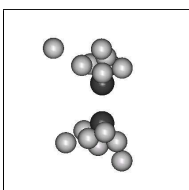
Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	CCSD(T)+CP	5.80	3.069	0.6343	139.21
EXPÉRIENCE					
Düren [77]	Section efficace de diffusion	5.80	3.069	0.6100	133.88

(b) État excité A<sup>2</sup>Π

Auteur	Description	$R_e$ (u.a.)	$R_e$ (Å)	$D_e$ (mH)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
CALCUL THÉORIQUE					
Travail présent	SDCI+DAV+CP	16.5	8.731	0.00932	2.046

(c) État excité B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>

TAB. 3.4: Valeurs des minima de la molécule de K·Ne



## Chapitre 4

# Pseudo-potentiels des alcalins et du néon

### Sommaire

---

<b>4.1 Hamiltonien électronique modèle . . . . .</b>	<b>48</b>
4.1.1 Potentiel interatomique . . . . .	48
4.1.2 Représentation des pseudo-potentiels . . . . .	49
4.1.3 Potentiel de polarisation . . . . .	50
<b>4.2 Paramétrisation des alcalins . . . . .</b>	<b>51</b>
4.2.1 Méthode . . . . .	51
4.2.2 Résultats . . . . .	51
<b>4.3 Paramétrisation du néon . . . . .</b>	<b>57</b>
4.3.1 Méthode des déphasages . . . . .	57
4.3.2 Résultats . . . . .	57

---

Pour étudier la dynamique de nos systèmes, nous devons calculer la structure électronique. À cause des contraintes numériques, le calcul explicite de tous les électrons ne peut apporter ni la précision souhaitée, ni la rapidité nécessaire. Le choix des atomes en fait cependant un système modèle. Les alcalins ne possèdent qu'un seul électron de valence. Dans les molécules qui nous intéressent, c'est lui qui détermine les liaisons chimiques. L'excitation des autres électrons, qualifiés de cœur, est environ dix fois plus énergétique, et n'intervient directement que dans des processus d'excitation très énergétiques, ce qui n'est pas le cas présent. Il en est de même pour l'atome de néon, avec une configuration électronique à couche fermée comme le cœur des alcalins, et dont l'énergie d'ionisation est à peu près cinq fois plus grande que celle de l'électron de valence de l'alcalin.

À partir de ce constat, nous pouvons suivre une approche dans laquelle le cation alcalin et le néon sont perturbés par l'électron de valence. De nombreux travaux ont été menés sur ce sujet. Les études de l'interaction à longue portée d'un électron avec un atome, menée par Kleinman [78] et Dalgarno [79] en 1968, ont servi de base pour incorporer des corrélations entre les électrons de valence et ceux de cœur. Baylis [80] a par la suite utilisé ces travaux en incluant la polarisabilité atomique dans son modèle, et ainsi calculé les courbes de potentiel des paires alcalin-gaz-rare, à l'aide d'un potentiel local. Kahn [81] a introduit une forme semi-locale de ce potentiel, rendant mieux compte du principe d'exclusion de Pauli entre électrons de valence et électrons de cœur. Plus récemment, El Hadj Rhouma et al. [82], ont obtenu des courbes de potentiel précises pour les états fondamental et excités des molécules alcalin-argon, en utilisant cette méthode.

Nous nous sommes basés principalement sur les travaux de Czuchaj et al. [32], qui ont étudié les systèmes alcalin-néon, et dont nous avons cherché à améliorer le modèle.



Dans ce modèle, nous considérons deux types de cœurs, le cation alcalin et l'atome de néon neutre. Au lieu de prendre en compte le noyau et ses électrons de cœur, nous les remplaçons par des potentiels à cœur effectifs, appelés pseudo-potentiels. Les pseudo-potentiels utilisés ont la forme d'un opérateur potentiel de forme semi-locale [81]. Basiquement, cela revient à calculer les orbitales des électrons de cœur, par une méthode Hartree-Fock ou dérivée des résultats expérimentaux, pour ensuite les garder fixes. Puis, nous calculons l'orbitale de l'électron de valence dans le champ créé par ces électrons de cœur. Dans notre modèle, nous tenons compte partiellement de la corrélation entre les électrons de cœur et de valence, à travers un potentiel de polarisation, développé dans l'approximation multipolaire, limitée ici au terme dipolaire. Le pseudo-potentiel est ainsi qualifié de potentiel à cœur polarisable (CPP). Le but de ces potentiels effectifs est de simuler au mieux l'interaction de l'électron de valence avec l'alcalin ionisé et le néon simultanément.

## 4.1 Hamiltonien électronique modèle

Nous allons définir l'hamiltonien électronique de notre modèle pour un système composé d'un électron de valence et d'une assemblée de cœurs ioniques ou atomiques. Ces cœurs sont soit des cations alcalins  $M^+$  soit des atomes de néon Ne, et sont notamment appelés par la suite des ions. L'écriture de cet hamiltonien repose sur le fait que le nuage électronique des ions est dans son état fondamental, et n'est que peu perturbé par la présence de l'électron de valence. L'hamiltonien est alors séparé en deux sous-systèmes distincts, d'un côté les ions contenant les noyaux et les électrons de cœur, et de l'autre l'électron de valence.

Au sein du premier sous-système, l'interaction entre les différents cœurs ioniques et atomiques est assurée par les potentiels interatomiques  $U_{ab}$  entre deux cœurs  $a$  et  $b$ . La partie additive scalairement  $V_{ab}$  de cette interaction est simplement sommée sur toutes les paires du sous-système. L'autre partie, la polarisation des ions, est traitée vectoriellement, à travers un potentiel de polarisation  $\hat{V}_a^{pol}$  commun aux deux sous-systèmes.

Pour le second sous-système, l'électron de valence gravite dans un champ fixe créé par les ions. Ce champ est modélisé en utilisant des pseudo-potentiels  $\hat{V}_a^{ps}$  attachés aux ions  $a$ . En ce qui concerne, l'opérateur d'énergie cinétique  $-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2$  de l'électron, nous le conservons tel quel.

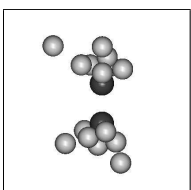
Le couplage entre les deux sous-systèmes est traité comme une perturbation, à travers la polarisation des ions en présence de l'électron. Cette perturbation est incluse dans le potentiel de polarisation  $\hat{V}_a^{pol}$ .

Voici la forme complète de l'hamiltonien électronique dans le cadre de notre modèle. Les vecteurs  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}_a$  et  $\mathbf{R}$  désignent les positions respectives de l'électron de valence, de l'ion  $a$ , et de l'ensemble des ions, à partir desquels nous obtenons les nouveaux vecteurs  $\mathbf{r}_a = \mathbf{r} - \mathbf{R}_a$ , et  $\mathbf{R}_{ab} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b$ .

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \sum_a \hat{V}_a^{ps}(r_a) + \sum_a \hat{V}_a^{pol}(\mathbf{r}_a, \mathbf{R}) + \sum_a \sum_{b>a} V_{ab}(R_{ab}) \quad (4.1)$$

### 4.1.1 Potentiel interatomique

Il existe au sein de nos systèmes trois types de potentiel interatomique :  $U_{M^+M^+}$  entre deux cations alcalins,  $U_{M^+Ne}$  entre un cation alcalin et un néon, puis  $U_{NeNe}$  entre deux atomes de néon. Ces potentiels interatomiques sont calculés en amont de la dynamique, et prennent en compte toutes les interactions existantes à l'intérieur de chaque paire. Seul le potentiel  $U_{M^+M^+}$  est limité à la répulsion entre les deux charges effectives des ions et à la polarisabilité de chaque ion par l'autre. Les deux autres sont ajustés à partir de nos calculs



*ab initio* du chapitre 3 pour  $U_{M+Ne}$ , et des travaux d'Aziz et Slaman [42] pour  $U_{NeNe}$ . La forme de chaque potentiel est la suivante :

$$U_{M+M^+}(R_{ab}) = \frac{1}{R_{ab}} - \alpha_a \mathbf{F}^2(\mathbf{R}_{ab}) \quad (4.2)$$

$$U_{M+Ne}(R_{ab}) = C_0 \frac{e^{-\gamma_0 R_{ab}}}{R_{ab}} - \sum_{i=2}^4 C_{2i} \left( \frac{1 - e^{-\gamma_{2i} R_{ab}^2}}{R_{ab}} \right)^{2i} \quad (4.3)$$

$$U_{NeNe}(R_{ab}) = C_0 \frac{e^{-\gamma_0 R_{ab}}}{R_{ab}} - \frac{2}{1 + e^{\frac{\gamma^2}{R_{ab}^2}}} \left( \frac{C_6}{R_{ab}^6} + \frac{C_8}{R_{ab}^8} \right) \quad (4.4)$$

Le coefficient  $\alpha_a$  de l'équation 4.2 est la polarisabilité de l'ion alcalin  $a$ . Le champ électrique  $\mathbf{F}$  sera explicité pour le potentiel de polarisation à la fin de cette section. En ce qui concerne l'équation 4.3, tous les paramètres sont donnés dans le tableau 3.1, le terme  $C_4$  correspondant à la polarisabilité du néon divisée par deux. Les paramètres de l'équation 4.4 sont résumés dans le tableau ci dessous :

$C_0$	$\gamma_0$	$\gamma$	$C_6$	$C_8$
244.69	2.16	$1.35e^{-6}$	5.57	182.51

TAB. 4.1: Paramètres du potentiel néon-néon en u.a. (Aziz et Slaman [42])

Le potentiel  $U_{M+Ne}$  provient des calculs du chapitre 3, par la méthode des clusters couplés, adapté pour des raisons pratiques, mais sans perte de précision, sur le potentiel modèle  $E_{M+Ne}(R)$  de l'équation 4.3. Ce potentiel est un élément clef de notre modèle, et constitue la principale amélioration au modèle de Czuchaj et al. [32]. Dans ces travaux, ce potentiel est modélisé à l'aide de termes dipolaire et quadrupolaire, et d'une partie à courte portée. Leur résultats sont cependant très dépendants de la paramétrisation du terme à courte portée. Le manque de référence précise sur ce potentiel est une des principales limitations des calculs de Czuchaj et al. [32].

Maintenant que nous avons ces trois potentiels interatomiques, nous allons leur supprimer la partie de polarisation, qui ne peut pas s'additionner paire par paire. Nous la traiterons à part avec le potentiel de polarisation. Les nouveaux potentiels  $V_{ab}$  auxquels nous avons enlevé les termes de polarisation ion-dipôle engendrés par les ions alcalins sur leur partenaire, sont les suivants, le potentiel  $U_{NeNe}$  demeurant inchangé :

$$V_{M+M^+}(R_{ab}) = U_{M+M^+}(R_{ab}) + \alpha_a \mathbf{F}^2(\mathbf{R}_{ab}) \quad (4.5)$$

$$V_{M+Ne}(R_{ab}) = U_{M+Ne}(R_{ab}) + \frac{C_4}{R_{ab}^4} \left( 1 - e^{-\gamma_4 R_{ab}^2} \right)^4 \quad (4.6)$$

$$V_{NeNe}(R_{ab}) = U_{NeNe}(R_{ab}) \quad (4.7)$$

#### 4.1.2 Représentation des pseudo-potentiels

Considérons désormais la présence de l'électron de valence. Il subit deux interactions dominantes, l'une avec la charge effective du noyau alcalin écranté par ses électrons de cœur, l'autre par répulsion avec les électrons de cœur due au principe d'exclusion de Pauli. Ces deux interactions sont intégrés dans les pseudo-potentiels de la forme suivante :

$$\hat{V}_a^{ps}(r_a) = -\frac{Z_{eff,a}}{r_a} + \sum_{l=0}^{l_{max}} \hat{P}_l \sum_i c_{li} e^{-\beta_{li} r_a^2} \quad (4.8)$$

La charge effective  $Z_{eff,a}$  de l'ion  $a$  est égale à 1 pour le cation alcalin et à 0 pour le néon.  $\hat{P}_l$  est l'opérateur de projection sur l'espace de moment angulaire  $l$ , utilisant les harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  :

$$\hat{P}_l = \sum_m |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| \quad (4.9)$$

Les gaussiennes de l'équation 4.8 simulent l'occupation de l'espace par les électrons de cœur, dans chaque sous-espace de moment angulaire  $l$ . L'électron de valence subit ainsi un potentiel effectif, qui provient de sa décomposition sur chaque sous-espace. Nous nous plaçons dans l'approximation des « potentiels à cœur lisse », où nous considérons que seule la partie à longue portée de la fonction d'onde participe à la liaison chimique. Ainsi, nous ne représentons pas les orbitales elles-mêmes, mais des pseudo-orbitales, qui au-delà d'une certaine distance  $r_a$  sont égales aux véritables orbitales. Cette méthode permet de ne pas prendre en compte les nœuds des orbitales, ce qui augmenterait fortement la taille de la base de représentation. À la place, nous imposons un potentiel à courte portée fortement répulsif, à l'intérieur duquel l'électron de valence ne peut pénétrer.

### 4.1.3 Potentiel de polarisation

Il nous reste à définir le potentiel de polarisation  $\hat{V}_a^{Pol}$  de l'ion  $a$ , en présence des charges du système. Il est proportionnel au carré du champ électrique à la position  $\mathbf{R}_a$ . Ce champ reçoit conjointement les contributions de l'électron de valence et des cations alcalins, qui s'additionnent de manière vectorielle. Le carré du champ fait apparaître des termes croisés entre les différentes contributions. Pour cette raison, il est préférable de traiter séparément la partie de polarisation du reste de l'hamiltonien. Le potentiel de polarisation a donc la forme suivante :

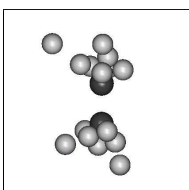
$$\hat{V}_a^{pol}(\mathbf{r}_a, \mathbf{R}) = -\frac{\alpha_a}{2} \left( \mathbf{f}_a(\mathbf{r}_a) - \sum_{b \neq a} \mathbf{F}_{ab}(\mathbf{R}_{ab}) \right)^2 \quad (4.10)$$

Le paramètre  $\alpha_a$  est la polarisabilité de l'ion considéré,  $\mathbf{f}_a(\mathbf{r}_a)$  le champ électrique engendré par l'électron sur l'ion  $a$ , et  $\mathbf{F}_{ab}(\mathbf{R}_{ab})$  le champ électrique créé par l'ion  $b$  sur l'ion  $a$ . Dans cette équation, la somme sur  $b$  ne prend en compte que les cations alcalins. Les expressions des champs  $\mathbf{f}_a$  et  $\mathbf{F}_{ab}$  sont les suivantes :

$$\mathbf{f}_a(\mathbf{r}_a) = \frac{\mathbf{r}_a}{r_a^3} \left( 1 - e^{-\gamma_a r_a^2} \right)^2 \quad \text{et} \quad \mathbf{F}_{ab}(\mathbf{R}_{ab}) = \frac{\mathbf{R}_{ab}}{R_{ab}^3} \left( 1 - e^{-\Gamma_{ab} R_{ab}^2} \right)^2 \quad (4.11)$$

Les champs sont accompagnés d'une fonction de coupure, entre parenthèses dans les équations 4.11. Les paramètres  $\gamma_a$  et  $\Gamma_{ab}$  sont équivalents aux inverses des carrés des rayons de coupure. Ces fonctions prennent en considération le fait que lorsque l'électron de valence ou l'ion  $b$  se rapproche de l'ion  $a$ , lorsqu'il y a recouvrement des nuages électroniques, la polarisation diminue. Par ailleurs, la polarisation perd sa signification physique, car nous ne sommes plus dans un régime de perturbation linéaire.

En principe, un corps polarisé génère un champ électrique supplémentaire, polarisant les autres cœurs, qui à leur tour génèrent aussi une nouvelle contribution au champ électrique, et ainsi de suite, de manière auto-cohérente. Notre modèle ne contient pas cette correction, car nos tests numériques ont montré qu'elle peut être négligée, sans nuire à la qualité des dynamiques. De surcroît, son évaluation augmente de manière significative le coût numérique. La polarisation se limite ici à l'approximation dipolaire, mais peut être étendue jusqu'au quadrupole, apportant une petite amélioration systématique au modèle [83].



## 4.2 Paramétrisation des alcalins

### 4.2.1 Méthode

Nous allons maintenant présenter la paramétrisation des pseudo-potentiels des alcalins. Il existe principalement deux voies pour les paramétrer. La première s'appuie sur la forme à longue portée des orbitales. Dans ce cas, nous calculons à l'aide de la méthode Hartree-Fock les orbitales de l'électron de valence. Ensuite, il faut trouver empiriquement les coefficients des pseudo-potentiels, capables de générer des pseudo-orbitales identiques aux orbitales Hartree-Fock. Comme nous ne représentons pas les noeuds des orbitales, seule la partie externe des pseudo-orbitales, en dehors du cœur, doit correspondre.

La seconde voie, complémentaire, utilise le spectre en énergie des alcalins, sur lequel nous ajustons les coefficients. Si le spectre de référence provient de l'expérience, l'ajustement se fait en conservant le terme de polarisation lors du calcul avec le pseudo-potentiel. Si le spectre est tiré d'un calcul Hartree-Fock, il ne tient pas compte de la corrélation dynamique entre l'électron de cœur et celui de valence. Pour y remédier, nous faisons l'ajustement en enlevant le terme de polarisation. Une fois les coefficients fixés, nous ajoutons ce terme, pour obtenir un nouveau spectre plus précis.

Dans notre cas, nous nous sommes basés sur les travaux de Maynau [84] pour l'atome de sodium, et de Fuentealba [85] pour les atomes de lithium et de potassium. Nous avons repris les valeurs de leurs coefficients et conservé les rayons des gaussiennes  $\beta_{lj}$ , sauf pour le sodium dont les valeurs finales diffèrent légèrement. La plus grande partie du travail s'est concentré sur l'adaptation des coefficients  $c_{lj}$  de l'équation 4.4. Pour chaque moment angulaire différent, un seul coefficient s'est révélé nécessaire pour obtenir un bon accord avec les spectres expérimentaux.

Après cette étape, nous avons vérifié pour les dimères alcalins neutres et ionisés, la correspondance des constantes moléculaires avec la littérature, telles que l'énergie de dissociation, la distance d'équilibre ou les états vibrationnels. Nous avons utilisé les références suivantes pour  $\text{Li}_2$  [34],  $\text{Li}_2^+$  [35],  $\text{Na}_2$  [37],  $\text{Na}_2^+$  [38],  $\text{K}_2$  [41, 39],  $\text{K}_2^+$  [40]. Un réajustement plus fin des coefficients a parfois été nécessaire, pour intégrer au mieux ces nouvelles références. La comparaison de nos calculs avec la littérature est présenté à la section suivante, pour chaque alcalin et chaque dimère ionisé, utilisés lors de nos dynamiques.

### 4.2.2 Résultats

Le tableau 4.2 donne la valeur des différents coefficients des pseudo-potentiels semi-locaux à cœur polarisable, pour les trois alcalins.

	$\alpha_D$	$\gamma_a$	$c_{01}$	$\beta_{01}$	$c_{11}$	$\beta_{11}$	$c_{21}$	$\beta_{21}$
$\text{Li}^+$	0.1915	2.48	5.881	1.276	-0.911	1.607		
$\text{Na}^+$	0.9328	1.52	11.186	1.378	2.346	0.6639	-1.92	0.9249
$\text{K}^+$	5.354	0.95	15.91	0.853	2.875	0.3696	-3.759	0.6639

TAB. 4.2: Paramètres des pseudo-potentiels des alcalins. La valeur de  $\Gamma_{ab}$  est donnée p. 63 sur le tableau 4.5.

Puisque le jeu de paramètres des pseudo-potentiels a été ajusté en utilisant le spectre en énergie de chaque atome, nous résumons dans le tableau 4.3 les positions des niveaux atomiques issus de notre pseudo-potentiel en comparaison avec l'expérience. L'accord est très bon pour le lithium et le sodium, un peu moins pour le potassium. Le potassium possède plus d'électrons, les forces de dispersion sont donc plus importantes. De plus, comme le terme

dipolaire est relativement grand, le terme quadrupolaire doit permettre d'abaisser l'énergie des niveaux atomiques significativement. Dans notre modèle, l'inclusion de la corrélation dynamique à travers un simple potentiel de polarisation dipolaire, ne permet pas de décrire finement tous les effets. L'accord avec l'expérience reste néanmoins tout à fait satisfaisant.

Orbitale	Pseudo (cm <sup>-1</sup> )	Expérience [57] (cm <sup>-1</sup> )	Écart(cm <sup>-1</sup> )
2s	-43485.7	-43487.2	+1.5
3s	-16281.2	-16281.0	-0.1
4s	-8475.70	-8475.10	-0.6
2p	-28581.9	-28583.3	+1.4
3p	-12560.9	-12561.8	+0.9
4p	-7017.10	-7017.60	+0.5
3d	-12205.6	-12204.1	-1.6

(a) Lithium

Orbitale	Pseudo (cm <sup>-1</sup> )	Expérience [27] (cm <sup>-1</sup> )	Écart(cm <sup>-1</sup> )
3s	-41448.8	-41449.4	+0.6
4s	-15710.5	-15709.4	-1.1
5s	-8248.70	-8248.80	-0.1
3p	-24481.1	-24481.8	+0.7
4p	-11181.3	-11178.7	-2.6
3d	-12276.2	-12276.6	+0.4
4d	-6901.14	-6900.70	-0.4

(b) Sodium

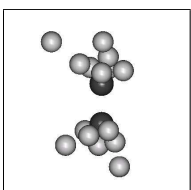
Orbitale	Pseudo (cm <sup>-1</sup> )	Expérience [28] (cm <sup>-1</sup> )	Écart(cm <sup>-1</sup> )
4s	-35010.8	-35009.8	-1.0
5s	-13972.1	-13983.3	+11.2
6s	-7552.42	-7559.10	+6.7
4p	-21982.8	-21986.2	+3.4
5p	-10297.6	-10295.9	-1.7
3d	-13478.1	-13474.8	-3.3
4d	-7611.08	-7611.80	+0.7

(c) Potassium

TAB. 4.3: Positions des niveaux atomiques des alcalins

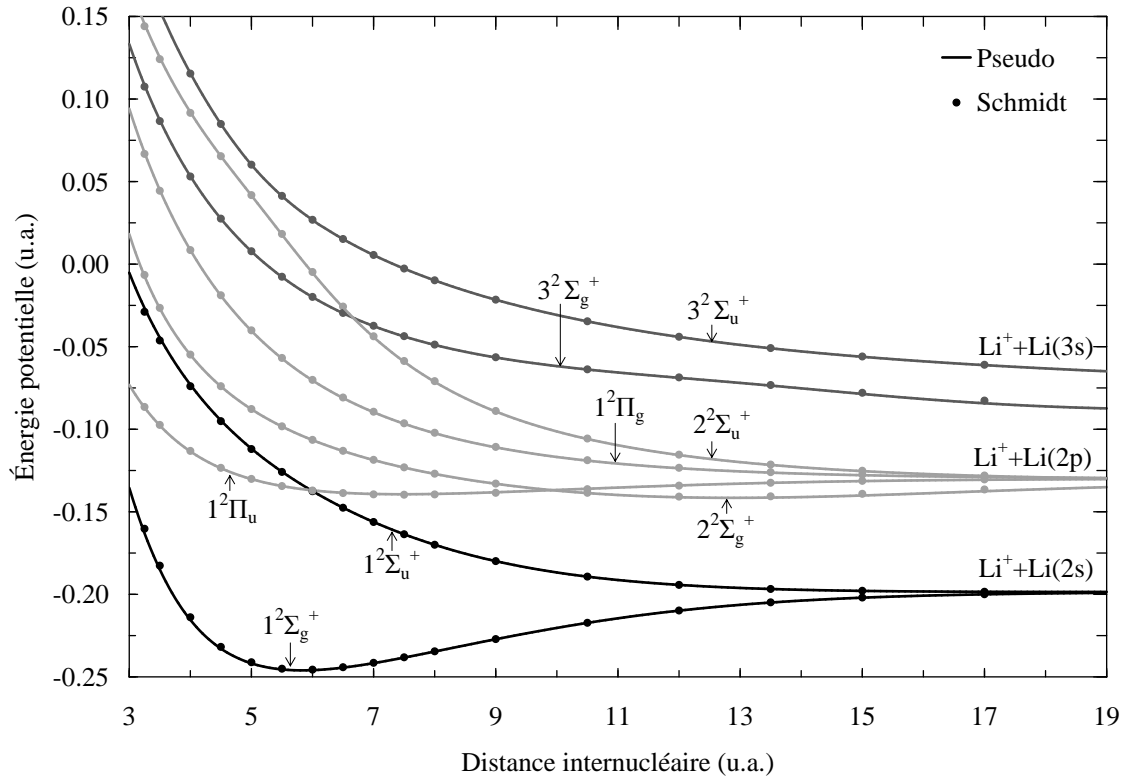
Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 décrivent les courbes d'énergie potentielle des dimères alcalins ionisés respectifs, Li<sub>2</sub><sup>+</sup>, Na<sub>2</sub><sup>+</sup> et K<sub>2</sub><sup>+</sup>. L'orbitale de l'électron de valence est calculée dans le potentiel des deux cations alcalins. L'interaction entre ces deux corps est modélisée à l'aide de l'équation 4.1. Le paramètre  $\Gamma_{ab}$ , permettant de couper la polarisation et qui dépend de la paire étudiée, a été ajusté pour reproduire au mieux les courbes expérimentales des dimères alcalins ionisés. Nous n'avons pas calculé ces potentiels à l'aide de méthodes *ab initio* comme pour le potentiel  $V_{M^+Ne}$ . Il aurait été intéressant de connaître comment cela influe sur le potentiel  $M_2^+(R)$ .

Nous reportons les énergies calculées respectivement par Schmidt [86], Magnier [38] et Ilyabaev [40], à l'aide d'une méthode comparable à la nôtre, basée sur l'utilisation de pseudo-potentels. L'accord avec leurs valeurs est excellent, mis à part l'état  $1^2\Pi_u$  de la molécule



$K_2^+$ , dont la forme de la courbe diffère un peu. Nous présentons, sur ces mêmes figures, des tableaux regroupant la distance d'équilibre et la profondeur du puits de potentiel de chacun des états moléculaires liés. L'écart maximal avec les références reportées, moyenné sur tous les états, est de 3%, 2% et 5.6% pour le lithium, le sodium et le potassium respectivement. Dans le cas du potassium, ce fort écart est dû à la différence significative entre les résultats d'Ilyabaev et les nôtres. Cependant, pour l'état fondamental, plusieurs autres références existent [41, 87]. Elles sont plus en accord avec nos travaux, ce qui nous permet de penser que nous décrivons correctement les états excités de  $K_2^+$ .

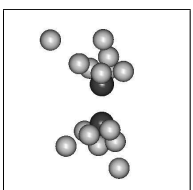
Les courbes des 3 systèmes sont globalement très semblables puisque les termes spectroscopiques sont les mêmes. Il est intéressant de noter que les longueurs de liaison diffèrent ainsi que la position des croisements de niveaux. Nous verrons que l'analyse des dynamiques reposent en grande partie sur ces potentiels.

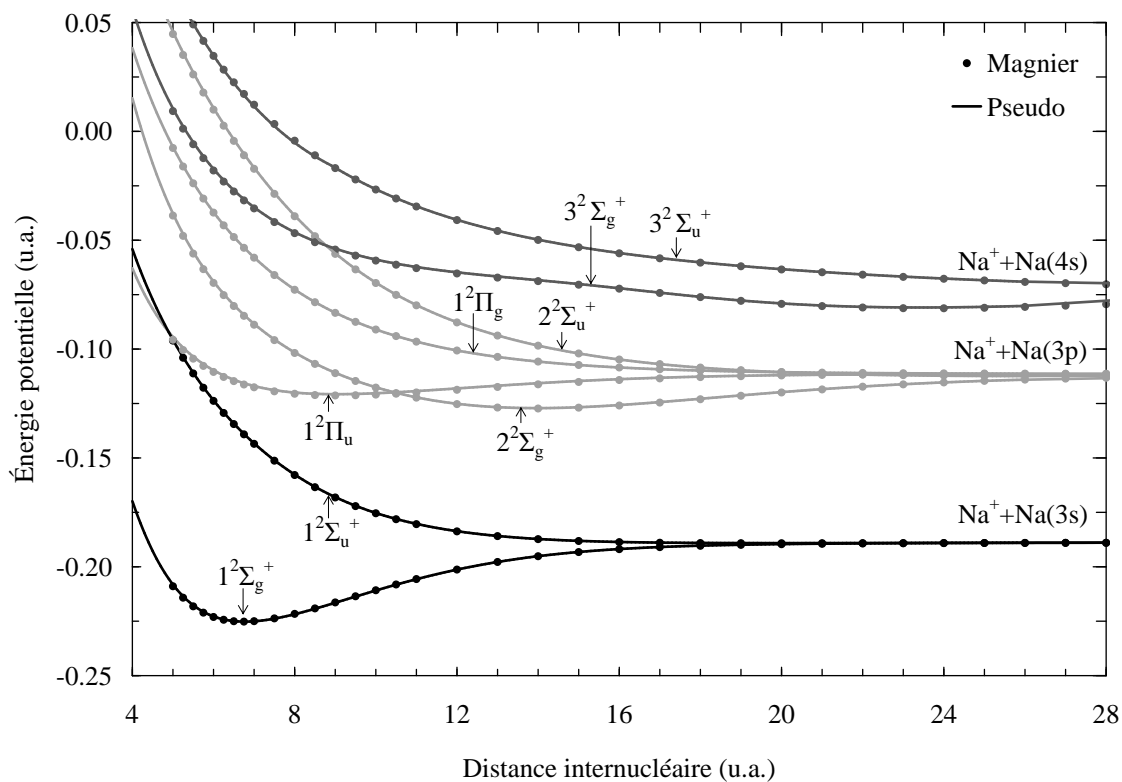


(a) Courbes d'énergie potentielle

État	Référence	$R_e$ (u.a.)	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$1^2\Sigma_g^+$	Travail présent	5.8	10517
	Magnier [35] Theor.	5.9	10466
	Bernheim [33] Exp.	5.88	10464
	Eisel [88] Exp.	—	10483
$2^2\Sigma_g^+$	Travail présent	12.9	2493
	Magnier [35] Theor.	13.0	2525
	Schmidt [86] Theor.	12.6	2390
$3^2\Sigma_g^+$	Travail présent	20.8	3064
	Magnier [35] Theor.	21.0	3143
$1^2\Sigma_u^+$	Travail présent	18.8	89
	Magnier [35] Theor.	18.9	90
	Schmidt [86] Theor.	18.8	90
$2^2\Sigma_u^+$	Travail présent	25.0	126
	Magnier [35] Theor.	25.0	131
$1^2\Pi_u$	Travail présent	7.5	2011
	Magnier [35] Theor.	7.6	2100
	Schmidt [86] Theor.	7.5	2103

(b) Paramètres des minima

FIG. 4.1: États électroniques de la molécule  $\text{Li}_2^+$ 



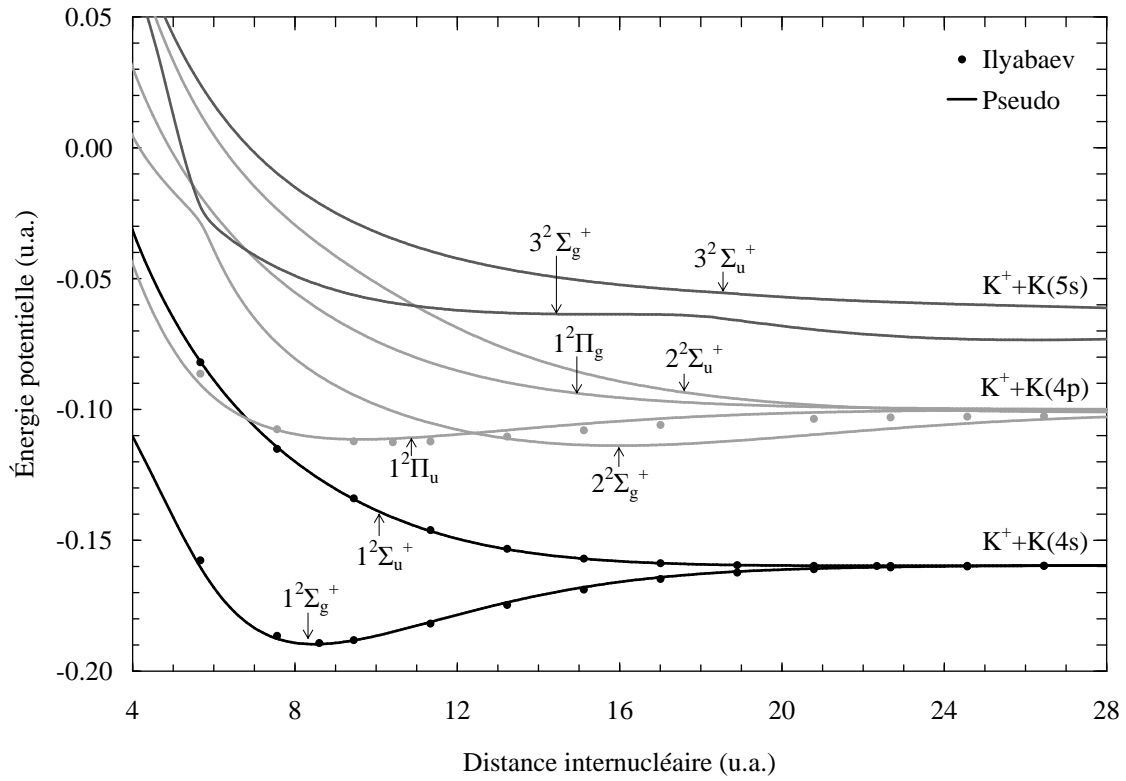
(a) Courbes d'énergie potentielle

État	Référence	$R_e$ (u.a.)	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Travail présent	6.8	7987
$1^2\Sigma_g^+$	Magnier [38] Theor.	6.74	7974
	Bähring [89] Exp.	6.79	7985
$2^2\Sigma_g^+$	Travail présent	14.0	3411
	Magnier [38] Theor.	13.98	3463
	Bähring [89] Exp.	14.00	3412
$3^2\Sigma_g^+$	Travail présent	23.4	2037
	Bähring [89] Exp.	23.46	2049
$1^2\Sigma_u^+$	Travail présent	20.0	71
	Magnier [38] Theor.	20.02	70
	Bähring [89] Exp.	20.01	71
$2^2\Sigma_u^+$	Travail présent	27.0	186
	Bähring [89] Exp.	27.08	192
$1^2\Pi_u$	Travail présent	9.0	2012
	Magnier [38] Theor.	9.06	2149
	Bähring [89] Exp.	9.02	2000

(b) Paramètres des minima

FIG. 4.2: États électroniques de la molécule  $\text{Na}_2^+$

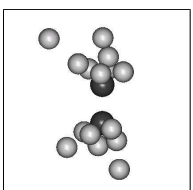




(a) Courbes d'énergie potentielle

État	Référence	$R_e$ (u.a.)	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Travail présent	8.5	6673
$1^2\Sigma_g^+$	Magnier [41] Theor.	8.47	6690
	Ilyabaev [40] Theor.	8.60	6573
	Broyer[87] Exp.	8.68	6670
$2^2\Sigma_g^+$	Travail présent	16.0	3012
$3^2\Sigma_g^+$	Travail présent	26.2	2139
$1^2\Sigma_u^+$	Travail présent	22.3	93
	Ilyabaev [40] Theor.	22.3	88.7
$2^2\Sigma_u^+$	Travail présent	29.4	197
$1^2\Pi_u$	Travail présent	9.6	2484
	Ilyabaev [40] Theor.	10.4	2218

(b) Paramètres des minima

FIG. 4.3: États électroniques de la molécule  $\text{K}_2^+$ 

## 4.3 Paramétrisation du néon

### 4.3.1 Méthode des déphasages

Dans le cas du néon, la paramétrisation du pseudo-potentiel ne peut s'effectuer de la même manière que pour les alcalins. En effet, le système  $\text{Ne}/e^-$  ne présente pas d'état lié dans le potentiel du néon neutre. Nous ne pouvons dégager aucune fonction d'onde utile, ni de spectre d'absorption.

Une autre méthode est nécessaire pour configurer le pseudo-potentiel. Pour cela, nous faisons appel à la théorie de la diffusion par un potentiel central, et plus particulièrement à la méthode des déphasages [90]<sup>1</sup>. Dans cette méthode, nous considérons un électron incident diffusé par un potentiel central, et représenté par une onde partielle. Une fois sortie de la zone d'action du potentiel, l'onde partielle a accumulé un déphasage par rapport à l'onde sphérique libre. Le déphasage ne dépend que de deux quantités, du vecteur d'onde  $k$ , c'est-à-dire de l'énergie cinétique de l'électron incident, et du potentiel. Étant donné que le potentiel est central, le moment angulaire  $L$  de l'électron est une constante du mouvement, et sa valeur bien définie. Les déphasages sont ainsi classés selon chaque moment angulaire, permettant d'optimiser séparément les potentiels effectifs de moments angulaires différents.

D'un point de vue expérimental, les expériences de diffusion élastique permettent d'accéder aux sections efficaces de diffusion. Ces dernières sont en lien direct avec les déphasages de l'onde partielle. La littérature présente de nombreux résultats expérimentaux pour le néon [30, 29]. Plus récemment, des études théoriques ont permis de compléter ces résultats expérimentaux [31, 91, 92, 93]. Dans ces travaux, la fonction d'onde du néon est calculée par des méthodes *ab initio*, puis ensuite perturbée par l'électron incident. Une analyse de cette perturbation permet de déduire les déphasages.

Dans le travail présent, les déphasages nous servent d'observables pour configurer notre pseudo-potentiel. À partir d'un potentiel modèle, ici une somme de gaussiennes, nous calculons les déphasages correspondants [94]. Les paramètres du pseudo-potentiel sont ainsi ajustés pour reproduire au mieux les déphasages provenant de la littérature. Cette méthode assure en partie la transférabilité du pseudo-potentiel entre les trois paires alcalins-néon, contrairement à d'autres méthodes où les pseudo-potentiels sont ajustés pour chaque paire.

### 4.3.2 Résultats

Les paramètres que nous obtenons pour le pseudo-potentiel du néon sont résumés dans le tableau 4.4. Nous y avons incorporé les coefficients  $\Gamma$  de l'équation 4.3, qui assurent la diminution de la polarisation lorsque le cation alcalin et le néon commencent à se recouvrir. Avec le potentiel  $V_{ab}(R)$ , c'est le seul paramètre dépendant de la paire étudiée. Il agit de manière globale sur les courbes de potentiel de la paire alcalin-néon. Diminuer  $\Gamma$  revient à réduire le terme croisé de l'équation 4.6, qui est essentiellement répulsif. La modification de  $\Gamma$  ne change en rien le terme de coupure en  $\frac{G^4(R)}{R^4}$ , qui est automatiquement compensé dans  $V_{K+Ne}(R)$ . Dans le cas du potassium,  $\Gamma$  a une valeur élevée qui rend la coupure de la polarisation inactive.

Afin de mieux se rendre compte de la forme du pseudo-potentiel, nous avons tracé chacune de ses composantes sur la figure 4.4. La partie de polarisation donne une contribution significative au potentiel d'interaction lorsque l'électron se trouve éloigné du cœur du néon. La partie locale du potentiel correspond aux gaussiennes sphériques de coefficients  $c_{2j}$  et  $\beta_{2j}$ . Nous la nommons locale, car elle ne dépend que de la distance avec l'électron, sans dépendance angulaire. Elle représente le potentiel vu par un électron de moment angulaire

<sup>1</sup>Tome II, Chapitre VIII, section C, p. 912

$\alpha_D$	$\gamma$	$c_{01}$	$\beta_{01}$	$c_{1j}$	$\beta_{1j}$	$c_{2j}$	$\beta_{2j}$	$\Gamma$
2.664	1.00	7.80	1.065	15.0	1.50	-40.0	5.0	$\Gamma_{Li}=0.228$
				0.30	0.25	-1.90	1.0	$\Gamma_{Na}=0.26$
								$\Gamma_K=\text{inactif}$

TAB. 4.4: Paramètres du pseudo-potentiel du néon

égal ou supérieur à 2, dans un espace bien séparé de celui occupé par les électrons du néon. En revanche, les composantes du potentiel pour  $L=0$  et  $L=1$  sont répulsives, justement à cause des électrons déjà présents, qui repoussent violemment l'électron de valence s'il pénètre dans le cœur.

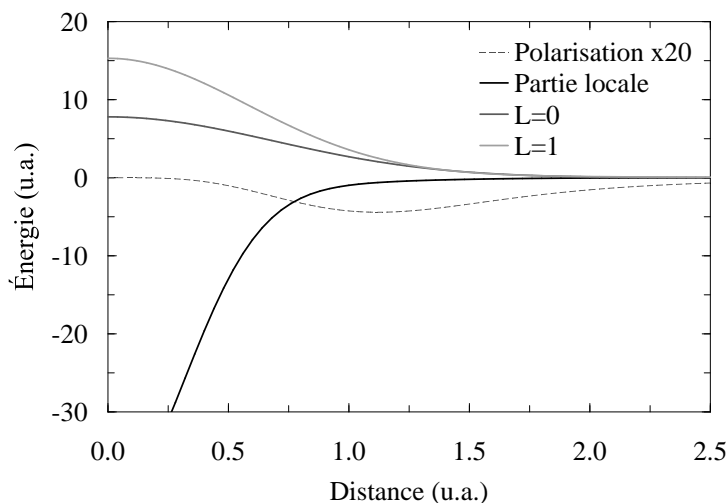


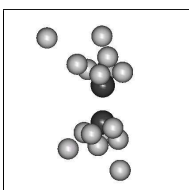
FIG. 4.4: Composantes du pseudo-potentiel du néon

### Déphasages

Les paramètres du pseudo-potentiel doivent bien entendu permettre de retrouver les déphasages dans la fonction d'onde d'un électron diffusé par le néon. La figure 4.5 montre ces déphasages pour chaque composante de moment angulaire, en comparaison avec les travaux théoriques de précédents auteurs. Nous n'avons tracé que les références théoriques de Saha [91, 92, 93] et de Dasgupta [31], car non seulement elles couvrent une plus grande gamme d'énergie, mais elles reflètent assez bien les différences de valeurs que nous pouvons trouver chez les autres auteurs. L'accord de leurs résultats avec notre pseudo-potentiel est vraiment très bon sur toute la gamme d'énergie. À titre de comparaison, nous avons reporté les valeurs issues du pseudo-potentiel de Czuchaj [32] pour  $L=0$ , lesquelles, bien que légèrement meilleures que les nôtres pour les petites énergies, dérivent fortement pour les hautes énergies. Nous nous sommes attachés à bien reproduire les ondes  $L=2,3$ . Nous pouvons ainsi espérer que notre modèle soit plus précis. Il faut noter qu'il existe une certaine souplesse dans le choix des paramètres permettant de retrouver les déphasages. Nous avons choisi ceux qui reproduisent au mieux les courbes de potentiel des paires alcalin-néon.

### Courbes de potentiel alcalin-néon

Nous allons maintenant comparer les courbes d'énergie potentielle des molécules comportant un alcalin et un atome de néon, issues de nos calculs *ab initio* et de nos pseudo-



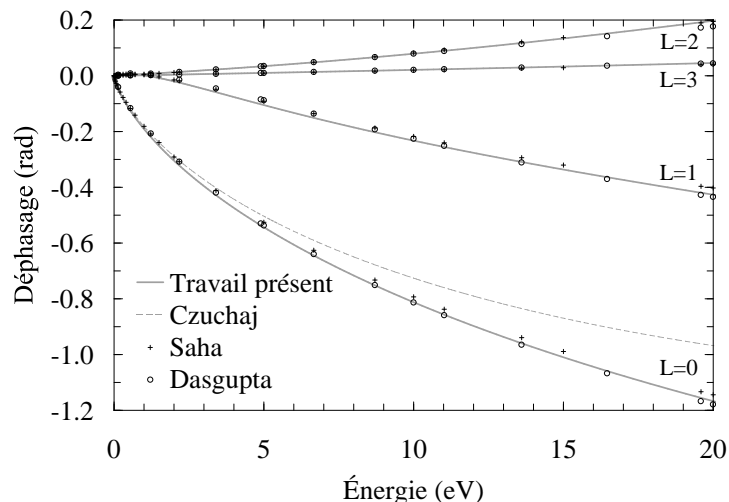
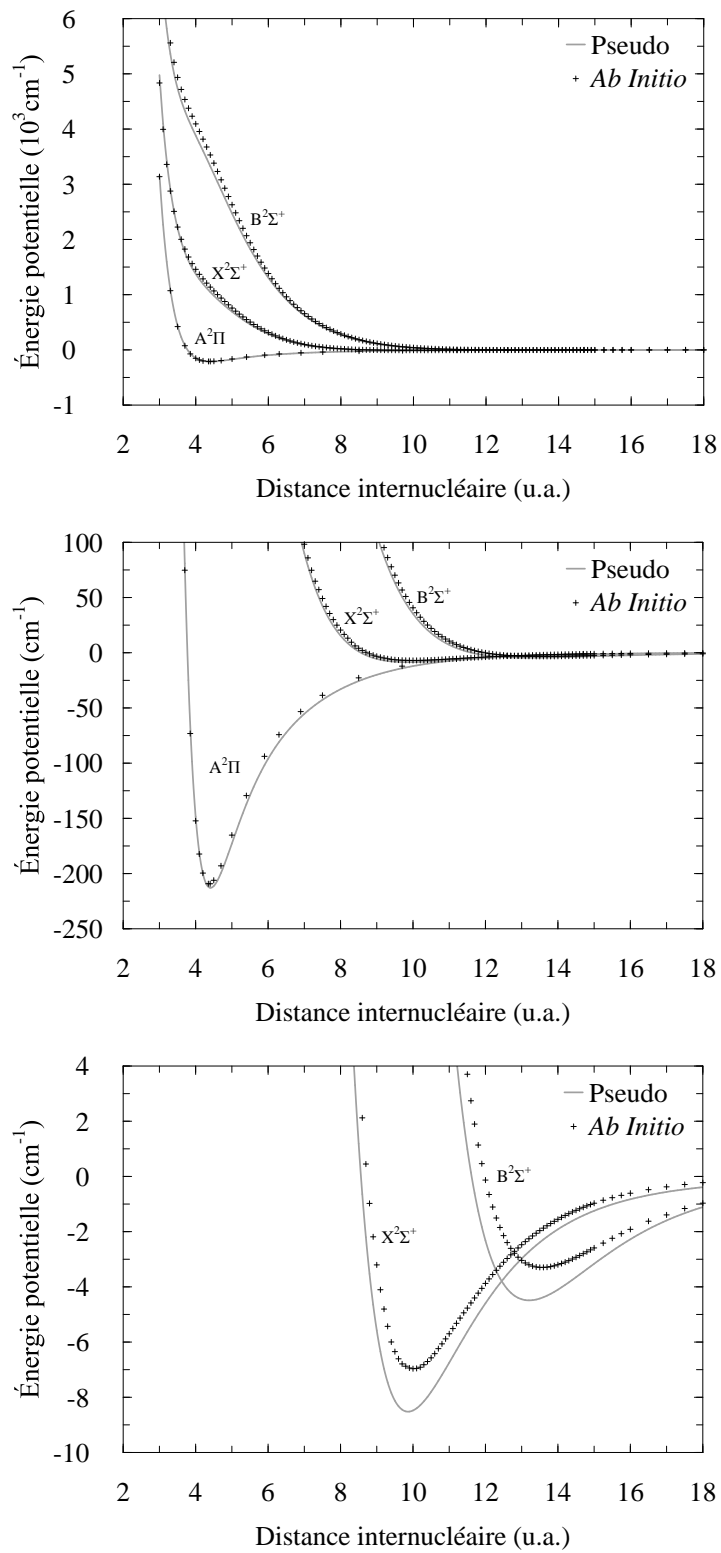
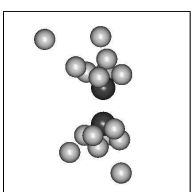


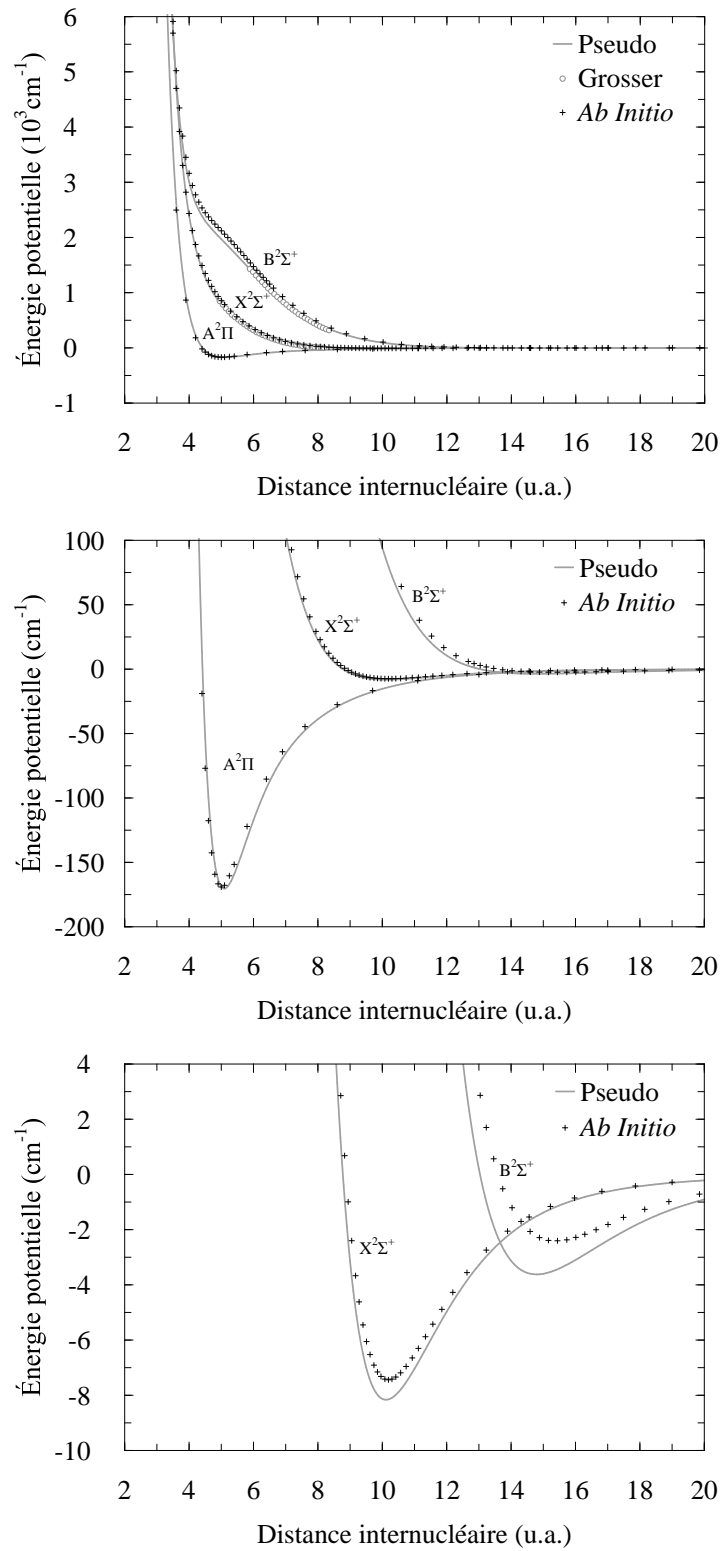
FIG. 4.5: Déphasages d'un électron diffusé sur le néon

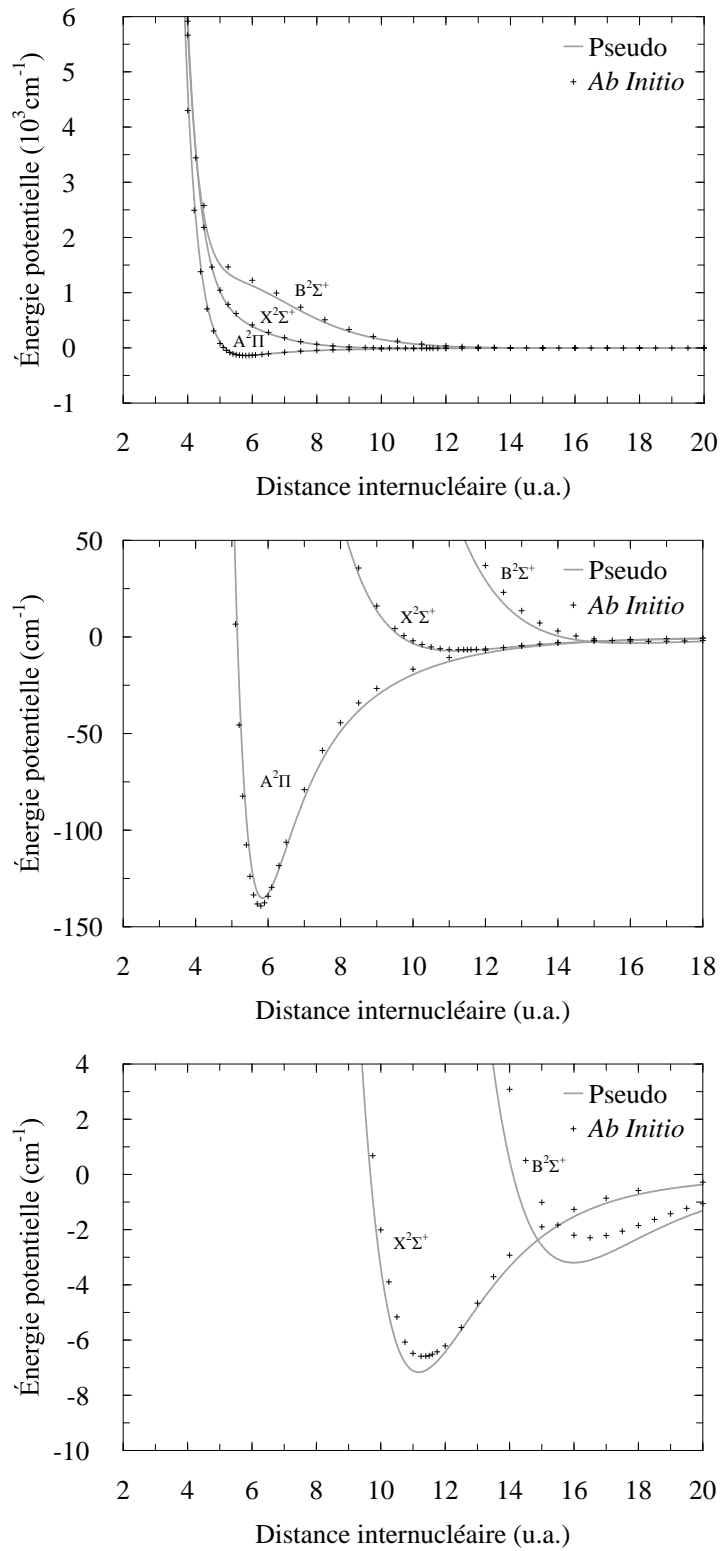
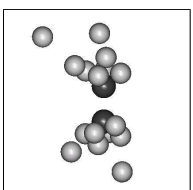
potentiels. Ces résultats sont présentés sur les figures 4.6, 4.7 et 4.8. Pour les trois systèmes, l'accord sur la forme globale des courbes est très bon entre les deux méthodes. Pour l'état  $B^2\Sigma^+$ , le calcul modèle est systématiquement en dessous des points *ab initio*. La méthode d'interaction de configuration des simples et doubles, utilisée pour cet état, limite la prise en compte de la corrélation électronique. Si nous avons pu choisir la méthode des clusters couplés à la place, la correspondance avec le pseudo-potential n'en aurait été que meilleure. Les puits de potentiel des états  $X^2\Sigma^+$  et  $B^2\Sigma^+$  présentent des minima un peu plus profonds et plus courts que les calculs *ab initio*, tout en gardant une forme tout à fait semblable. L'état  $A^2\Pi$  est quant à lui fidèlement reproduit pour les trois systèmes, bien que très faiblement décalé vers les grandes distances.

Nous avons reporté sur la figure 4.7, la partie répulsive des états  $^2\Sigma^+$  de Na-Ne, tirée de l'expérience de collision optique de sodium sur une cible de néon, effectuée par Grosser et al. [76]. L'accord avec le pseudo-potential est excellent, ce qui nous conforte sur l'allure de la partie répulsive des autres courbes.

Parallèlement à ce travail, nous avons inclus l'effet du quadrupole dans la polarisation du néon. Cette correction améliore l'accord du modèle avec l'expérience et les autres calculs, mais rend le modèle moins attractif car plus coûteux numériquement. Pour faire de la dynamique, se limiter au dipôle est suffisant.

FIG. 4.6: Courbes d'énergie potentielle de la molécule  $\text{Li-Ne}$ 

FIG. 4.7: Courbes d'énergie potentielle de la molécule  $\text{Na}\cdot\text{Ne}$

FIG. 4.8: Courbes d'énergie potentielle de la molécule  $K \cdot Ne$ 

### Spectroscopie des molécule MNe

Nous avons procédé à une analyse vibrationnelle des trois premiers états de chaque système. Cette analyse est basée sur la méthode pseudo-spectrale [95], qui décompose la fonction d'onde vibrationnelle sur une base de polynômes de Legendre. Cette méthode est exacte si la base choisie est complète. Bien que la nôtre ne le soit pas, elle forme en revanche une très bonne représentation des fonctions liées, d'extension spatiale limitée. Ceci est facilement accessible pour le traitement des molécules diatomiques telles que les nôtres.

L'estimation des niveaux vibrationnels présente l'avantage d'être directement comparable aux résultats expérimentaux. En effet, le potentiel déduit des niveaux vibrationnels expérimentaux requiert l'utilisation d'un potentiel modèle que l'on ajuste plus ou moins empiriquement pour retrouver le spectre. Plusieurs formes de potentiel distinctes permettent de retrouver les résultats. Des erreurs assez importantes sur le puits de potentiel [75] peuvent être commises. Dans le tableau 4.5, nous présentons les positions des niveaux vibrationnels de chaque molécule composée d'un alcalin et d'un atome de néon. Les positions sont données par rapport à la limite de dissociation de la molécule. Ce calcul prend en compte la polarisabilité quadrupolaire du néon, qui améliore très légèrement la comparaison des courbes d'énergie potentielle avec les calculs *ab initio*.

Nous tenons compte du couplage spin-orbite dans l'évaluation des potentiels, en considérant la valeur atomique de ce couplage,  $\zeta_{Li,2p}=0.2$ ,  $\zeta_{Na,3p}=11.5$  et  $\zeta_{K,4p}=38.5$  cm<sup>-1</sup>. La méthode est décrite dans le travail de Gottscho [75].

L'accord est vraiment très bon avec les valeurs expérimentales disponibles [72, 74]. Pour la molécule de sodium–néon, il existe une différence avec nos travaux, dans le nombre de niveaux vibrationnels entre les état B<sup>2</sup>Σ<sub>1/2</sub> et A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>. Il est probable que Lapatovich et al. aient assigné le huitième niveau de l'état A<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> à l'état B<sup>2</sup>Σ<sub>1/2</sub>.

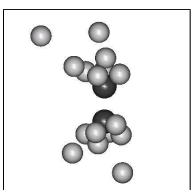
NIVEAUX VIBRATIONNELS (cm <sup>-1</sup> )						
État	ν	<sup>7</sup> Li. <sup>20</sup> Ne		<sup>23</sup> Na. <sup>20</sup> Ne		<sup>39</sup> K. <sup>20</sup> Ne
		Pseudo	Lee [72]	Pseudo	Lapatovich [74]	Pseudo
X <sup>2</sup> Σ <sub>1/2</sub>	0	—		-5.0	-5.0	-4.0
	1			-1.1		-1.1
B <sup>2</sup> Σ <sub>1/2</sub>	0	—		-1.6	-1.8	-1.1
	1				-0.3	
A <sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub>	0	-159.7		-135.7		-97.9
	1	-87.1		-88.7		-61.0
	2	-44.2		-54.7		-33.8
	3	-19.7		-31.3	-31.0	-14.8
	4	-6.2		-15.5	-15.6	-2.7
	5			-5.4	-5.7	-1.7
	6			-1.8	-2.2	
A <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>	0	-159.8	-161.0	-141.4		-116.5
	1	-87.2	-89.6	-94.4		-79.5
	2	-44.3	-45.6	-60.4		-52.1
	3	-19.8	-19.2	-36.9	-35.9	-32.8
	4	-6.2		-21.0	-20.6	-19.5
	5			-10.6	-10.4	-10.6
	6			-4.1	-4.1	-4.8
	7			-0.9		-1.5

TAB. 4.5: Position des niveaux vibrationnels des molécules alcalin–néon



Ce modèle est capable de reproduire fidèlement bon nombre de données différentes provenant de la littérature. Nous pouvons ainsi nous reposer sur ces pseudo-potentiels, pour obtenir des résultats précis pour la suite de ce travail.

Un autre test que nous avons effectué, et dont nous ne parlerons que brièvement ici, est la spectrométrie de l'atome de lithium dans une matrice de néon. L'atome se situe dans un site tétraédrique, et substitue un atome de néon. Dans le cas libre, la transition vers l'état  $2p$  est triplement dégénérée. En matrice, la transition se compose de trois pics, car la dégénérescence est levée. Les résultats que nous obtenons sont assez proches de ceux tirés de l'expérience d'absorption de Fajardo [96]. Ils sont néanmoins dépendants de la prise en compte de la délocalisation quantique des noyaux, que nous avons simulé avec un potentiel de Feynman-Hibbs (cf. section 6.1.4). Les valeurs dépendent aussi de la taille de la matrice, ici limitée à 236 atomes de néon.



# Chapitre 5

## Méthode de dynamique non-adiabatique

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Calcul de la structure électronique . . . . .</b>	<b>65</b>
5.1.1	Projection sur la base atomique . . . . .	66
5.1.2	Diagonalisation de la matrice hamiltonienne . . . . .	66
<b>5.2</b>	<b>Dynamique classique des ions . . . . .</b>	<b>67</b>
5.2.1	Équations de Newton . . . . .	67
5.2.2	Algorithme de Beeman . . . . .	68
<b>5.3</b>	<b>Calcul des forces atomiques . . . . .</b>	<b>68</b>
<b>5.4</b>	<b>Dynamique non-adiabatique . . . . .</b>	<b>69</b>
5.4.1	Calcul des populations électroniques . . . . .	70
5.4.2	Calcul du vecteur de couplage non-adiabatique . . . . .	71
5.4.3	Traitement des états dégénérés . . . . .	72
5.4.4	Algorithme de saut de surface . . . . .	74
5.4.5	Correction des impulsions ioniques . . . . .	75
<b>5.5</b>	<b>Résumé des étapes de la simulation . . . . .</b>	<b>77</b>

---

Ce chapitre présente toutes les étapes nécessaires pour réaliser la dynamique des systèmes  $M_2^+Ne_n$ . Nous calculerons tout d'abord la structure électronique dans la base adiabatique, pour ensuite propager les ions classiquement. Nous verrons ensuite comment incorporer les effets de transition entre états électroniques, à l'aide d'un algorithme de saut de surface.

### 5.1 Calcul de la structure électronique

Nous rappelons la forme complète de l'hamiltonien électronique dans le cadre de notre modèle, tel que nous l'avons défini avec l'équation 4.1 page 48. Cet hamiltonien incorpore les pseudo-potentiels que nous avons paramétrés. Nous cherchons à calculer la surface d'énergie potentielle (PES) pour les systèmes  $M_2^+Ne_n$  qui, dans notre modèle, comportent un électron unique.

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \sum_a \hat{V}_a^{ps}(r_a) + \sum_a \hat{V}_a^{pol}(\mathbf{r}_a, \mathbf{R}) + \sum_a \sum_{b>a} V_{ab}(R_{ab}) \quad (5.1)$$

### 5.1.1 Projection sur la base atomique

Puisqu'il ne nous est pas possible de résoudre directement l'équation de Schrödinger gouvernée par l'hamiltonien 5.1, nous allons la projeter sur une base de fonctions  $\xi_\mu$  centrées sur les atomes, de la même manière qu'au chapitre 3. L'orbitale moléculaire  $\Phi_i$  de l'électron de valence dans l'état électronique  $i$ , est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) :

$$\Phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \xi_{\mu} \quad (5.2)$$

Les fonctions de la base centrées sur les atomes sont des gaussiennes cartésiennes, dont nous rappelons la formule ci-dessous pour un atome  $a$  :

$$\xi_{\mu}(\mathbf{r}) = N_{\mu} (x - X_a)^l (y - Y_a)^m (z - Z_a)^n e^{-\alpha_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)^2} \quad (5.3)$$

Le terme  $N_{\mu}$ , qui représente la norme de la fonction, est donné par la formule suivante :

$$N_{\mu} = \left( \frac{2\alpha_{\mu}}{\pi} \right) \frac{(2\alpha_{\mu})^{l+m+n}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \quad (5.4)$$

Les trois paramètres  $l$ ,  $m$  et  $n$  définissent si le type d'orbitale atomique est  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $\dots$ , tel que la somme des trois paramètres est égale au moment angulaire total de la fonction.

Après avoir défini la base, nous allons générer les éléments de matrice  $h_{\mu\nu}$  de l'hamiltonien, projetés sur cette base. Pour ce faire, il faut calculer les intégrales suivantes :

$$h_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \xi_{\mu}(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{H}}_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

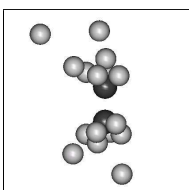
Le calcul de ces intégrales est relativement long et complexe, mais s'effectue de manière analytique. Seule la partie radiale de l'opérateur pseudo-potentiel est intégrée numériquement. Le calcul des éléments de matrice  $h_{\mu\nu}$  est reporté en annexe C.

### 5.1.2 Diagonalisation de la matrice hamiltonienne

Il ne reste maintenant qu'à diagonaliser la matrice hamiltonienne pour obtenir les vecteurs propres  $\Phi_i$  et les énergies propres  $\mathcal{E}_i$ . En raison de la taille relativement limitée de la matrice (au maximum  $700 \times 700$ ), nous pouvons procéder à une diagonalisation directe, sans passer par des algorithmes plus complexes comme ceux de Lanczos [97] ou de Davidson [98].

Puisque la matrice hamiltonienne est carré, symétrique, et que ses éléments sont réels, nous pouvons la réduire à une forme tridiagonale. Une matrice tridiagonale comporte des éléments non-nuls juste au-dessus et en dessous de la diagonale et sur la diagonale. Pour ce faire, nous utilisons l'algorithme de Householder [99] qui ne nécessite que  $n-2$  transformations du système pour annihiler les éléments subdiagonaux, ce qui permet d'accélérer grandement la convergence du processus itératif de diagonalisation. Ensuite, nous procédons à la diagonalisation à l'aide d'un algorithme  $QL$  qui utilise la méthode de Givens [99]. Dans cette méthode, nous effectuons des rotations successives de tous les sous-espaces  $2 \times 2$ , pour supprimer les éléments non-diagonaux. L'algorithme est itératif et permet d'obtenir en moins d'une dizaine d'itérations typiquement une valeur et un vecteur propre de la matrice, correspondant respectivement à l'énergie potentielle  $\mathcal{E}_i$  et à l'orbitale moléculaire  $\varphi_i$ . L'énergie potentielle  $\mathcal{E}_i$  est la somme de l'énergie électronique de l'état  $i$ , et de l'interaction entre les ions, qui est constante quel que soit l'état.

Le calcul des énergies est effectué en vol, c'est-à-dire à chaque pas de temps de la dynamique, pour les positions  $\mathbf{R}$  des ions du système à l'instant  $t$  considéré.



La dynamique sur des états excités demande de prendre quelques précautions quant aux vecteurs propres issus de la diagonalisation. Un vecteur propre est défini à un facteur de phase près, que nous imposons ici d'être réel, égal à +1 ou -1. Ce facteur de phase dépend de manière plus ou moins chaotique des coordonnées des ions. D'un pas de temps à un autre, le signe d'un vecteur peut donc s'inverser. Pour la plupart des observables, comme l'énergie ou la force, cela ne porte à aucune conséquence. En effet, ces calculs font apparaître un produit d'une fonction d'onde par elle-même, comme par exemple  $\mathcal{E}_i = \langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_i \rangle$ , de sorte que le produit des phases est nécessairement égal à 1. Néanmoins, le signe des vecteurs de couplages non-adiabatiques, comme nous verrons à la section 5.4.2, dépend directement de ce facteur de phase. Un changement de signe d'un vecteur propre engendre une discontinuité dans la variation temporelle et donc une discontinuité par rapport au déplacement de noyaux. Ceci provoque une évolution des populations en sens inverse, ce qui fausse alors la dynamique non-adiabatique.

Pour y remédier, nous gardons les vecteurs propres d'un pas de temps sur l'autre. Nous identifions entre chaque temps la correspondance entre états adiabatiques, en calculant le recouvrement  $\langle \varphi_i(t) | \varphi_j(t + \delta t) \rangle$ . L'état  $\varphi_i(t)$  correspond alors à l'état  $\varphi_{i'}(t + \delta t)$  qui maximise leur recouvrement. Nous avons vérifié que le pas de temps est suffisamment petit pour que les vecteurs propres ne changent pas trop d'un pas sur l'autre. Si le recouvrement entre les vecteurs  $i$  et  $i'$  est négatif, la phase a changé et il faut l'inverser pour assurer sa continuité.

Le calcul de ce recouvrement permet de la même manière de suivre adiabatiquement les états moléculaires. Quand les vecteurs propres sortent de la diagonalisation, nous les trions selon leur énergie. Lors d'un croisement de niveaux entre états, si nous n'utilisons pas cette méthode, nous poursuivons la dynamique sur un état différent de l'état initial. Il est donc essentiel de prendre ces précautions quant aux résultats de la diagonalisation.

## 5.2 Dynamique classique des ions

### 5.2.1 Équations de Newton

Maintenant que l'énergie électronique est calculée, il faut propager les coordonnées des ions. En principe, la dynamique des ions, tout comme celle des électrons, possède un caractère non-local. Les manifestations majeures de ce caractère non-local sont la quantification des états vibrationnels et rotationnels des molécules, dont l'énergie de point zéro (cf section 6.1.4), et l'effet tunnel. Le traitement quantique des ions, même dans l'approximation d'un potentiel harmonique, est très coûteux numériquement, et ne peut s'effectuer dynamiquement que pour quelques atomes [100, 101]. Nous avons préféré aborder des systèmes plus importants, en gardant un caractère classique pour les ions.

La dynamique des ions est dirigée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Cette équation, à limite classique, redonne les lois de la mécanique classique [102]<sup>1</sup>. Ainsi pour un ion  $a$ , nous devons résoudre les équations de Newton suivantes :

$$\frac{d\mathbf{R}_a}{dt} = \frac{\mathbf{P}_a}{M_a} \quad \text{et} \quad \frac{d\mathbf{P}_a}{dt} = \mathbf{F}_a \quad (5.6)$$

Comme nous le verrons par la suite, la force  $\mathbf{F}_a$  dépend de la dérivée par rapport à  $\mathbf{R}_a$  de l'énergie potentielle. Cette énergie potentielle est bien trop complexe pour permettre de résoudre les équations de Newton analytiquement. Nous devons donc intégrer ces équations numériquement.

---

<sup>1</sup>Chapitre IV

### 5.2.2 Algorithme de Beeman

Les algorithmes d'intégration sont nombreux et se basent sur un développement en série de Taylor des variables  $\mathbf{R}_a(t + \delta t)$  et  $\mathbf{V}_a(t + \delta t)$ . L'intégrateur doit posséder les qualités suivantes : être précis et rapide, conserver les constantes du mouvement telles que l'énergie totale, même pour un pas de temps  $\delta t$  relativement grand, et ne pas utiliser une place mémoire trop importante. Parmi tous les algorithmes d'intégration, nous avons choisi l'algorithme de Beeman [103]. Il permet un bon compromis entre la précision et la vitesse de la propagation de nos systèmes. Des algorithmes plus rapides, tels que les algorithmes de Verlet aux vitesses [104] ou de Saute-mouton [105] ne suffisent pas à bien conserver la trajectoire, de telle sorte que celle-ci dévie trop de la vraie trajectoire du système. Il existe aussi des algorithmes plus précis tels que les algorithmes prédicteur-correcteurs, bien plus coûteux numériquement, dont nous pouvons nous passer sans nuire à la précision.

À chaque pas de temps de la dynamique, nous cherchons les coordonnées  $\mathbf{R}(t + \delta t)$  du pas suivant. L'algorithme de Beeman extrapole les positions de l'ion  $a$  de la manière suivante :

$$\mathbf{R}_a(t + \delta t) = \mathbf{R}_a(t) + \mathbf{V}_a(t)\delta t + \frac{4\mathbf{F}_a(t) - \mathbf{F}_a(t - \delta t)}{6M_a}(\delta t)^2 \quad (5.7)$$

Cette extrapolation demande de connaître les vitesses au temps  $t$ , qui sont tirées de l'expression suivante :

$$\mathbf{V}_a(t) = \mathbf{V}_a(t - \delta t) + \frac{2\mathbf{F}_a(t) + 5\mathbf{F}_a(t - \delta t) - \mathbf{F}_a(t - 2\delta t)}{6M_a}\delta t \quad (5.8)$$

L'évaluation des coordonnées d'espace et de vitesse nécessite le calcul explicite des forces qui agissent sur un atome, et leur stockage sur deux pas de temps. Le calcul des forces est développé à la section suivante. En ce qui concerne l'initialisation de la dynamique, nous connaissons à  $t_0$  les positions et les vitesses ioniques, et nous pouvons calculer les forces. Pour déterminer les positions à  $t_0 + \delta t$ , nous utilisons une interpolation d'ordre inférieur, ne faisant intervenir les forces qu'au temps initial :

$$\mathbf{R}_a(t_0 + \delta t) = \mathbf{R}_a(t_0) + \mathbf{V}_a(t_0)\delta t + \frac{\mathbf{F}_a(t_0)}{2M_a}(\delta t)^2 \quad (5.9)$$

De la même manière, pour déterminer les positions à  $t_0 + 2\delta t$ , la vitesse à  $t_0 + \delta t$  est nécessaire, qui dépend elle-même de la force à  $t_0 - \delta t$ , à travers l'équation 5.8. Cette force n'étant pas disponible, nous procédons à une simplification de l'évaluation de la vitesse :

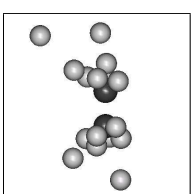
$$\mathbf{V}_a(t_0 + \delta t) = \mathbf{V}_a(t_0) + \frac{\mathbf{F}_a(t_0)}{M_a}\delta t \quad (5.10)$$

Cette étape d'initialisation intervient non seulement au début de la dynamique, mais aussi à chaque saut de surface d'énergie potentielle, quand le système change d'état électronique moléculaire.

## 5.3 Calcul des forces atomiques

Nous venons de voir que la dynamique du système est assurée par l'algorithme de Beeman, qui nécessite l'évaluation des forces sur les ions. Nous pouvons calculer ces forces en dérivant l'énergie potentielle. En effet, dans l'état  $i$ , la force  $\mathbf{F}_a$  qui agit sur un ion  $a$  du système correspond à la dérivée de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées de l'ion  $a$  :

$$\mathbf{F}_a = -\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial \mathbf{R}_a} \quad (5.11)$$



Nous partons pour cela de l'équation aux valeurs propres  $(\hat{\mathcal{H}}_{elec} - \mathcal{E}_i) |\varphi_i\rangle = 0$ , que nous projetons dans la base de fonction atomique  $\xi_\mu$ . Ainsi,  $h_{\mu\nu}$  est un élément matriciel de l'hamiltonien,  $S_{\mu\nu}$  représente la matrice de recouvrement de la base atomique. Cette dernière est égale à l'intégrale  $\langle\mu|\nu\rangle = \int d\mathbf{r} \xi_\mu(\mathbf{r})\xi_\nu(\mathbf{r})$ , reportée en annexe C. Enfin, les coefficients  $c_{i\nu}$  nous donnent la décomposition de l'orbitale moléculaire  $i$  sur la base atomique. Nous obtenons l'expression de l'équation aux valeurs propres suivante, projetée sur l'état  $|\varphi_i\rangle$  :

$$\sum_{\nu} (h_{\mu\nu} - \mathcal{E}_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0 \quad (5.12)$$

Dérivons-la par rapport à la coordonnée  $X$  d'un ion, en utilisant la notation  $A^X = \frac{\partial A}{\partial X}$ ,

$$\sum_{\nu} (h_{\mu\nu}^X - \mathcal{E}_i^X S_{\mu\nu} - \mathcal{E}_i S_{\mu\nu}^X) c_{i\nu} + \sum_{\nu} (h_{\mu\nu} - \mathcal{E}_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu}^X = 0 \quad (5.13)$$

pour ensuite la projeter sur l'état  $\langle\Phi_i|$ .

$$\sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^* (h_{\mu\nu}^X - \mathcal{E}_i^X S_{\mu\nu} - \mathcal{E}_i S_{\mu\nu}^X) c_{i\nu} + \sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^* (h_{\mu\nu} - \mathcal{E}_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu}^X = 0 \quad (5.14)$$

et obtenir :

$$\underbrace{\sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^* S_{\mu\nu} c_{i\nu}}_{\langle\Phi_i|\Phi_i\rangle=1} \mathcal{E}_i^X = \sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^* (h_{\mu\nu}^X - \mathcal{E}_i S_{\mu\nu}^X) c_{i\nu} + \sum_{\nu} c_{i\nu}^X \underbrace{\sum_{\mu} c_{j\mu}^* (h_{\mu\nu} - \mathcal{E}_i S_{\mu\nu})}_{=0} \quad (5.15)$$

Le premier terme est égal à l'unité, car c'est la projection de la matrice de recouvrement dans la base moléculaire, et la base moléculaire est orthonormée. Le dernier terme s'annule, d'après l'équation aux valeurs propres 5.12 projetée sur  $\langle\varphi_i|$ . Nous obtenons ainsi l'expression de la force qui agit sur les ions du système, selon l'axe  $e_X$  :

$$F_X = -\mathcal{E}_i^X = -\sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^* (h_{\mu\nu}^X - \mathcal{E}_i S_{\mu\nu}^X) c_{i\nu} \quad (5.16)$$

Si nous ne considérons que le terme  $h_{\mu\nu}^X$ , nous arrivons à définition de la force selon Feynman [106], qui suppose une base indépendante des positions ioniques ou une base complète. Le terme  $S_{\mu\nu}^X$  correspond à la correction de Pulay [107] sur les forces. Elle prend en compte le fait que le recouvrement des bases atomiques change lorsque l'on déplace d'une quantité  $dX$  un ion et la base qu'il porte, engendrant une correction sur les forces.

Les éléments de matrice  $h_{\mu\nu}^X$  se dérivent à partir des éléments  $h_{\mu\nu}$ , et sont reportés en annexe D avec les éléments  $S_{\mu\nu}^X$ . Cet étape de calcul constitue l'étape de calcul la plus coûteuse de notre programme.

## 5.4 Dynamique non-adiabatique

Dans les sections précédentes, nous avons résolu l'équation de Schrödinger pour les électrons, et intégré le mouvement des ions classiquement. Nous sommes restés jusqu'à maintenant dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Les succès de cet approximation repose sur le fait que la plupart du temps, il n'y a aucun couplage entre les mouvements des électrons et des ions. Chaque sous-système électronique et ionique reste dans un état propre.

Il arrive cependant dans certaines régions de l'espace, lorsque deux surfaces d'énergie potentielle (PES) se rapprochent, que les couplages non-adiabatiques deviennent importants. Ces interactions dynamiques entre les ions et les électrons, permettent de peupler

différents états électroniques et nucléaires. Lorsque les deux PES s'éloignent, les couplages disparaissent et le système reste dans un mélange cohérent des différents états. À partir de là, la notion de trajectoire classique n'a plus lieu d'être. L'état final est une superposition de toutes les trajectoires possibles du système complet. Puisque nous ne pouvons pas explorer tous les chemins, nous prenons un échantillon restreint de trajectoires. Cet échantillon doit permettre de retrouver les observables moyennes de sortie, quant le système est dans état électronique « stable », pour lequel les couplages non-adiabatiques ont disparu.

Pour faire évoluer le système sur une trajectoire, nous utilisons l'algorithme de saut de surface introduit par Tully [24]. Dans cet algorithme, la dynamique classique des ions s'effectue sur une seule PES à la fois. Le système est initialement dans un état électronique  $i$ . Lorsque le système arrive sur une zone où les couplages non-adiabatiques avec un état  $j$  sont forts, nous obligeons le système à choisir un des deux états. Un nombre aléatoire permet de décider de l'état final en fonction de la probabilité de changer de surface. Nous poursuivons ensuite normalement la dynamique, mis à part l'étape d'initialisation dans l'algorithme de Beeman. Cette approche est physiquement plus correcte que de faire évoluer les ions sur une PES moyennée sur les états électroniques, mais nécessite en contrepartie un plus grand nombre de calcul de trajectoires.

#### 5.4.1 Calcul des populations électroniques

Il est nécessaire avant la mise en place de l'algorithme de saut de surface, de calculer les populations des états adiabatiques. Puisque le système est un mélange cohérent d'états électroniques, nous décrivons la fonction d'onde électronique dans la base adiabatique de la manière suivante :

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \sum_k a_k(t) \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (5.17)$$

La probabilité que l'électron se trouve dans l'état adiabatique  $k$  est  $|a_k(t)|^2$ , qui est aussi appelée population de l'état  $k$ . Pour connaître l'évolution des coefficients  $a_k(t)$ , nous résolvons l'équation de Schrödinger dépendante du temps,

$$i \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \Phi(\mathbf{r}, t) \quad (5.18)$$

que nous développons à l'aide de la relation 5.17 :

$$i \sum_k \frac{\partial a_k(t)}{\partial t} \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + i \sum_k a_k(t) \frac{\partial \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\partial t} = \sum_k a_k(t) \hat{\mathcal{H}} \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (5.19)$$

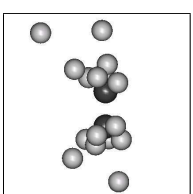
Nous projetons ensuite cette équation sur l'état  $\langle \varphi_j |$ , en utilisant le fait que la base adiabatique est orthonormée et que l'hamiltonien est diagonal dans cette base :

$$i \sum_k \frac{\partial a_k(t)}{\partial t} \underbrace{\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle}_{\delta_{jk}} + i \sum_k a_k(t) \langle \varphi_j | \partial \varphi_k / \partial t \rangle = \sum_k a_k(t) \underbrace{\langle \varphi_j | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_k \rangle}_{\delta_{jk} \mathcal{E}_k} \quad (5.20)$$

En appliquant la dérivation en chaîne, nous obtenons :

$$i \frac{\partial a_j(t)}{\partial t} + i \sum_k a_k(t) \underbrace{\langle \varphi_j | \partial \varphi_k / \partial \mathbf{R} \rangle}_{\mathbf{d}_{jk}} \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} = a_j(t) \mathcal{E}_j \quad (5.21)$$

$$i \frac{\partial a_j(t)}{\partial t} = a_j(t) \mathcal{E}_j - i \sum_k a_k(t) \mathbf{V} \mathbf{d}_{jk} = \sum_k a_k(t) \Omega_{jk}(t) \quad (5.22)$$



Cette équation définit l'évolution du mélange des états électroniques, avec  $\mathbf{d}_{jk}$  le vecteur de couplage non-adiabatique que nous expliciterons à la section 5.4.2, et  $\mathbf{V}$  la vitesse des ions. Nous pouvons l'écrire sous sa forme matricielle :

$$i \frac{\partial \mathbf{a}(t)}{\partial t} = \hat{\Omega}(t) \mathbf{a}(t) \quad (5.23)$$

Pour connaître la valeur des coefficients  $\mathbf{a}(t + \delta t)$  au pas de temps suivant, nous intégrons cette équation entre le temps  $t$  et  $t + \delta t$  :

$$\mathbf{a}(t + \delta t) = e^{-i \int_t^{t+\delta t} \hat{\Omega}(\tau) d\tau} \mathbf{a}(t) \quad (5.24)$$

Le pas de temps étant relativement petit, la méthode du point médian est suffisamment efficace pour résoudre cette intégrale :

$$\mathbf{a}(t + \delta t) \approx e^{-i \left( \frac{\hat{\Omega}(t+\delta t) + \hat{\Omega}(t)}{2} \right) \delta t} \mathbf{a}(t) = e^{-i \bar{\hat{\Omega}} \delta t} \mathbf{a}(t) \quad (5.25)$$

L'opérateur  $\bar{\hat{\Omega}}$  est ensuite diagonalisé  $\bar{\hat{\Omega}} = \hat{Q} \hat{D} \hat{Q}^\dagger$ , avec  $\hat{Q}$  la matrice de passage de la base adiabatique à la base qui diagonalise  $\bar{\hat{\Omega}}$ , et  $\hat{D}$  la matrice diagonale contenant les valeurs propres  $\omega$ . L'équation 5.25 prend alors une forme simple :

$$\mathbf{a}(t + \delta t) \approx \hat{Q} e^{-i \hat{D} \delta t} \hat{Q}^\dagger \mathbf{a}(t) \quad (5.26)$$

$$a_j(t + \delta t) \approx \sum_{kl} Q_{jl} e^{-i \omega_l \delta t} Q_{lk}^\dagger a_k(t) \quad (5.27)$$

La population de l'état  $j$  à l'instant  $t + \delta t$  est ainsi obtenue en prenant la norme au carré des coefficients  $a_j(t + \delta t)$ .

### 5.4.2 Calcul du vecteur de couplage non-adiabatique

Dans la section précédente, nous n'avons pas explicité le vecteur de couplage non-adiabatique  $\mathbf{d}_{jk}$ . Bien qu'il soit relativement facile à calculer, il pose des problèmes pour les états dégénérés. Sa forme est la suivante, donnée par la relation 5.21 :

$$\mathbf{d}_{jk} = \langle \varphi_j | \partial \varphi_k / \partial \mathbf{R} \rangle \quad (5.28)$$

La base étant orthonormée, nous avons  $d_{jj} = 0$ . Pour les éléments non-diagonaux, nous utilisons la décomposition de la base adiabatique sur celle atomique, en nous limitant ici à la composante  $X$  du vecteur  $\mathbf{d}_{jk}$  :

$$d_{jk}^X = \sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* \langle \mu | \frac{\partial}{\partial X} (c_{k\nu} | \nu \rangle) \quad (5.29)$$

$$d_{jk}^X = \sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* S_{\mu\nu} c_{k\nu}^X + \sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* c_{k\nu} \langle \mu | \frac{\partial}{\partial X} | \nu \rangle \quad (5.30)$$

Lorsque nous développons le terme  $\langle \mu | \frac{\partial}{\partial X} | \nu \rangle$ , la dérivée de la gaussienne cartésienne se transforme en une somme de deux autres gaussiennes cartésiennes, de moment angulaire différent (cf Annexe D). Cet élément de matrice s'évalue alors de la même manière que pour la matrice de recouvrement  $S_{\mu\nu}$ , dont le calcul est reporté en Annexe C.



Il reste cependant les coefficients  $c_{k\nu}^X$  à calculer. Pour cela, nous dérivons l'équation aux valeurs propres, de la même manière que pour obtenir la force :

$$\frac{\partial}{\partial X} \left( \sum_{\nu} (h_{\mu\nu} - \mathcal{E}_k S_{\mu\nu}) c_{k\nu} \right) = 0 \quad (5.31)$$

$$\sum_{\nu} \left( h_{\mu\nu}^X c_{k\nu} - \mathcal{E}_k^X S_{\mu\nu} c_{k\nu} - \mathcal{E}_k S_{\mu\nu}^X c_{k\nu} + (h_{\mu\nu} - \mathcal{E}_k S_{\mu\nu}) c_{k\nu}^X \right) = 0 \quad (5.32)$$

Nous projetons cette relation sur l'état  $\langle \varphi_j |$ , avec  $j \neq k$  :

$$\sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* (h_{\mu\nu}^X - \mathcal{E}_k S_{\mu\nu}^X) c_{k\nu} - \mathcal{E}_k^X \underbrace{\sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* S_{\mu\nu} c_{k\nu}}_{\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = 0} + \underbrace{\sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* h_{\mu\nu}}_{\langle \varphi_j | \mathcal{H} = \langle \varphi_j | \mathcal{E}_j} c_{k\nu}^X - \mathcal{E}_k \sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* S_{\mu\nu} c_{k\nu}^X = 0 \quad (5.33)$$

$$\sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* (h_{\mu\nu}^X - \mathcal{E}_k S_{\mu\nu}^X) c_{k\nu} + \mathcal{E}_j \sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* S_{\mu\nu} c_{k\nu}^X - \mathcal{E}_k \sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* S_{\mu\nu} c_{k\nu}^X = 0 \quad (5.34)$$

Et nous obtenons le premier terme du vecteur de couplage non-adiabatique, de l'équation 5.30 :

$$\sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* S_{\mu\nu} c_{k\nu}^X = \frac{1}{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_j} \sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* (h_{\mu\nu}^X - \mathcal{E}_k S_{\mu\nu}^X) c_{k\nu} \quad (5.35)$$

Tous les termes ont déjà été calculés lors de l'évaluation des forces (cf. Annexe D), et nous pouvons ainsi déterminer les populations des états à l'instant  $t + \delta t$  grâce aux formules 5.22 et 5.27. Cette formule est néanmoins indéfinie lorsque les énergies des états  $j$  et  $k$  sont égales ou presque. Nous allons donc traiter les états quasi-dégénérés séparément des autres.

### 5.4.3 Traitement des états dégénérés

Il existe deux types de dégénérescences, celles systématiques provenant de la symétrie du système, et celles accidentelles. Les dégénérescences accidentelles sont issues d'un croisement non-évité entre deux états moléculaires, qui à un certain point de la PES présentent la même énergie. Dans ce cas, la symétrie du système ne permet pas de coupler ces deux états, les couplages non-adiabatiques sont donc nuls et les états adiabatiques bien définis.

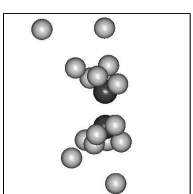
Pour les dégénérescences systématiques, le problème est différent car les couplages ne sont plus nuls. Il faut donc lever la dégénérescence à l'aide d'un potentiel extérieur  $\hat{V}$ . Nous discuterons après de la forme de la perturbation, mais elle doit être capable de lever la dégénérescence, donc anisotrope, et facilement dérivable. Pour l'instant, regardons l'algèbre correspondant au problème.

Les éléments de matrice de la perturbation dans la base adiabatique se décomposent sur la base atomique :

$$V_{jk} = \sum_{\mu\nu} c_{j\mu}^* V_{\mu\nu} c_{k\nu} \quad (5.36)$$

Après avoir calculé la matrice  $V_{jk}$ , avec  $j$  et  $k$  appartenant au sous-espace dégénéré E, nous la diagonalisons pour obtenir les valeurs propres  $\lambda_m$  et les vecteurs propres  $\varphi_m$ , qui sont des combinaisons linéaires des vecteurs  $\varphi_j$  :

$$|\varphi_m\rangle = \sum_{j \in E} c_{mj} |\varphi_j\rangle = \sum_{\mu} \sum_{j \in E} c_{mj} c_{j\mu} |\mu\rangle = \sum_{\mu} c_{m\mu} |\mu\rangle \quad (5.37)$$



Nous faisons apparaître les coefficients  $c_{m\mu}$  qui expriment la décomposition des vecteurs  $|\varphi_m\rangle$  sur la base atomique. Ces vecteurs sont bien orthogonaux à ceux non-dégénérés, car la somme sur  $j$  est limitée ici au sous-espace dégénéré E. Il faut maintenant calculer le vecteur adiabatique  $\mathbf{d}_{mn}$  de l'équation 5.30. Le second terme  $c_{m\mu}^* c_{n\nu} \langle \mu | \frac{\partial}{\partial X} | \nu \rangle$  de cette relation se calcule de la même manière que précédemment, et seul le premier terme n'est pas encore défini. Ce terme fait intervenir les coefficients  $c_{m\mu}^X$ , que nous pouvons obtenir à partir de l'équation aux valeurs propres, dans le potentiel de perturbation. Le potentiel  $\hat{V}$  est pour cela transformé en un nouveau potentiel  $\hat{K}$ , limité au sous-espace E :

$$\hat{K} = \sum_m |\varphi_m\rangle \lambda_m \langle \varphi_m| \quad (5.38)$$

$$K_{\mu\nu} = \sum_m c_{m\mu}^* \lambda_m c_{m\nu} \quad (5.39)$$

Écrivons l'équation aux valeurs propres dans la base atomique :

$$\sum_\nu (K_{\mu\nu} - \lambda_m S_{\mu\nu}) c_{m\nu} = 0 \quad (5.40)$$

Cette équation est similaire à l'équation 5.31, et en suivant le raisonnement de la section 5.4.2, nous trouvons une solution équivalente à la relation 5.35 :

$$\sum_{\mu\nu} c_{m\mu}^* S_{\mu\nu} c_{n\nu}^X = \frac{1}{\lambda_n - \lambda_m} \sum_{\mu\nu} c_{m\mu}^* (K_{\mu\nu}^X - \lambda_n S_{\mu\nu}^X) c_{n\nu} \quad (5.41)$$

La perturbation est choisie de telle sorte que le dénominateur  $\lambda_n - \lambda_m$  permette de définir cette équation, et qu'elle soit définie et numériquement stable.

La perturbation que nous utilisons dans notre modèle reste fixe dans l'espace. Il s'agit de quatre gaussiennes identiques, de norme et d'exposant égaux à l'unité, qui se situe à chaque extrémité d'un tétraèdre complètement irrégulier, pour casser toute symétrie possible.

Les valeurs des éléments de matrices  $V_{\mu\nu}$  dans la base atomique correspondent à la somme des recouvrements des fonctions de bases avec chacune des gaussiennes du tétraèdre. Ces intégrales sont faciles à calculer, puisque la multiplication de deux gaussiennes de centres différents donne une nouvelle gaussienne sur un troisième centre. L'évaluation des éléments de matrice  $V_{\mu\nu}$  se résume alors, après quelques manipulation, à la matrice de recouvrement  $S_{\mu\nu'}$ , la fonction  $\xi_{\nu'}$  étant la nouvelle gaussienne. L'évaluation des éléments de matrice  $K_{\mu\nu}^X$  n'est pas difficile en soit, mais demande de faire attention quant à la décomposition sur la base atomique. Ce calcul est reporté en annexe E.

Nous pouvons grâce à cette perturbation calculer les couplages non-adiabatiques, car les états  $\varphi_m$  sont bien définis, et nous leur donnons l'énergie initiale  $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_j = \mathcal{E}_k = \dots$  du sous-espace E.

Le choix de la perturbation soulève cependant un problème. Au temps  $t - \delta t$ , les états  $j$  et  $k$  sont bien définis. Au temps  $t$ , ils entrent dans une zone de l'espace où ils deviennent quasi-dégénérés. Le branchement de la perturbation au temps  $t$  provoque une discontinuité des fonctions d'onde entre les deux instants. Nous pourrions résoudre ce problème en effectuant une rotation de la perturbation, afin de minimiser cette discontinuité. Ceci revient à faire un choix différent de la perturbation  $V$  qui est explicité succinctement dans l'annexe E. Cependant, le même problème de discontinuité arrive lorsque nous débranchons la perturbation à l'instant  $t'$ , quand l'évolution du système a permis de lever la dégénérescence. Il faudrait alors faire tourner continûment la perturbation de l'instant  $t$  à l'instant  $t'$ . Malheureusement, l'état du système au temps  $t'$  n'est pas connu.

Les dégénérescences restent tout de même un phénomène rare dès lors que nous ajoutons de la température au système. Nous enclenchons la perturbation quand la différence d'énergie entre deux états est inférieure à  $10^{-8}$  u.a., ce qui n'arrive quasiment jamais. La perturbation n'est réellement utile que pour la dynamique de la molécule  $M_2^+$ , et éventuellement avec 1 ou 2 atomes de néon agrégés. À partir de 3 atomes de néon, les dégénérescences sont automatiquement levées.

#### 5.4.4 Algorithme de saut de surface

Pour effectuer la dynamique non-adiabatique, nous utilisons l'algorithme de saut de surface introduit par Tully [24]. Ce dernier est axé autour de la probabilité de sauter d'un état à un autre. Pour faire apparaître cette probabilité, nous calculons la dérivée de l'élément de matrice  $a_{jk}$  :

$$\dot{a}_{jk} = \frac{\partial a_{jk}}{\partial t} = \frac{\partial(a_j a_k^*)}{\partial t} = \dot{a}_j a_k^* + a_j \dot{a}_k^* \quad (5.42)$$

Nous reprenons l'équation 5.22,

$$i \dot{a}_j = a_j \mathcal{E}_j - i \sum_l a_l \mathbf{V} \mathbf{d}_{jl} \quad (5.43)$$

et la transposons en changeant l'indice  $j$  en  $k$  :

$$i \dot{a}_k^* = -a_k^* \mathcal{E}_k - i \sum_l a_l^* \mathbf{V} \mathbf{d}_{kl}^* \quad (5.44)$$

L'équation 5.42 devient alors :

$$i \dot{a}_{jk} = (a_j \mathcal{E}_j - i \sum_l a_l \mathbf{V} \mathbf{d}_{jl}) a_k^* - a_j (a_k^* \mathcal{E}_k - i \sum_l a_l^* \mathbf{V} \mathbf{d}_{kl}^*) \quad (5.45)$$

$$i \dot{a}_{jk} = a_{jk} (\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_k) - i \sum_l (a_{lk} \mathbf{V} \mathbf{d}_{jl} + a_{jl} \mathbf{V} \mathbf{d}_{kl}^*) \quad (5.46)$$

$$\dot{a}_{jk} = -i a_{jk} (\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_k) - \sum_l (a_{kl}^* \mathbf{V} \mathbf{d}_{jl} + a_{jl} \mathbf{V} \mathbf{d}_{kl}^*) \quad (5.47)$$

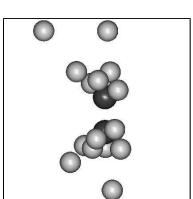
En imposant  $j=k$ , le premier terme s'annule. Le second donne la somme d'un complexe et de son conjugué, égale à deux fois la partie réelle du complexe :

$$\dot{a}_{jj} = \sum_l (a_{jl}^* \mathbf{V} \mathbf{d}_{jl} + a_{jl} \mathbf{V} \mathbf{d}_{jl}^*) \quad (5.48)$$

$$\dot{a}_{jj} = -2 \sum_l \Re(a_{jl}^* \mathbf{V} \mathbf{d}_{jl}) = \sum_l b_{jl} \quad (5.49)$$

Dans cette dernière équation, nous voyons que la variation de population de l'état  $j$  provient d'une contribution de chacun des états  $l$ . Le terme  $b_{jl}$  représente la probabilité par unité de temps que le système passe de l'état  $l$  à l'état  $j$ . C'est à partir de cette quantité que se détermine le saut de surface dans la méthode de Tully.

L'algorithme se décompose ainsi. Tout d'abord, nous évaluons entre les instants  $t$  et  $t + \delta t$  la variation de population  $\dot{a}_{jj} \delta t$  de l'état courant  $j$ . Si cette population augmente, nous gardons le système dans le même état. Par contre, si elle baisse, nous estimons que le saut peut se produire, et nous regardons chaque composante  $b_{lj}$ . Si cette composante est négative, c'est-à-dire que l'état  $l$  se dépeuple au profit l'état de courant  $j$ , nous considérons



que le saut n'est pas possible et nous mettons  $b_{lj}$  à zéro. Si cette composante est positive, alors nous la conservons telle quelle. Cette manière de procéder en fonction de la variation de population permet de minimiser le nombre de sauts entre surfaces.

La probabilité  $g_{lj}$  de sauter sur l'état  $l \neq j$  est définie de la manière suivante :

$$g_{lj} = \frac{b_{lj}\delta t}{a_{jj}} \quad (5.50)$$

Cette probabilité est proportionnelle au pas de temps. Le choix de ce dernier doit a priori peu influencer le résultat. Cette probabilité est aussi normée à la population de l'état courant.

Le saut de surface dépend d'un nombre aléatoire  $\rho$  compris entre 0 et 1. Si  $\rho < g_{1j}$ , le système transite alors sur l'état 1, si  $g_{1j} < \rho < g_{2j} + g_{1j}$ , il passe sur l'état 2, et ainsi de suite.

### 5.4.5 Correction des impulsions ioniques

Lors d'un saut de surface, l'énergie électronique du système, et donc son énergie potentielle, change brusquement. Pour assurer la conservation de l'énergie totale du système, nous devons transférer cette différence d'énergie potentielle vers l'énergie cinétique des ions. Pour cela, nous écrivons que l'énergie totale du système dans l'état  $l$  est égale à l'énergie totale dans l'état  $j$  :

$$\mathcal{E}_l + T_l = \mathcal{E}_j + T_j \quad (5.51)$$

$$T_l - T_j = \mathcal{E}_j - \mathcal{E}_l \quad (5.52)$$

Nous développons les termes d'énergie cinétique, en notant  $\mathbf{p}_a$  l'impulsion de l'atome  $a$  avant le saut, et  $\mathbf{p}'_a$  après le saut :

$$\sum_a \frac{\mathbf{p}'_a{}^2}{2M_a} - \sum_a \frac{\mathbf{p}_a{}^2}{2M_a} = \mathcal{E}_j - \mathcal{E}_l \quad (5.53)$$

Nous constatons qu'il faut corriger les impulsions des ions  $a$  pour conserver l'énergie totale. Nous avons choisi de prendre une correction proportionnelle au vecteur de couplage non-adiabatique  $\mathbf{d}_{jl}^a$  entre les états  $j$  et  $l$ , engendré par l'ion  $a$ . Ce critère a été discuté par plusieurs auteurs [24], et semble justifié, puisqu'un ion qui ne couple pas les deux états ne doit pas être sensible directement au saut de surface. Nous définissons ainsi l'impulsion  $\mathbf{p}'_a$  de l'ion  $a$  après le saut :

$$\mathbf{p}'_a = \mathbf{p}_a + \beta \mathbf{q}_a \quad (5.54)$$

avec :

$$\mathbf{q}_a = \mathbf{d}_{jl}^a - \frac{1}{N} \sum_b \mathbf{d}_{jl}^b \quad (5.55)$$

Le vecteur correctif  $\beta \mathbf{q}_a$  est bien proportionnel au vecteur de couplage non-adiabatique. Le second terme de l'équation 5.55, avec  $N$  le nombre total d'ions du système, permet d'assurer que l'impulsion globale du système reste constante. Si avant le saut le système est dans le centre de masse, la correction est équivalente à replacer le système dans le centre de masse après le saut.

Nous avons toujours un paramètre inconnu  $\beta$  qu'il nous faut déterminer. Pour cela nous développons l'équation 5.53 avec la définition 5.54 :

$$\sum_a \frac{\mathbf{p}_a{}^2}{2M_a} + \beta \sum_a \frac{\mathbf{p}_a \mathbf{q}_a}{2M_a} + \beta^2 \sum_a \frac{\mathbf{q}_a{}^2}{2M_a} - \sum_a \frac{\mathbf{p}_a{}^2}{2M_a} = \mathcal{E}_j - \mathcal{E}_l \quad (5.56)$$

Nous obtenons l'équation du second degré en  $\beta$  suivante :

$$\sum_a \frac{\mathbf{q}_a^2}{2M_a} \beta^2 + \sum_a \frac{\mathbf{p}_a \mathbf{q}_a}{2M_a} \beta + (\mathcal{E}_l - \mathcal{E}_j) = 0 \quad (5.57)$$

En posant,

$$s = \frac{\sum_a \frac{\mathbf{p}_a \mathbf{q}_a}{2M_a}}{\sum_a \frac{\mathbf{q}_a^2}{M_a}} \quad \text{et} \quad t = \frac{2(\mathcal{E}_l - \mathcal{E}_j)}{s^2 \sum_a \frac{\mathbf{q}_a^2}{2M_a}} \quad (5.58)$$

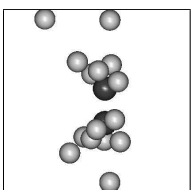
la solution de l'équation 5.57 s'écrit :

$$\beta_{\pm} = -s \left( 1 \pm \sqrt{\frac{1 - 2(\mathcal{E}_l - \mathcal{E}_j)}{\sum_a \frac{\mathbf{q}_a^2}{2M_a}}} \right) = -s (1 \pm \sqrt{1 - t}) \quad (5.59)$$

L'équation possède deux solutions,  $\beta_+$  et  $\beta_-$ , mais seule l'une d'elles est physiquement correcte. En effet, lorsque la différence d'énergie entre les états  $j$  et  $l$  tend vers zéro en même temps que  $t$ , la correction aux vitesses devient nulle. Le paramètre  $\beta$  doit aussi s'annuler. Nous ne retenons donc que la solution  $\beta_-$  et la correction aux vitesses devient alors :

$$\mathbf{p}'_a = \mathbf{p}_a - s (1 - \sqrt{1 - t}) \left( \mathbf{d}_{jl}^a - \frac{1}{N} \sum_b \mathbf{d}_{jl}^b \right) \quad (5.60)$$

Nous constatons que lorsque  $t > 1$ , l'équation devient indéfinie. Ceci signifie que le système ne dispose de l'énergie cinétique nécessaire, pour compenser une transition électronique vers un niveau d'énergie supérieur. Quand le système passe sur un niveau inférieur, cette équation est parfaitement définie.



## 5.5 Résumé des étapes de la simulation

Nous présentons ici les étapes successives de nos simulations, telles qu'elles sont implémentées dans nos programmes.

### 0. Initialisation

- Paramètres d'entrée :  $\{\mathbf{R}_0, \mathbf{V}_0\}$
- Écriture et diagonalisation de l'hamiltonien électronique
- Le système est placé dans l'état courant  $j$  choisi  $\{\mathcal{E}_j, |\varphi_j\rangle\}$

### 1. Propagation

- Calcul des forces ioniques dans l'état  $j$
- Propagation des ions avec l'algorithme de Beeman
- Obtention d'un jeu de position et de vitesses :  $\{\mathbf{R}, \mathbf{V}\}$

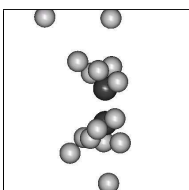
### 2. Calcul de la structure électronique

- Écriture et diagonalisation de l'hamiltonien électronique
- Obtention des valeurs et vecteurs propres :  $\{\mathcal{E}_i, |\varphi_i\rangle\}$ 
  - Orientation des orbitales suivies par continuité
- Application de la perturbation dans les sous-espaces dégénérés
- Obtention des valeurs et vecteurs propres :  $\{\mathcal{E}_m, |\varphi_m\rangle\}$

### 3. Traitement non-adiabatique

- Calcul des populations électroniques
- Calcul des couplages non-adiabatiques
- Détermination du nouvel état  $j'$  avec l'algorithme de saut de surface :
  - Cas n°1 : si  $j' = j$ , le système reste dans l'état  $j$   $\{\mathcal{E}_j, |\varphi_j\rangle\}$
  - Cas n°2 : si  $j' = k$ , le système passe dans l'état  $k$   $\{\mathcal{E}_k, |\varphi_k\rangle\}$
 et les vitesses des ions sont corrigées
  - Retour à l'étape 1, avec  $j=j'$ .

Il est important de garder en mémoire le fait que l'algorithme de Tully est une solution algorithmique à un problème de physique. Il est donc intéressant d'en mesurer les limites en comparant les résultats à des calculs plus précis et des expériences.



# Chapitre 6

## Structures d'équilibre de $M_2^+Ne_n$

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Méthode de relaxation</b>	<b>79</b>
6.1.1	Technique de quenching	80
6.1.2	Tests des différentes géométries	80
6.1.3	Recuit numérique	81
6.1.4	Énergie de point zéro	82
<b>6.2</b>	<b>Structures des systèmes <math>Li_2^+Ne_n</math></b>	<b>84</b>
<b>6.3</b>	<b>Structures des systèmes <math>Na_2^+Ne_n</math></b>	<b>89</b>
<b>6.4</b>	<b>Structures des systèmes <math>K_2^+Ne_n</math></b>	<b>94</b>
<b>6.5</b>	<b>Analyse globale en fonction des alcalins</b>	<b>100</b>

---

Nous allons maintenant étudier les propriétés statiques des dimères alcalins ionisés, dans leur état fondamental, et environnés d'atomes de néon. Dans un premier temps, nous allons décrire la manière dont nous avons trouvé les géométries d'équilibre de ces systèmes à 0 K, jusqu'à obtenir la première couche de solvatation de la molécule alcaline. Nous présenterons ensuite différentes propriétés de ces systèmes en fonction du nombre d'atome de néon, telles que la longueur de liaison de la molécule alcaline, l'énergie de liaison des atomes de néon ou encore la position des premiers états électroniques excités. Enfin, nous ferons une étude comparative des différents alcalins entre eux.

Les bases atomique de gaussiennes cartésiennes que nous avons utilisées pour effectuer ces relaxations sont reportées en annexe F.

### 6.1 Méthode de relaxation

Nous souhaitons trouver la géométrie d'équilibre des systèmes  $M_2^+Ne_n$ , comportant un dimère alcalin ionisé une fois entouré de  $n$  atomes de néon. Cette géométrie est celle qui minimise l'énergie potentielle. Pour ce faire, nous choisissons une géométrie de départ du système, et nous le faisons évoluer sur son état fondamental, en effectuant une dynamique amortie. Cette dynamique est basée sur le refroidissement progressif du système, jusqu'à ce que nous trouvions un minimum local sur la surface d'énergie potentielle (PES). Nous arrêtons la dynamique lorsque l'énergie cinétique passe en dessous d'un seuil, égal à  $10^{-10}$  u.a. dans ce travail, excepté pour les plus gros systèmes où ce seuil est de  $10^{-9}$  u.a..

La figure 6.1 représente une surface d'énergie potentielle, ici limitée à une seule dimension. La première trajectoire fait converger le système sur un minimum local, qui donne la géométrie d'un des isomères. La seconde trajectoire fait arriver à la géométrie de plus basse



énergie, donnant l'isomère le plus stable. Dans cet exemple, il existe une barrière d'énergie potentielle entre les deux minima. Cette barrière est trop élevée pour permettre au système de passer de l'un à l'autre, à moins d'imposer une température très importante. Ainsi, pour bien explorer toute la PES et être certain de trouver la région de plus basse énergie, il nous faut un nombre de trajectoires assez important.

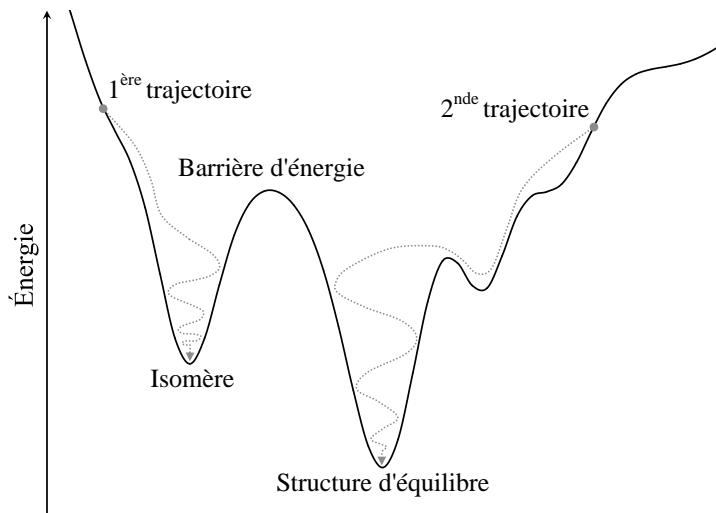


FIG. 6.1: Schéma de relaxation basée sur une dynamique amortie

### 6.1.1 Technique de quenching

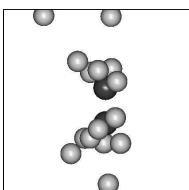
Deux principales méthodes existent pour faire évoluer le système. Il y a tout d'abord celle basée sur une procédure Monte-Carlo, où les déplacements des ions sont aléatoires et sont acceptés ou rejetés selon un algorithme de Metropolis [108]. Les déplacements sont proportionnels à la température, de sorte qu'au début de la dynamique, le système peut explorer différentes zones de la PES, séparées par des barrières d'énergie relativement élevées. Ensuite, la température est abaissée pour atteindre un minimum.

L'autre méthode se base simplement sur le calcul explicite des forces pour mouvoir les ions, en ajoutant une force de friction pour faire baisser l'énergie cinétique du système [109, 9]. L'évaluation des forces introduit un coût supplémentaire par rapport à la méthode Monte-Carlo, cependant elle est compensée par le fait que ce type de dynamique converge beaucoup plus vite, en demandant un nombre de points moins important.

Dans notre cas, nous utilisons la seconde méthode, mais au lieu d'ajouter une force de friction, nous lui préférons une méthode de quenching. Si la force exercée sur un ion  $a$  selon la direction  $\vec{e}_X$  est opposée à sa propre vitesse, c'est-à-dire que le produit scalaire  $\mathbf{F}_X^a \cdot \mathbf{V}_X^a$  est négatif, alors la vitesse de l'ion selon  $\vec{e}_X$  est remise à zéro. L'avantage de la technique du quenching est sa rapidité, cependant il faut tester davantage de géométrie initiale, car nous sommes moins à même de passer les barrières énergétiques. La figure 6.2 schématise l'évolution de l'énergie du système selon les techniques de friction et de quenching.

### 6.1.2 Tests des différentes géométries

La liaison entre alcalins est prédominante dans le système, et n'est que peu perturbée par la présence des atomes de néon, qui s'agglomèrent tout autour. Nous avons donc choisi de placer le dimère alcalin selon l'axe  $\vec{e}_Z$ , à sa distance d'équilibre. Pour les petits systèmes contenant jusqu'à 3 ou 4 atomes de néon, il est possible d'étudier de manière exhaustive



les différents isomères possibles. Non seulement la dynamique est rapide, mais en plus le nombre d'isomères est limité. Pour les plus gros systèmes, cela devient vite impossible. Nous nous appuyons alors sur des considérations d'ordre énergétique pour construire de tels systèmes.

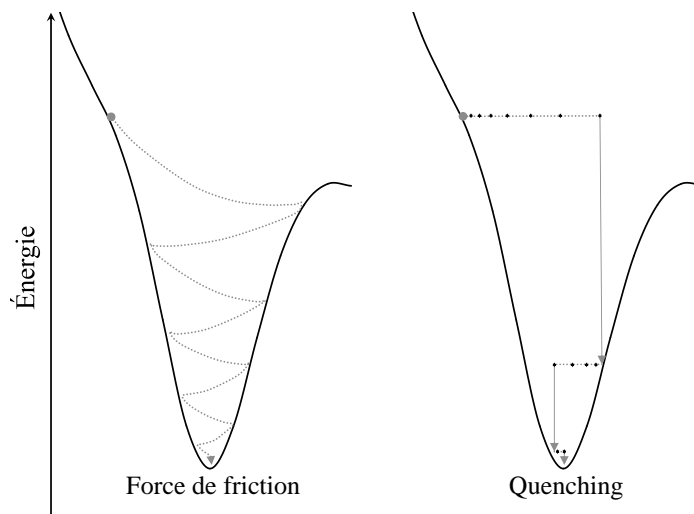


FIG. 6.2: Schémas de relaxation utilisant la friction et le quenching : Comme nous utilisons un pas de temps fini, le système peut dépasser la région du minimum pour le quenching.

Par exemple, les atomes de néon s'agrègent préférentiellement sur les extrémités de la molécule alcaline, plutôt que dans son plan médian. La densité électronique de l'état fondamental  $1^2\Sigma_g^+$  se concentre en effet entre les deux alcalins, et repousse les atomes de néon. Pour un système comportant  $n$  atomes de néon, nous prenons les isomères de taille inférieure et leur ajoutons le nombre d'atomes de néon manquants. Cette procédure se fait en tentant de maximiser le nombre de liaisons avec les alcalins et les autres atomes de néon. Si une géométrie présente une énergie trop élevée, elle est alors abandonnée, et nous ne cherchons pas à lui ajouter des atomes de néon. Enfin, nous avons prêté attention au fait que de fortes barrières d'énergie existent sur la PES, et qu'il est impossible au système de relaxer de certaines régions de la PES à d'autres. Le plan médian de la molécule alcaline présente ces caractéristiques, et il est peu probable qu'un atome de néon passe d'une extrémité à une autre de cette molécule.

Nous avons en tout testé 597 géométries initiales réparties sur les trois types de systèmes, 173 pour  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$ , 154 pour  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$  et 270 pour  $\text{K}_2^+\text{Ne}_n$ . La manière systématique de créer les isomères, et le nombre relativement important d'isomères nous rend confiant quant au fait d'avoir trouvé la géométrie la plus stable pour chaque taille de système. Les annexes G, H et I présentent les géométries d'équilibre pour chaque système. Nous ne présentons que la moitié des isomères, en ne gardant que les plus significatifs et les plus stables.

### 6.1.3 Recuit numérique

Pour s'assurer que nous ayons obtenu la configuration la plus stable pour la première couche de solvatation des différents dimères alcalins, nous avons procédé à un recuit numérique, par analogie au recuit des matériaux. Les structures d'équilibre ont été chauffées jusqu'à 45 K pour le lithium et le sodium et jusqu'à 30 K pour le potassium, puis ensuite relaxées à nouveau. Pour simuler la température, les vitesses des atomes ont été initialisées selon une distribution de Maxwell-Boltzmann, générée à partir de nombres aléatoires. La géométrie finale est restée la même, nous rendant confiant sur la qualité de nos résultats.

### 6.1.4 Énergie de point zéro

Puisque nous effectuons une dynamique classique, nous ne traitons pas explicitement les états vibrationnels et rotationnels des ions. À 0 K, il existe pourtant une différence entre le minimum classique et le premier niveau vibrationnel, séparé d'un demi quantum d'énergie vibrationnel dans le cas d'un potentiel harmonique, c'est l'énergie de point zéro. Lorsque le minimum de l'énergie potentielle entre deux ions est grand, et que sa forme est à peu près harmonique, les méthodes quantique et classique ne diffèrent que par un déplacement en énergie. C'est le cas des interactions entre l'alcalion ionisé et le reste des ions.

Par contre, dans le cas de l'interaction Ne–Ne, le potentiel a une forme fortement anharmonique. La figure 6.3 représente la courbe d'énergie potentielle de la molécule de  $\text{Ne}_2$ , ajustée sur les travaux de Aziz et Slaman [42]. Nous avons calculé le premier état vibrationnel de cette molécule, que nous reportons sur la figure en trait pointillé, et dont l'ordonnée à l'origine est l'énergie de ce niveau vibrationnel. L'énergie de dissociation est diminuée d'environ 43%, et la distance d'équilibre classique est de 5.85 u.a. contre 6.25 u.a. pour la probabilité maximale de présence dans le traitement quantique, soit un allongement de 7% de la longueur de liaison.

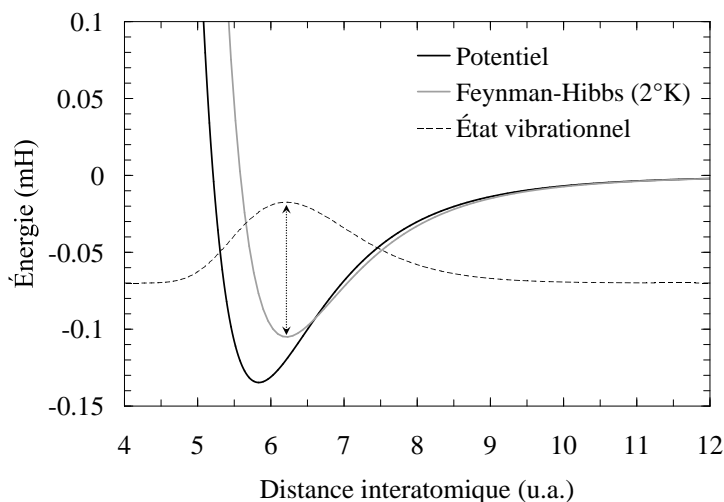


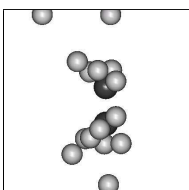
FIG. 6.3: Potentiel de  $\text{Ne}_2$  et sa correction de Feynman-Hibbs

Nous avons cherché à tenir compte de cette délocalisation en utilisant un développement semi-classique de Feynman-Hibbs du potentiel, à la manière de Calvo et al. [110], dont la formule est la suivante, avec  $T$  la température en kelvins,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $m$  la masse atomique du néon :

$$V(R, T) = V(R) + \frac{1}{24 m k_B T} \nabla^2 V(R) \quad (6.1)$$

Ce potentiel est reporté sur la figure 6.3. Il doit permettre de retrouver au mieux le comportement quantique en restant dans la limite classique. Cette correction est divergente à 0 K, à cause du terme en  $\frac{1}{T}$ , et la température de 2 K a été choisie pour reproduire la position de l'état vibrationnel où la densité présente un maximum. La correction est essentiellement répulsive à petite distance internucléaire afin de délocaliser le potentiel vers les grandes distances.

Bien que le développement de Feynman-Hibbs semble donner de bons résultats pour les agrégats de gaz rare [110], dans nos systèmes, l'interaction dominante du néon est



celle avec le cation alcalin. Cette interaction impose une pression forte aux atomes de néon environnants le cation, réduisant la longueur de la liaison néon–néon de manière significative. Or, cette diminution est environ deux fois moins grande pour le potentiel corrigé de Feynman-Hibbs que pour celui non corrigé. Cette différence provient du fait que la correction montre une partie répulsive très prononcée. La qualité de cette correction est difficile à évaluer. Pour cette raison, nous avons préféré abandonner cette correction semi-classique dans notre modèle. À titre de comparaison, pour les petits isomères du système  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$ , nous avons effectué les relaxations avec les deux types de potentiel. Les géométries trouvées restent globalement les mêmes, ainsi que les écarts en énergies entre isomères.

Cette étude montre que des effets quantiques peuvent jouer un rôle sur les géométries d'équilibre. En l'absence d'un calcul quantique exact, au-delà de l'approximation harmonique, il est difficile de conclure quant à l'importance réelle de cet effet.

## 6.2 Structures des systèmes $Li_2^+Ne_n$

Nous présentons sur les figures 6.5 et 6.6 les géométries d'équilibre des isomères les plus stables des systèmes  $Li_2^+Ne_n$ , avec  $n$  allant de 0 à 22 afin d'obtenir la première couche de solvation. Les isomères plus énergétiques se trouvent en annexe G. Pour  $n=1$ , le néon se place dans l'axe de la molécule  $Li_2^+$ . Son énergie de liaison est de  $700\text{ cm}^{-1}$ , soit 70% de la liaison  $Li^+Ne$ , ce qui constitue un équilibre entre les énergies électronique et ionique. Quant nous ajoutons un second néon, le système est plus stable s'il est placé à l'autre extrémité de  $Li_2^+$ , plutôt que du côté du premier néon. Il est donc préférable énergétiquement de favoriser la liaison  $Li^+Ne$  que la liaison  $Ne_2$ , qui n'est que de  $29\text{ cm}^{-1}$ , soit environ 4 meV.

Pour les isomères contenant jusqu'à 10 atomes de néon, le système se structure à partir de trois géométries particulièrement favorables. La première est un néon placé dans l'axe de la molécule comme le montre la structure  $Li_2^+Ne_2$ . La seconde est un triangle équilatéral placé à une extrémité de molécule, dans un plan qui lui est perpendiculaire, comme sur la structure de  $Li_2^+Ne_6$ . La troisième est une pyramide à base carrée, favorisant 4 liaisons  $Li^+Ne$ , avec un néon au sommet qui optimise 4 liaisons  $Ne_2$ , que nous pouvons observer pour  $Li_2^+Ne_{10}$ . Ainsi, lorsque  $n$  augmente à partir de  $n=0$ , les atomes de néon supplémentaires s'agglomèrent préférentiellement du même côté, jusqu'à atteindre une des géométries remarquables pour  $Li_2^+Ne_{n=1,4,8}$ . Ensuite, il est favorable de symétriser le système en ajoutant les atomes de néon à l'autre extrémité pour atteindre les structures  $Li_2^+Ne_{n=2,6,10}$ .

La figure 6.7(a) fait apparaître l'énergie de liaison moyenne d'un néon au reste du système. La formule de cette énergie de liaison est la suivante :

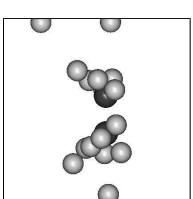
$$E_{liaison}(n) = -\frac{E_{Li_2^+Ne_n} - E_{Li_2^+}}{n} \quad (6.2)$$

Elle représente simplement l'énergie de liaison moyenne par atome de néon, mais comme l'énergie de  $Li_2^+$  domine largement, nous préférons, pour des raisons de clarté, décaler le minimum en enlevant l'énergie totale de  $Li_2^+$ . Nous remarquons trois points d'inflexion de la courbe, correspondant aux structures de  $n=2,6,10$ , qui montrent une stabilité plus forte que celles de  $n$  voisin. L'écart en énergie par rapport au premier isomère de même  $n$ , est de respectivement 16, 36 et 8.5 meV, pour  $n$  égal à 2, 6 et 10. Ces énergies sont significativement plus grande que l'énergie de liaison de  $Ne_2$ .

Du fait de la faible liaison entre les groupes d'atomes de néon placés à chaque extrémités, ils peuvent effectuer un mouvement de rotation l'un par rapport à l'autre de manière quasi-libre. Nous trouvons plusieurs isomères quasi-dégénérés, séparés d'à peine quelques  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci n'est plus le cas lorsque nous ajoutons un onzième néon.

Pour  $11 \leq n \leq 22$ , les atomes de néon supplémentaires s'agglomèrent sur la structure  $Li_2^+Ne_{10}$ , près du plan médian de la molécule, pour favoriser la liaison avec les cations. Les positions autour de ce plan sont à peu près toutes équivalentes énergétiquement, et l'arrangement est déterminé par le nombre de liaisons entre néon. Pour  $n=22$ , il y a fermeture de la couche de solvation, et nous retrouvons des formes pentagonales caractéristiques des agrégats de gaz rare. La géométrie d'équilibre présente néanmoins une symétrie  $D_{4h}$ , et non pas une symétrie d'ordre 5, car la liaison  $Li^+Ne$  est plus courte que la liaison néon-néon.

Intéressons-nous à la longueur de liaison entre les cœurs alcalins, reportée sur la figure 6.7(b) en fonction du nombre  $n$  d'atomes de néon. Nous remarquons deux phases principales. La première correspond à une élongation de la molécule jusqu'à  $n=10$ . Les atomes de néon repoussent l'électron vers le centre de la molécule alcaline, qui doit s'allonger pour compenser le déplacement de la densité vers son centre. Cet effet augmente avec  $n$ . Une seconde phase apparaît à partir de  $n=11$ , où la longueur de liaison diminue. Ce rétrécissement



correspond à l'ajout d'atomes de néon près du plan médian, qui a pour effet de rapprocher les structures de néon de chaque extrémité, et d'exercer une pression sur la densité électronique. Pour diminuer cette pression, la molécule alcaline se rétracte pour avoir une densité plus compacte, en augmentant son énergie potentielle.

La figure 6.7(c) nous renseigne sur l'énergie des trois premières transitions électroniques en fonction du nombre de néon. Nous supposons ici des transitions verticales en partant de la position d'équilibre  $R_e$  de l'état fondamental  $1^2\Sigma_g^+$ . Nous qualifions de  $\Sigma$  la transition vers l'état excité  $1^2\Sigma_u^+$  issu des orbitales  $2s$  de l'atome de lithium, et de  $\Pi$  la transition vers les états excités  $1^2\Pi_u$ , issus des orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  du lithium. Dans la molécule libre, ces deux états excités sont dégénérés, mais la présence de néon peut permettre de lever cette dégénérescence, c'est pourquoi nous les labelisons  $\Pi$  et  $\Pi'$ . Les valeurs absolues en fonction de  $n$  de ces quatre premiers états sont représentées en annexe J.

Il faut noter qu'à la distance  $R_e$ , l'état  $1^2\Pi_u$  est moins énergétique que l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . Ce dernier possède en effet une partie beaucoup plus répulsive que l'état  $1^2\Pi_u$ , ce qui fait que les deux niveaux se croisent autour de 6.0 u.a., comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.1(a) page 54. Sachant que la longueur  $R_e$  n'est que de 5.828 u.a., les transitions  $\Pi$  sont légèrement moins énergétiques que les  $\Sigma$ .

Afin de comprendre comment l'énergie des transitions augmentent avec le nombre d'atomes de néon, il faut tout d'abord regarder la forme des orbitales des différents états. Elles sont représentées sur la figure 6.4, par des courbes iso-densité, qui contiennent 98% de la densité électronique. Les trois orbitales sont à la même échelle. Les deux cœurs de lithium, en noir, sont distants de 5.828 u.a., distance d'équilibre de l'état fondamental  $1^2\Sigma_g^+$ .

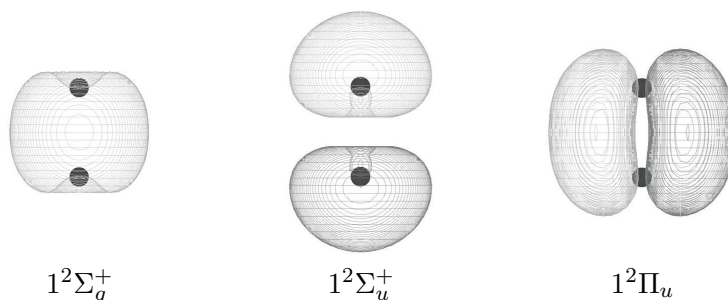


FIG. 6.4: Orbitales de la molécule  $\text{Li}_2^+$

Jusqu'à  $n=10$ , la transition  $\Sigma$  augmente très fortement avec le nombre de néon, de 3.06 à 4.55 eV. L'orbitale  $1^2\Sigma_u^+$  présente deux lobes prononcés en direction des atomes de néon. Pour éviter ces atomes, elle doit se déformer et donc augmenter son énergie. À partir de  $n=11$ , la transition montre un palier qui monte légèrement, car les atomes de néon se concentrent dans le plan médian de la molécule alcaline. L'orbitale présente une densité quasi-nulle dans cette région de l'espace, et n'est pas perturbée directement par ces atomes de néon. En revanche, ces atomes de néon attirent les structures en pyramides de chaque extrémité, qui s'approchent davantage des cations alcalins, et provoquent une légère montée dans l'énergie de la transition  $\Sigma$ .

Pour les transitions  $\Pi$ , les courbes présentent une hausse plus faible, de 2.99 à 3.40 eV. L'orbitale  $1^2\Pi_u$ , mis à part son plan nodal, possède une extension spatiale relativement comparable à l'état fondamental, ce qui explique pourquoi cette transition n'est que peu déplacée vers le bleu. Cependant, contrairement à l'état fondamental, une partie de la densité électronique de l'état  $1^2\Pi_u$  se trouve autour des extrémités de  $\text{Li}_2^+$ . Elle est alors déformée par la présence des atomes de néon, mais moins fortement que pour l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . La dégénérescence de l'état  $1^2\Pi_u$  peut être levée jusqu'à 0.1 eV selon la géométrie du système.

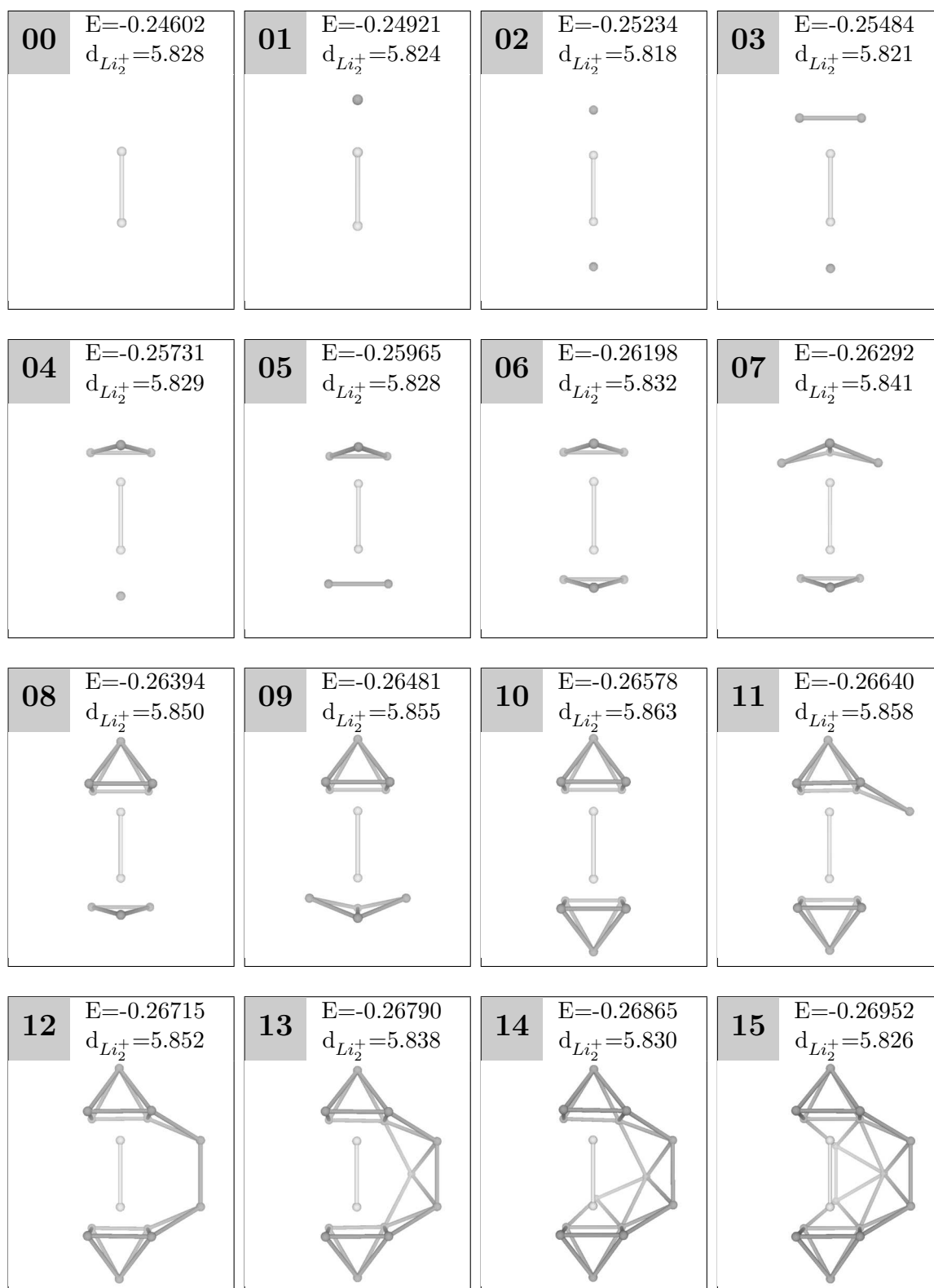
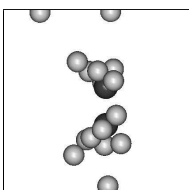
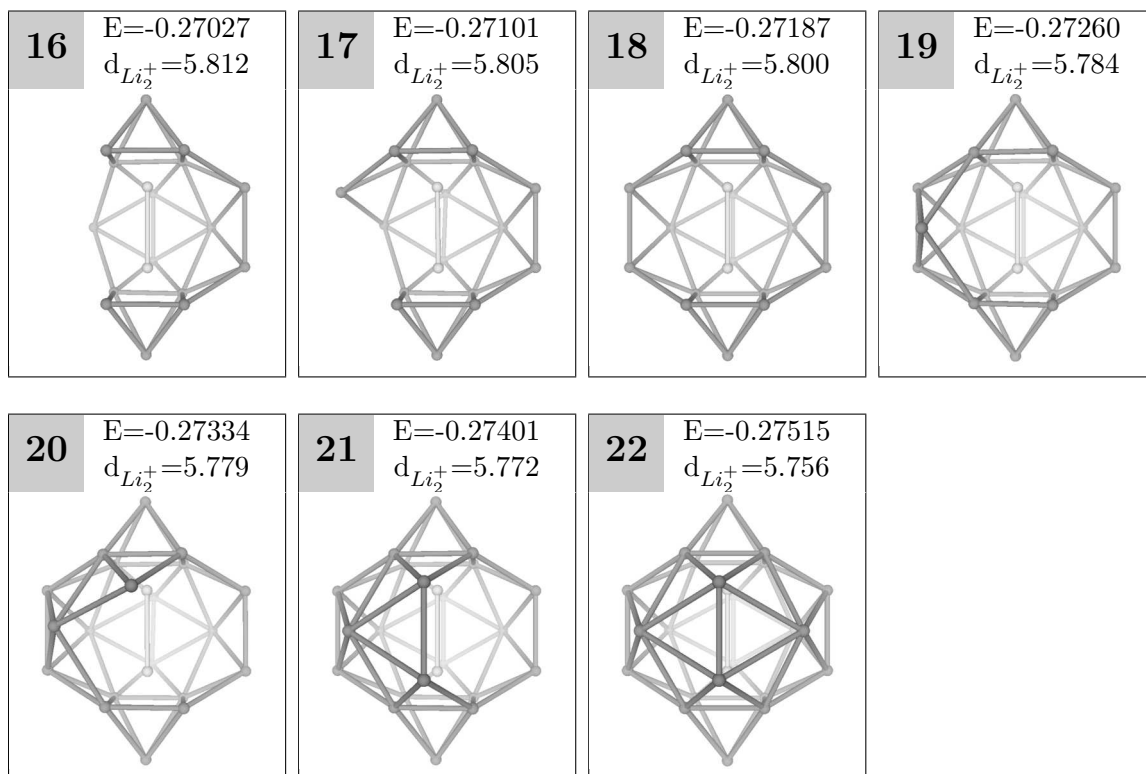
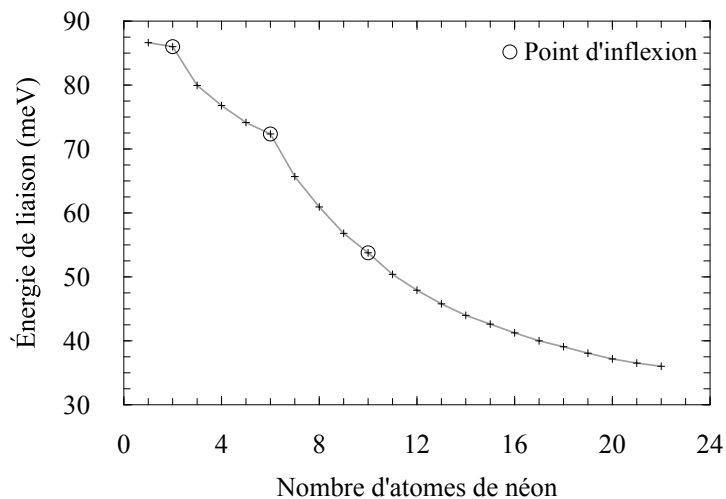


FIG. 6.5: Structures d'équilibre des systèmes  $Li_2^+ Ne_n$ . Les énergies  $E$  et les distances  $d$  sont en unités atomiques.

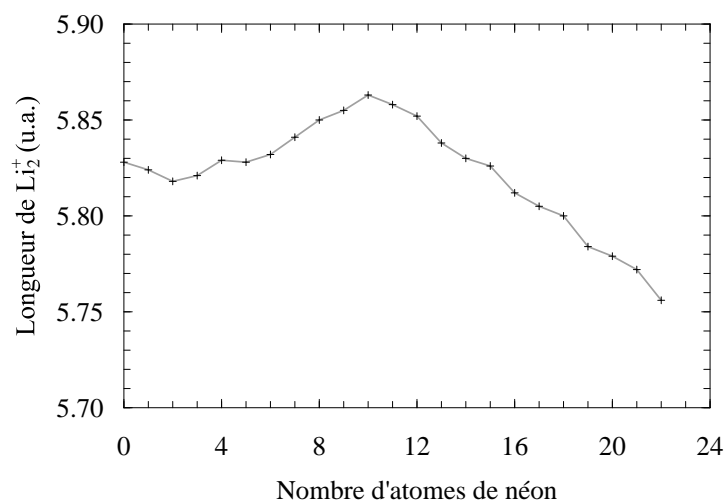


FIG. 6.6: Structures d'équilibre des systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$  (suite)

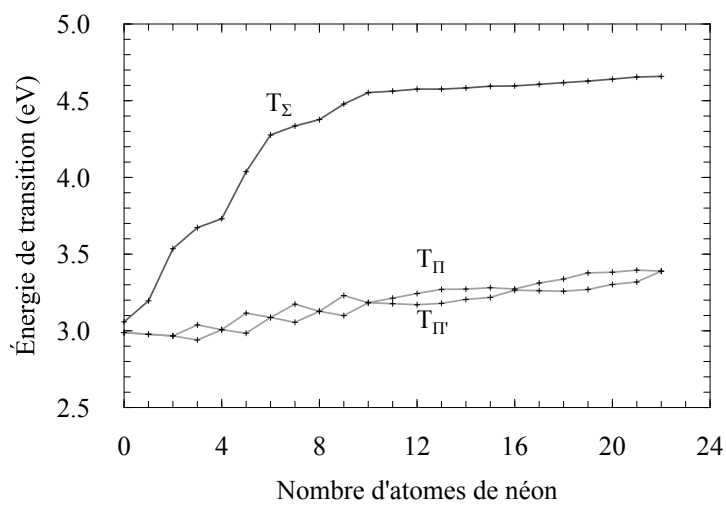
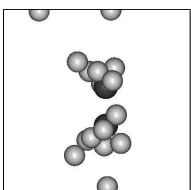




(a) Énergie de liaison moyenne d'un atome de néon



(b) Longueur de liaison du dimère alcalin

(c) Transitions  $\Sigma$  ( $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$ ) et  $\Pi$  ( $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Pi_u$ )FIG. 6.7: Propriétés des structures  $Li_2^+ Ne_n$  à l'équilibre

### 6.3 Structures des systèmes $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$

Les géométries d'équilibre du système  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$  sont présentées sur les figures 6.10 et 6.11, avec  $n$  allant de 0 à 27. Les autres isomères se trouvent en annexe H. L'énergie de liaison maximale du premier néon est de  $326 \text{ cm}^{-1}$ , soit 60% de la liaison  $\text{Na}^+\text{Ne}$ , et moitié moins que pour le lithium. Les systèmes  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$  présentent une certaine similitude avec les systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$  dans la manière de s'organiser.

Jusqu'à 12 atomes de néon, ces derniers s'agglomèrent aux extrémités de la molécule alcaline. Nous retrouvons deux géométries remarquables. La première est composée d'un triangle équilatéral située à une extrémité, comme nous voyons de chaque côté de la structure  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_6$ . La seconde est un pentagone régulier située aussi à une extrémité, dans un plan perpendiculaire à  $\text{Na}_2^+$ , surmonté d'un sixième néon qui optimise 5 liaisons néon-néon. Cette géométrie « 5+1 » est visible sur la structure  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_{12}$ , qui possède les mêmes caractéristiques que  $\text{Na}_2^+\text{Ar}_{12}$  [14]. Comme pour le lithium, les atomes de néon s'agglomèrent du même côté pour atteindre une géométrie remarquables pour  $n=3$  et 9, ensuite, le système se symétrise pour former les structures avec  $n=6$  et 12.

Il faut noter que la structure  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_2$  déroge à cette logique, pour laquelle nous trouvons un néon de chaque côté comme  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_2$ , au lieu d'avoir deux atomes de néon du même côté. Ce dernier isomère est le second le plus stable, et présente une différence de seulement  $0.68 \text{ meV}$ , soit  $5.5 \text{ cm}^{-1}$ , avec la géométrie de plus basse énergie. La structure d'équilibre  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_8$ , constituée de chaque côté d'un losange plié en diagonal, est plus favorable de  $5.10 \text{ meV}$  que l'isomère composé d'un triangle à une extrémité et une structure à cinq atomes de néon de l'autre.

Il apparaît donc non seulement des structures favorables en énergie, mais aussi des structures défavorables pour  $n=2$  et 5, que nous pouvons néanmoins observer à l'extrémité inférieure des structures  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_{n=5,11}$ , représentées sur la figure 6.10. Les isomères les plus proches ne sont respectivement qu'à  $2.90$  et  $0.043 \text{ meV}$  de ces géométries d'équilibre à 5 et 11 atomes de néon, ce qui est faible par rapport aux structures de  $n$  voisin.

À partir de  $n$  égal à 12, les atomes de néon supplémentaires s'appuient sur la structure  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_{12}$ , en se plaçant près du plan médian de la molécule alcaline, et en favorisant le nombre de liaisons néon-néon. Nous obtenons alors pour  $n=27$ , trois couronnes supplémentaires d'ordre 5, qui ferment la première couche de solvatation, pour atteindre la structure  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_{27}$  de symétrie  $D_{5h}$ . La première couche de solvatation de  $\text{Na}_2^+$  dans de l'argon, avec  $n=17$ , possède aussi la symétrie  $D_{5h}$  [14]. Nous retrouvons, comme pour le lithium, des motifs caractéristiques des structures icosaédriques dans les agrégats de gaz rares, notamment la géométrie remarquable « 5+1 ».

L'énergie de liaison moyenne d'un atome de néon est présentée sur la figure 6.9(a), avec une formule équivalente à l'équation 6.2. Cette énergie de liaison diminue avec le nombre de néon, car la liaison  $\text{Na}^+\text{Ne}$  est de moins en moins optimisée. Nous remarquons quatre points d'inflexion de la courbe pour  $n=3$ , 6, 9 et 12, en rapport avec les deux géométries remarquables. La différence d'énergie de ces quatre structures d'équilibre et leur premier isomère est particulièrement élevée, en comparaison des structures de  $n$  voisin. Ces différences sont les suivantes :  $4.64$ ,  $8.35$ ,  $6.36$  et  $18.0 \text{ meV}$  respectivement pour  $n=3$ , 6, 9 et 12. Si nous réalisons une expérience, nous pouvons espérer observer ces agrégats dans leur forme isomérique la plus stable.

La longueur de liaison du dimère de sodium en fonction de  $n$ , présente comme le lithium deux phases distinctes, que nous pouvons observer sur la figure 6.9(b). Jusqu'à  $n=12$ , la molécule s'étire car la présence des atomes de néon repousse la densité électronique au centre. À partir de  $n=13$ , la molécule se rétracte car les trois couronnes de néon centrales

rapprochent les structures aux extrémités. Il faut noter des abaissements plus soudains de la liaison  $Na_2^+$  pour  $n=15, 16, 18, 21, 24$  et  $27$ . Elles correspondent à l'ajout d'un néon dans la couronne médiane, qui optimise deux liaisons avec les structures des extrémités. Il tire davantage que les atomes de néon des deux autres couronnes, qui optimise les liaisons avec la structure d'une seule extrémité.

Étudions maintenant les propriétés spectrales d'absorption de la molécule  $Na_2^+$  environnée de néon. Les transitions  $\Sigma$ ,  $\Pi$  et  $\Pi'$  sont tracées sur la figure 6.9(c), avec la même définition que pour le lithium, mis à part qu'elles sont issues des orbitales  $3s$  et  $3p$  du sodium. Les valeurs absolues des états électroniques concernées sont données en annexe J en fonction de  $n$ . Pour la molécule  $Na_2^+$ , contrairement à  $Li_2^+$ , la transition  $\Sigma$  est moins énergétique que la  $\Pi$ , car le croisement entre les niveaux  $1^2\Sigma_u^+$  et  $1^2\Pi_u$  intervient à 5.0 u.a., et la longueur de liaison de l'état fondamental est de 6.8 u.a., comme le montre la figure 4.2(a) page 55. Mis à part ces conditions initiales différentes, l'évolution des énergies de transition en fonction du nombre de d'atomes de néon présentent des caractéristiques similaires à celles de  $Li_2^+Ne_n$ .

La transition  $\Sigma$  augmente fortement de 2.33 eV à 3.16 eV, lorsque nous ajoutons les 12 atomes de néon aux extrémités de la molécule, car l'orbitale  $1^2\Sigma_u^+$ , visible sur la figure 6.8 présente des lobes en direction des atomes de néon, qui l'obligent à se déformer. Ensuite, jusqu'à  $n=27$ , l'augmentation en énergie est moins forte pour atteindre 3.21 eV. Cette augmentation est en lien avec la longueur de  $Na_2^+$  qui diminue, or dans cette région de l'espace, l'état  $1^2\Sigma_u^+$  présente une partie répulsive, comme le montre la figure 4.2(a).

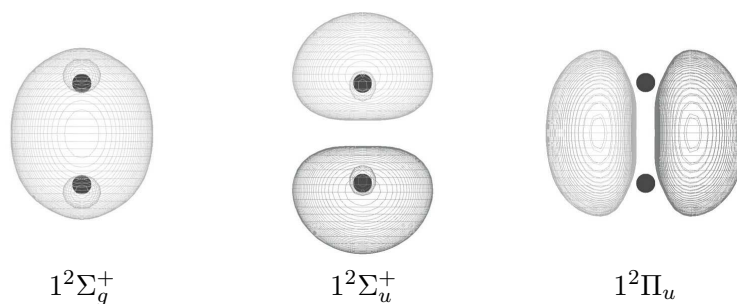
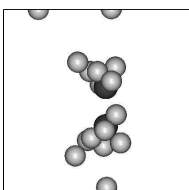
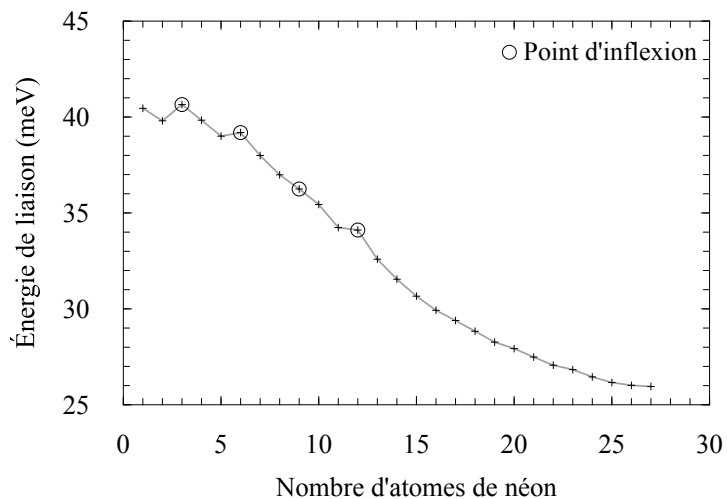


FIG. 6.8: Orbitales de la molécule  $Na_2^+$  à la distance d'équilibre du fondamental

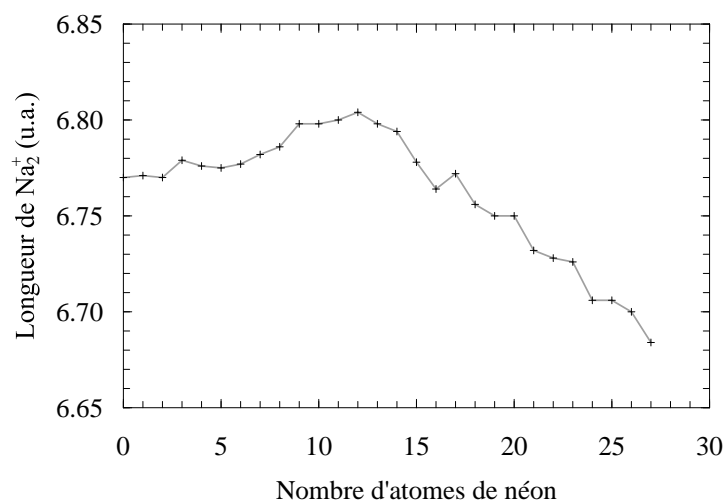
La transition  $\Pi$ , quant à elle, est moins perturbée. Elle commence par baisser très légèrement jusqu'à  $n=9$ , car la distance entre les cœurs alcalins augmente, et l'état  $1^2\Pi_u$  se rapproche de son minimum d'énergie potentielle situé à 9.0 u.a.. Pour les  $n$  plus élevés, la présence des atomes de néon supplémentaires rend cette transition plus énergétique, en même temps que la distance de  $Na_2^+$  diminue. La transition passe de 2.98 à 3.21 eV, avec un minimum 2.88 eV pour  $n=8$ . La levée de dégénérescence atteint au maximum 0.12 eV. Il est remarquable, de par la forme très sphérique de la première couche de solvatation pour  $n=27$ , que les trois transitions soient quasi-dégénérées.

Ce qui est particulièrement intéressant ici c'est que l'ordre des deux transitions s'inverse. Comme nous l'étudierons au chapitre 7 sur  $Na_2^+Ne_8$ , cette inversion de niveaux influe fortement sur les dynamiques de ces systèmes, en permettant ou non des sauts de surface.

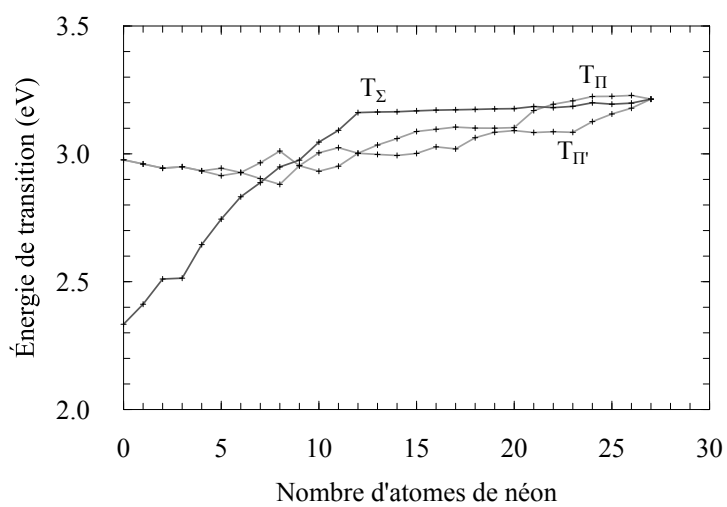




(a) Énergie de liaison moyenne d'un atome de néon



(b) Longueur de liaison du dimère alcalin

(c) Transitions  $\Sigma$  ( $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$ ) et  $\Pi$  ( $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Pi_u$ )FIG. 6.9: Propriétés des structures  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$  à l'équilibre

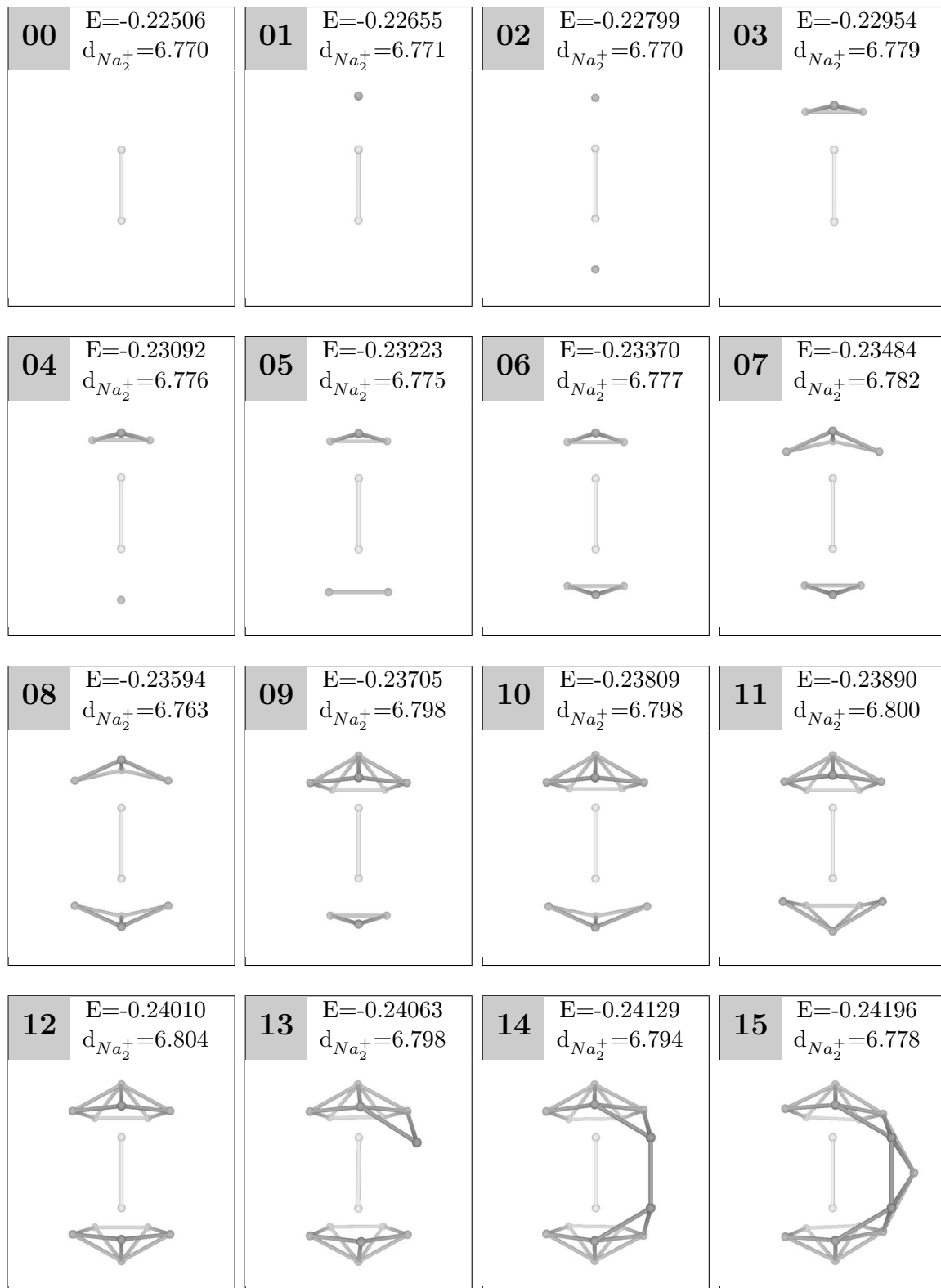
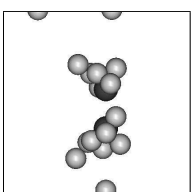
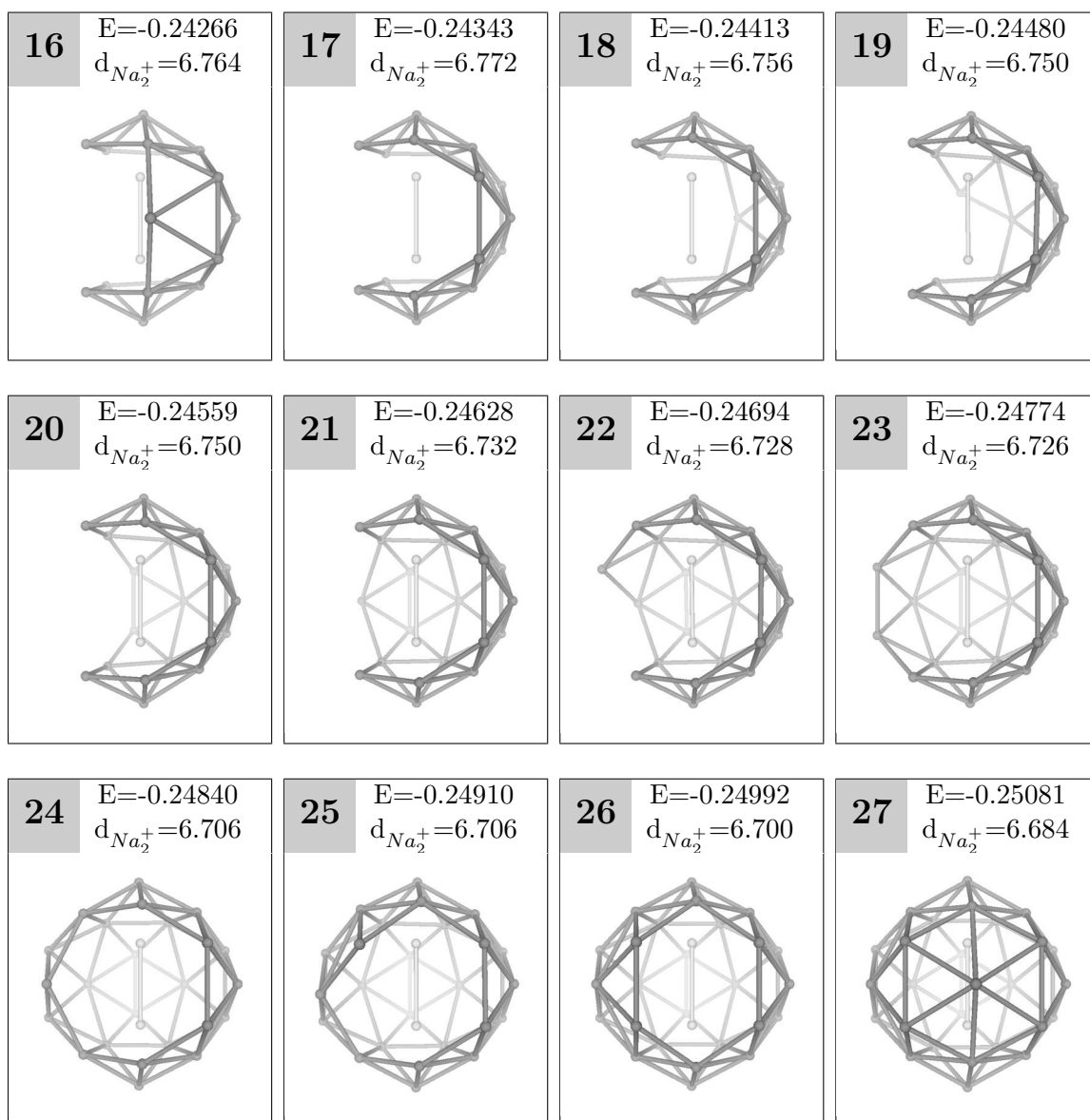


FIG. 6.10: Structures d'équilibre des systèmes  $Na_2^+ Ne_n$ . Les énergies  $E$  et les distances  $d$  sont en unités atomiques.



FIG. 6.11: Structures d'équilibre des systèmes  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$  (suite)

## 6.4 Structures des systèmes $K_2^+Ne_n$

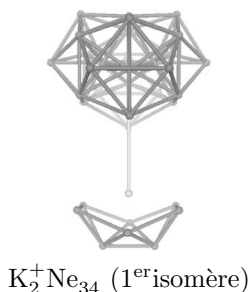
Les résultats de nos relaxations pour les systèmes  $K_2^+Ne_n$  les plus stables sont présentés sur les figures 6.13, 6.14 et 6.15, pour  $0 \leq n \leq 36$ . Les isomères plus énergétiques se trouvent en annexe I. L'énergie de liaison maximale du néon avec  $K_2^+$  est moitié moins grande que pour le sodium, et égale à  $190 \text{ cm}^{-1}$  et 58% de la liaison  $K^+Ne$ . Pour ces systèmes, nous n'avons pas atteint la première couche de solvatation, qui se situe probablement autour de la centaine d'atomes, au-delà des limites de possibilité de notre calcul.

Jusqu'à  $n=16$ , les systèmes  $K_2^+Ne_n$  présentent deux géométries remarquables. La première est une pyramide à base pentagonale placée au-dessus d'un ion  $K^+$ , visible sur la figure  $K_2^+Ne_{12}$ . C'est la structure de base caractéristiques des agrégats de néon. La seconde géométrie correspond à deux pentagones réguliers qui s'interpénètrent, et mettant deux atomes de néon en commun. Elle est équivalente à la première géométrie à laquelle nous ajoutons deux atomes de néon sur un côté du pentagone, et qui bascule par la suite. Cette géométrie se trouve sur la structure  $K_2^+Ne_{16}$ .

Comme pour les autres alcalins, les atomes de néon se placent d'un même côté pour atteindre les structures  $K_2^+Ne_{n=6,14}$ , puis le système se symétrise pour  $K_2^+Ne_{n=12,16}$ . Pour  $n=15$ , nous trouvons que la géométrie la plus stable comporte 9 atomes de néon à une extrémités, disposée en un triangle équilatéral et une large couronne d'ordre 6 en dessous. Il serait plus logique de trouver une structure remarquable à 8 atomes de néon d'un côté et de l'autre, une structure à 7 apparemment peu favorable, visible en haut de  $K_2^+Ne_{13}$ . Cette structure est très proche en énergie de la plus stable pour  $K_2^+Ne_{15}$ , à 0.60 meV.

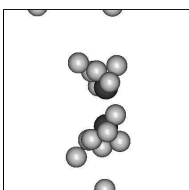
Pour  $n > 16$ , la liaison avec l'ion alcalin le plus proche descend à 20% de la liaison  $K^+Ne$ , devenant du même ordre qu'une liaison néon-néon. Les atomes de néon ne s'agglomèrent pas autour du plan médian de la molécule  $K_2^+$ , mais au-dessus des structures existantes, car cela optimise trois liaisons néon-néon au lieu de deux. Pour agrandir le système, nous cherchons principalement à maximiser le nombre de liaisons entre néon, ce qui donne lieu a des structures de type icosaédrique, en augmentant  $n$  de 17 à 26. Entre 17 et 31 atomes de néon, il est préférable de les placer du même côté. À partir de  $n=32$ , une structure pyramidale se ferme de l'autre coté, et il est préférable d'un point de vue énergétique de symétriser le système pour obtenir la structure  $K_2^+Ne_{36}$ .

Il est intéressant de comparer les structures du haut de  $n=26$ ,  $n=31$  et surtout le premier isomère de  $n=34$  représenté ci-contre, avec les travaux réalisés par Calvo et al. [110] sur les agrégats de néon. Ils trouvent des structures de même géométrie que les nôtres pour un cluster de 27 atomes de gaz rare, auquel nous aurions enlevé un atome de néon pour le remplacer par un cœur de potassium. Dans leur travaux, ils font part de la distorsion structurelle du cluster de 27 atomes, sous l'effet de la délocalisation quantique

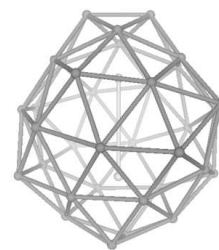


due aux degrés de liberté vibrationnels. Ils utilisent pour cela un potentiel de Lennard-Jones pour les atomes de gaz rare, corrigé dans une approximation semi-classique, pour tenir compte des états vibrationnels. Dans notre cas, l'interaction avec le cœur de potassium permet de solidifier ces structures, qui sont a priori moins soumises aux distorsions. Cependant, il serait nécessaire d'effectuer des calculs avec un potentiel de Feynman-Hibbs pour  $Ne_2$ , afin de prendre mesure des modifications structurales engendrées.

Si nous voulons obtenir une première couche de solvatation, correspondant à la géométrie la plus stable pour un  $n$  donné, il nous faut faire grossir les extrémités de la structure  $K_2^+Ne_{36}$ . Une fois suffisamment grandes, elles pourront alors se rejoindre pour enfermer complètement la molécule alcaline.



Sans pour autant aller jusqu'à de si grosses structures, nous avons tout de même trouvé une structure stable à plus de 30 °K, et qui forme une couche de solvation de 34 atomes de néon autour de  $K_2^+$ . Sa géométrie s'appuie sur la structure  $K_2^+Ne_{16}$ , que nous avons ensuite comblé pour obtenir la figure ci-contre. Elle ne présente pas de symétrie exacte, mais se rapproche principalement d'une symétrie  $D_{2d}$ . Son énergie est de 37.2 meV au-dessus de la géométrie la plus stable.



$K_2^+Ne_{34}$  (2<sup>e</sup> isomère)

Regardons l'énergie de liaison moyenne des atomes de néon sur la figure 6.16(a). Nous constatons qu'elle commence par augmenter, en rapport avec le nombre de liaisons néon-néon, pour atteindre un maximum pour  $n=6$ , et ensuite redescendre. La courbe présente 4 points d'inflexion pour  $n=6, 12, 14$  et  $16$ , en rapport avec les géométries particulièrement favorables. Les quatre autres inflexions pour  $n=22, 26, 30$  et  $36$  reflètent la fermeture d'un pyramide à base pentagonale, une des structures d'équilibre des atomes de gaz rare.

La distance entre les deux cœurs de potassium, figure 6.16(b), montre un phase d'élongation jusqu'à  $n=16$ , c'est-à-dire tant que les atomes de néon s'agglomèrent autour cations alcalins. À partir de  $n$  égal à 17, la distance est stabilisée, et les atomes de néon supplémentaires ne perturbe plus la liaison chimique. Il faut noter que pour  $n=30$  et  $n=31$ , il y a un léger décalage, du fait qu'il est préférable énergétiquement que les atomes de néon s'agrègent du même côté. Le 30<sup>e</sup> néon se place en premier voisin du potassium, légèrement en dessous de la structure de néon existente. À partir du 32<sup>e</sup>, le système se symétrise à nouveau et ce décalage disparaît.

La figure 6.16(c) donne l'énergie de transition vers les trois premiers états excités en fonction de  $n$ , dont les valeurs absolues sont données en annexe J. Dans la molécule  $K_2^+$ , la transition  $\Sigma$  se situe en dessous de la  $\Pi$ . Le croisement de niveaux entre les états  $1^2\Sigma_u^+$  et  $1^2\Pi_u$  intervient en effet à une distance plus petite que la longueur d'équilibre de la molécule libre, comme le montre la figure 4.3(a) page 56. Lorsque nous ajoutons les atomes de néon aux extrémités, comme pour le lithium et le sodium, la transition  $\Sigma$  augmente fortement, de 1.75 eV pour  $n=0$ , à 2.41 eV pour  $n=16$ . L'orbitale de l'état  $1^2\Sigma_u^+$  pointe vers les atomes de néon, comme nous pouvons le voir sur la figure 6.12, et doit se déformer pour les éviter, en augmentant son énergie. À partir de  $n=17$ , cette transition présente un palier, car les atomes de néon supplémentaires sont déjà loins des alcalins.

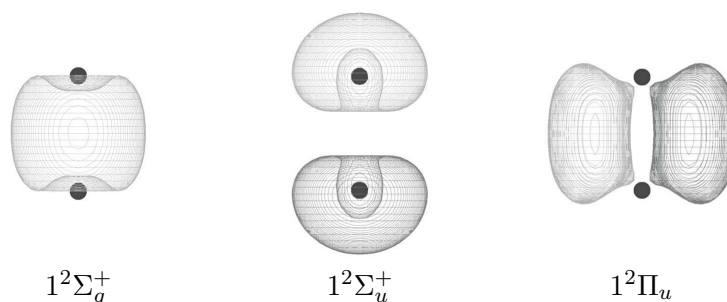


FIG. 6.12: Orbitales de la molécule  $K_2^+$

En ce qui concerne les transitions  $\Pi$  et  $\Pi'$ , jusqu'à  $n=16$ , elles ne sont pas perturbées, et même un peu moins énergétiques. En effet, la distance de la molécule  $K_2^+$  augmente légèrement, et l'état  $1^2\Pi_u$  se rapproche de son minimum d'énergie potentielle. Enfin, à partir de  $n=16$ , les deux transitions se séparent de 0.1 eV, à cause du passage d'une symétrie  $C_{5v}$  pour  $n=12$  à une symétrie  $C_{2v}$  pour  $n=16$ . Comme pour le sodium, les transitions  $\Sigma$  et  $\Pi$  se croisent, ici pour  $n=9$ , ce qui aura un effet déterminant sur les scénarii des dynamiques.



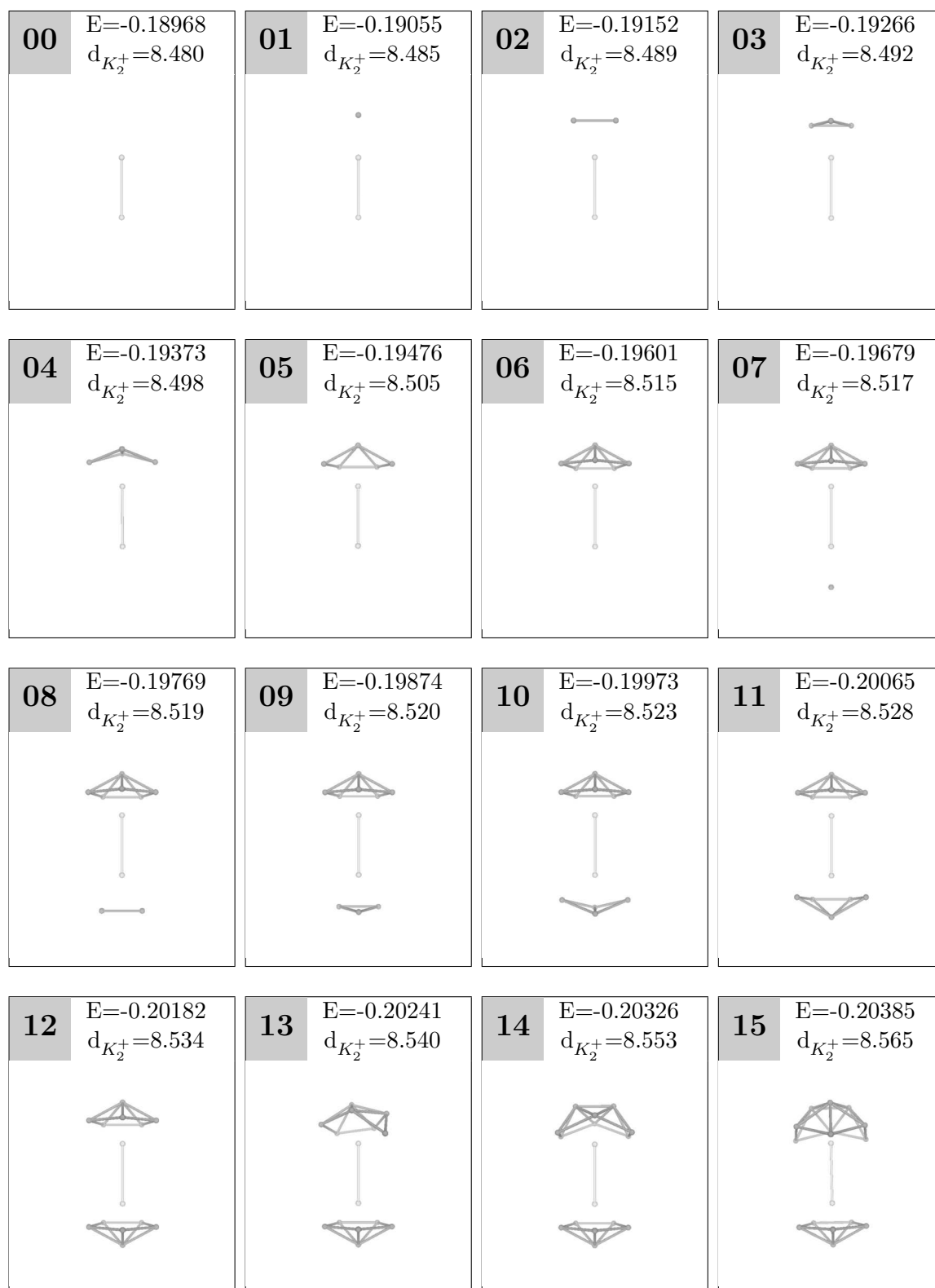
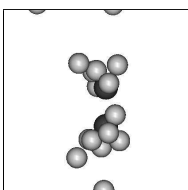
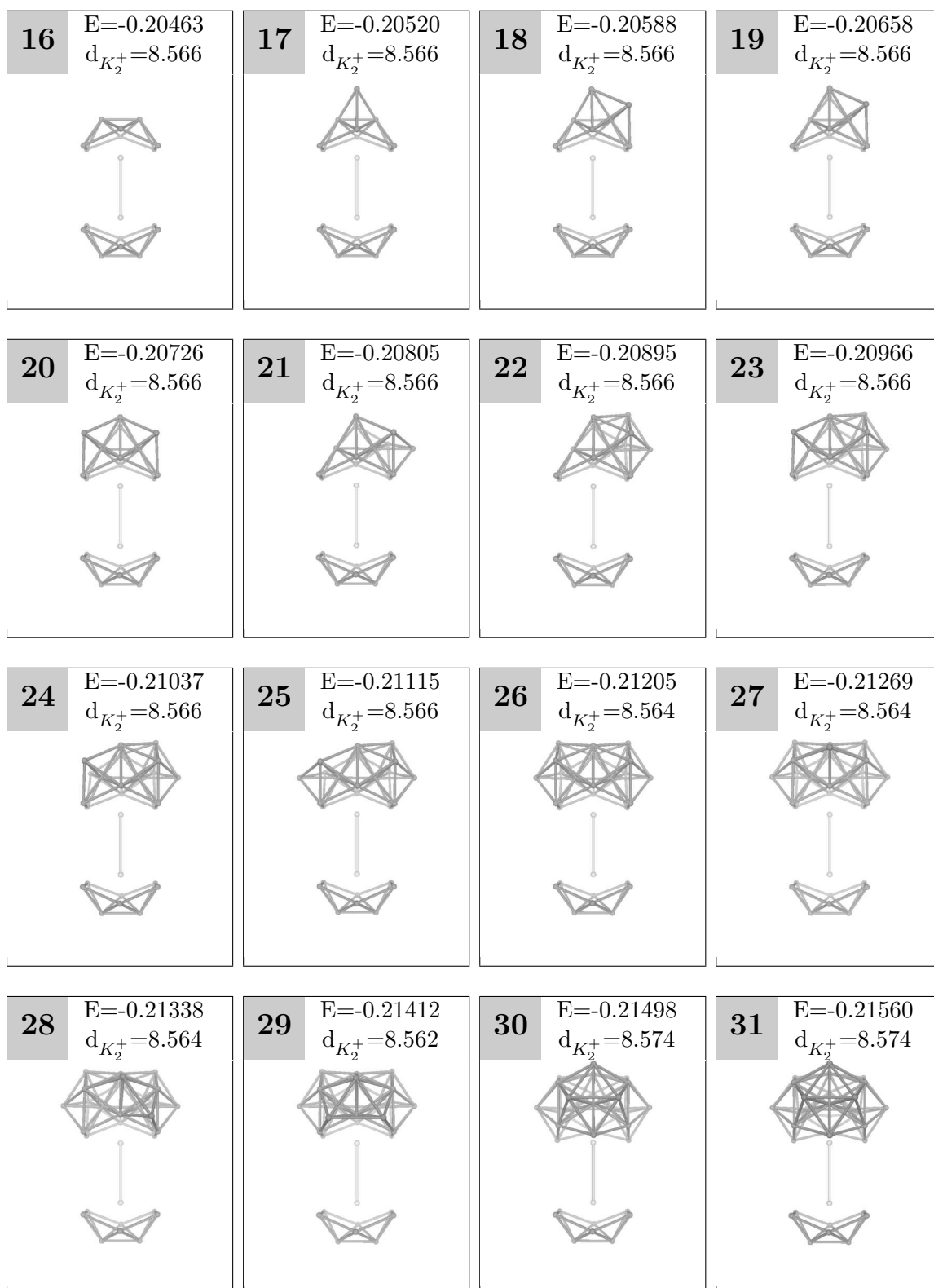
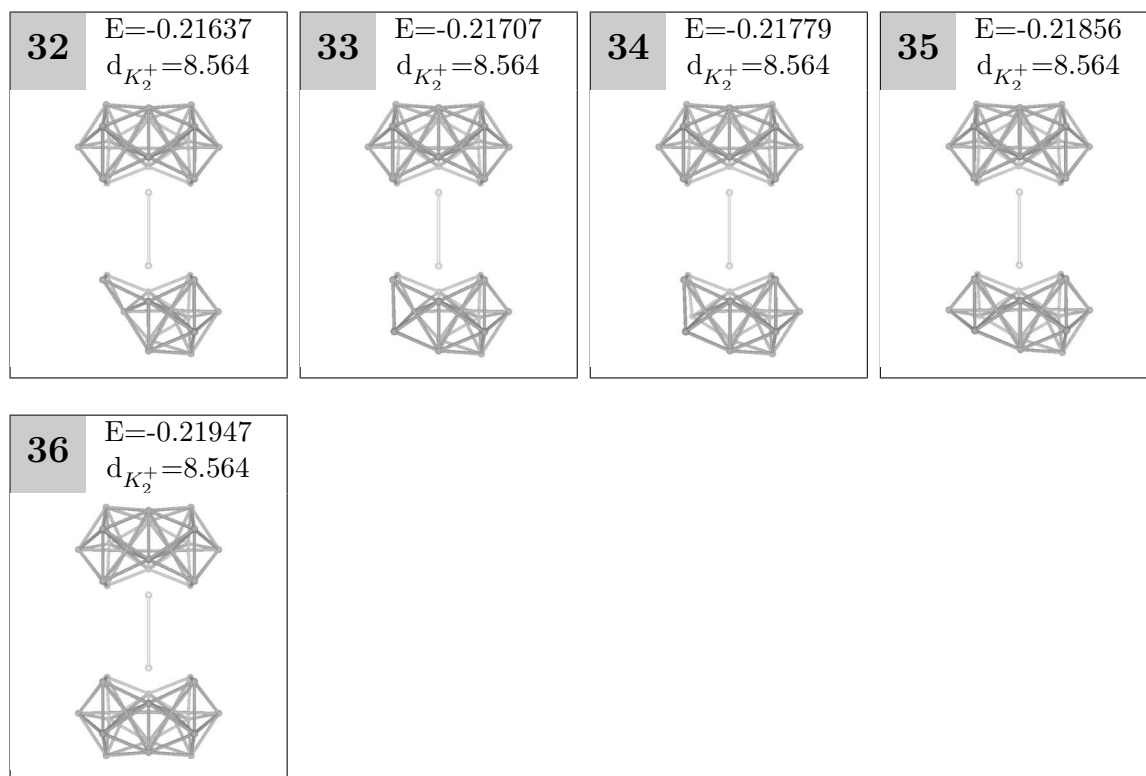
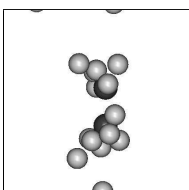
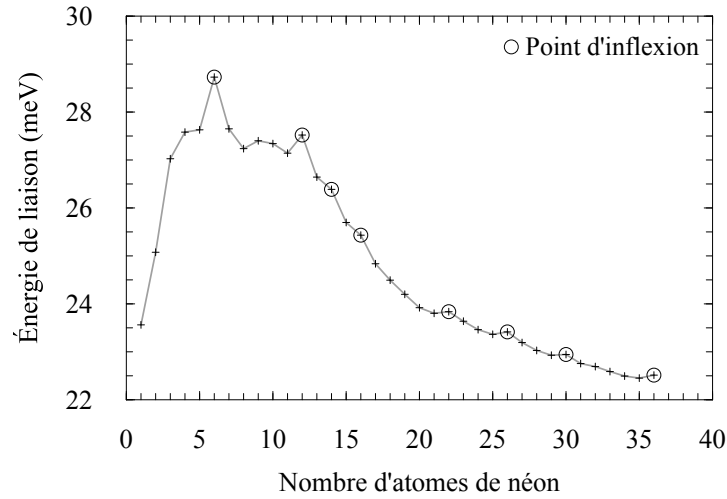


FIG. 6.13: Structures d'équilibre des systèmes  $K_2^+Ne_n$ . Les énergies  $E$  et les distances  $d$  sont en unités atomiques.

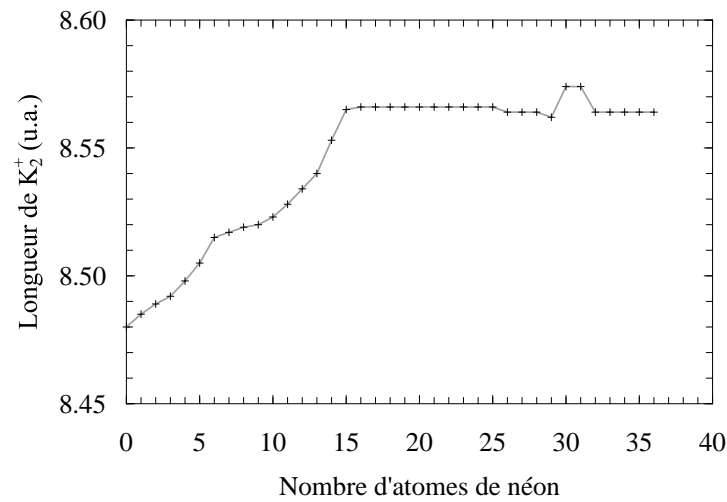


FIG. 6.14: Structures d'équilibre des systèmes  $K_2^+Ne_n$  (suite)

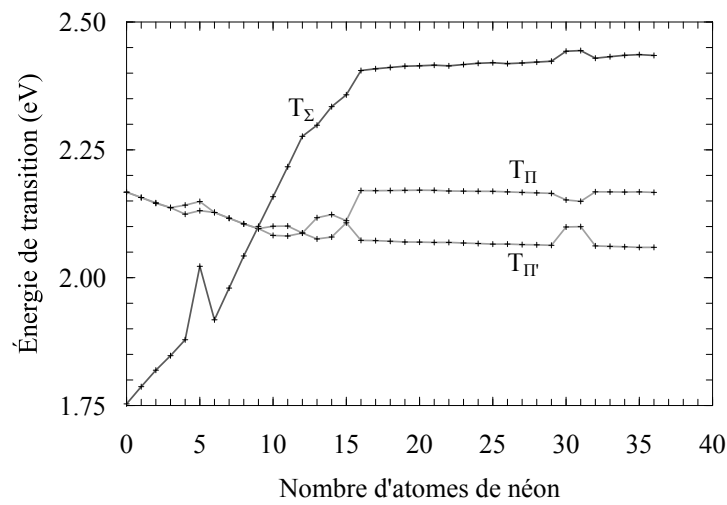
FIG. 6.15: Structures d'équilibre des systèmes  $K_2^+Ne_n$  (suite)



(a) Énergie de liaison moyenne d'un atome de néon



(b) Longueur de liaison du dimère alcalin

(c) Transitions  $\Sigma$  ( $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$ ) et  $\Pi$  ( $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Pi_u$ )FIG. 6.16: Propriétés des structures  $K_2^+Ne_n$  à l'équilibre

## 6.5 Analyse globale en fonction des alcalins

La géométrie d'équilibre des structures  $M_2^+Ne_n$  dépend fortement de deux critères. Le premier est la forme de l'orbitale de l'état fondamental de la molécule alcaline. Nous avons pour cela représenté sur la figure 6.17, les trois molécules  $M_2^+$  à leur position d'équilibre, toutes à la même échelle. Nous leur avons ajouté les orbitales de l'état  $1^2\Sigma_g^+$ , représentées par des courbes iso-densité contenant 99% de la densité électronique. Enfin, pour se débarrasser de l'effet de perspective, nous avons projeté la position des atomes de néon en coordonnées cylindriques  $(z, \rho, \varphi)$ , sur un plan débarassé de l'angle azimutal  $\varphi$ .

Ainsi, nous trouvons 4, 4 et 3 positions isovalentes, numérotées sur la figure 6.17, respectivement pour les structures  $Li_2^+Ne_{22}$ ,  $Na_2^+Ne_{27}$  et  $K_2^+Ne_{16}$ . Nous avons choisi de représenter les atomes de néon de la taille de leur rayon atomique, égal à 1.34 u.a..

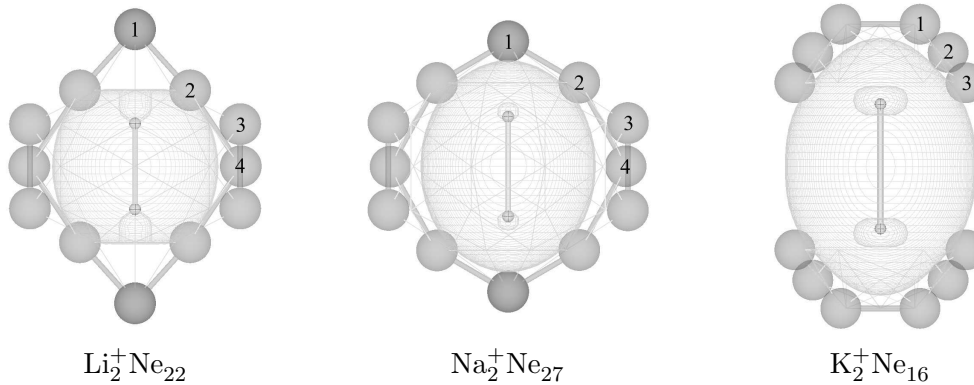
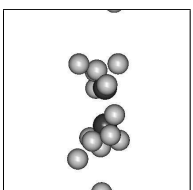


FIG. 6.17: Orbitales des molécules  $M_2^+$  libres et positionnements des atomes de néon

Ces orbitales passent d'une forme oblate pour le lithium à une forme prolate pour le potassium. Il est remarquable de voir comment les différents atomes de néon épousent la forme de ces orbitales. De part leur répulsion avec l'électron de valence, les atomes de néon ne peuvent pénétrer cette surface, ce qui leur impose une coordonnée  $\rho_{min}$  qui est fonction de la hauteur  $z$ .

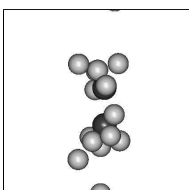
La second critère dominant est le rapport des énergies de liaison  $\gamma_M = E_{M^+Ne} / E_{Ne_2}$ . Ce rapport est respectivement égal à 34, 19 et 11 pour le lithium, le sodium, et le potassium. À cause de la présence de l'électron de valence, la liaison  $M^+Ne$  est perturbée, et les rapports effectifs maximaux  $\gamma'_M = (E_{Na_2^+Ne} - E_{Na_2^+}) / E_{Ne_2}$  deviennent respectivement 24, 11 et 6. Nous constatons d'ailleurs sur la figure 6.17 que les atomes de néon pénètrent davantage l'orbitale de l'électron de valence dans le cas du lithium, en relation avec ce rapport  $\gamma_M$ . Nous verrons au chapitre 7, que ceci influera sur l'intensité des couplages non-adiabatiques, et donc sur la probabilité des sauts de surface.

Il est important de noter que ce rapport détermine si les atomes de néon se placent en fonction de leur géométrie propre, plutôt icosaédrique, ou en fonction de la géométrie imposée par l'alcalin. Pour le lithium, la couche de solvation est de symétrie  $D_4h$ . Elle est clairement imposée par la liaison  $Li^+Ne$ , et les liaisons néon-néon sont frustrées. Pour le sodium, l'interaction  $Na^+Ne$  est moins forte, et la couche de solvation présente une symétrie  $D_5h$ , favorable aux atomes de néon. Enfin, pour le potassium, toutes les géométries remarquables sont dérivées d'une forme icosaédrique. À partir de  $n=17$ , c'est la liaison néon-néon seule qui détermine la géométrie d'équilibre du système.



Nous pouvons comparer ces résultats avec les travaux effectués par Douady et al [14] sur  $\text{Na}_2^+\text{Ar}_n$ , pour lesquels les atomes d'argon s'agglomèrent préférentiellement à chaque extrémité de  $\text{Na}_2^+$ . La première couche de solvation possède une symétrie  $D_{5h}$ , comme  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_{27}$ . L'argon étant plus gros que le néon, une seule couronne se place autour du plan médian de  $\text{Na}_2^+$ , contre trois pour le néon, pour arriver à la structure  $\text{Na}_2^+\text{Ar}_{17}$ .

Batista et Coker, ont étudié l'iode dans l'argon pour des systèmes similaires  $\text{I}_2^-\text{Ar}_n$  [12, 111]. L'orbitale occupée de plus haute énergie de la molécule  $\text{I}_2^-$  dans son état fondamental présente une symétrie  $\Sigma_u^+$ , et donc un plan nodal qui passe au milieu de la molécule, perpendiculairement à son axe. La densité électronique de l'état fondamental de  $\text{I}_2^-$  se concentre alors sur les extrémités de la molécule, ce qui a pour effet que les atomes d'argon s'agrègent préférentiellement sur le plan médian de la molécule. Toutefois, la première couche de solvation est très semblable à celle de  $\text{Na}_2^+\text{Ar}_{17}$ , sauf que le système a un axe d'ordre 6, avec une symétrie  $D_{6h}$  pour  $\text{I}_2^-\text{Ar}_{20}$ .



# Chapitre 7

## Dynamique non-adiabatique de $M_2^+Ne_n$

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>103</b>
<b>7.2</b>	<b>Aspects techniques</b>	<b>105</b>
7.2.1	Temps des dynamiques	105
7.2.2	Conditions initiales	105
7.2.3	Analyse des fragments	106
<b>7.3</b>	<b>Dynamique des systèmes <math>Li_2^+Ne_n</math></b>	<b>107</b>
7.3.1	Molécule libre	107
7.3.2	Taux de dissociation	107
7.3.3	Effet de cage	110
7.3.4	Stabilisation des petits systèmes $Li_2^+Ne_n$ , avec $1 \leq n \leq 5$	116
7.3.5	Localisation de l'électron pour l'état $1^2\Pi_u$	119
<b>7.4</b>	<b>Dynamique du système <math>Na_2^+Ne_8</math></b>	<b>121</b>
7.4.1	Spectre d'absorption	121
7.4.2	Taux de dissociation	122
7.4.3	Analyse des fragments	126
<b>7.5</b>	<b>Analyse globale</b>	<b>129</b>

---

### 7.1 Introduction

Nous avons étudié au chapitre précédent les structures d'équilibre des systèmes  $M_2^+Ne_n$ . Nous allons maintenant aborder leurs propriétés dynamiques, après les avoir soumis à une excitation électronique. Les résultats qui nous intéressent principalement sont les observables du système en fin de dynamique, quand nous pouvons considérer celui-ci comme stabilisé du point de vue électronique. Nous souhaitons déterminer les différentes voies possibles, avec leur probabilité de réalisation respective. Seule une statistique sur un grand nombre de trajectoires pour un même système permet d'obtenir des informations quantitatives.

Notre méthode donne accès à grand nombre d'observables : les positions, les énergies potentielles et cinétiques, la fonction d'onde, la localisation de la charge selon la définition de Mulliken [112], les populations des états, les moments dipolaires ou encore les fragments issus de la dynamique. L'étude combinée de toutes ces observables permet de suivre à chaque pas de temps l'évolution des systèmes, et d'en dégager les résultats les plus pertinents.

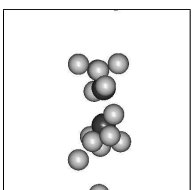


L'étude exhaustive de tous les systèmes demeure impossible à cause de son coût numérique, et nous devons limiter notre champ d'investigation. Nous restreignons le nombre d'excitations électroniques initiales, en nous concentrant sur la dynamique des états  $1^2\Sigma_u^+$  et  $1^2\Pi_u$ . Cependant, la dynamique sur des états plus énergétiques reste pleinement accessible. Les recherches que nous présenterons portent uniquement sur l'isomère le plus stable de chaque taille de système.

Nous avons choisi de nous focaliser sur l'observable la plus simple à obtenir expérimentalement, à savoir le spectre des fragments chargés. De tels fragments peuvent être mesurés par des techniques de temps de vol associées à une spectrométrie de masse [13]. Nous pouvons également imaginer des expériences de types pompe-sonde [113], plus complexes, mais permettant d'analyser plus finement des changements de bassins, des réorganisations rapides des atomes, ou encore des longueurs de liaison.

Pour les systèmes  $Li_2^+Ne_n$ , nous avons réalisé sur l'ensemble des états environ 1500 trajectoires jusqu'à la première couche de solvatation de la molécule  $Li_2^+$ , permettant d'obtenir le taux de dissociation en fonction du nombre d'atomes de néon. Nous dégagerons les différents types de scénarii possibles, en montrant la coexistence de plusieurs effets distincts, comme l'effet de cage ou la localisation de la charge. En ce qui concerne les systèmes  $Na_2^+Ne_n$ , nous ne présentons que l'isomère comportant 8 atomes de néon. Celui-ci a la particularité de montrer une nette levée de dégénérescence de l'état  $1^2\Pi_u$ , de part et d'autre de l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . Ainsi, pour une même géométrie, nous observerons l'influence de la position relative des états électroniques initiaux. Enfin, nous tenterons d'effectuer une analyse qualitative globale des systèmes, en fonction du type d'alcalin.

Mais avant cela, nous allons passer en revue quelques aspects techniques des dynamiques, comme le pas de temps, le coût numérique, la génération des conditions initiales et l'analyse des fragments.



## 7.2 Aspects techniques

### 7.2.1 Temps des dynamiques

Il y a trois temps différents qui gouvernent nos dynamiques : le pas de temps entre chaque point de la trajectoire, le temps total physique de la dynamique et le coût des calculs numériques.

Le pas de temps choisi pour l'évolution des positions ioniques résulte d'un compromis entre le temps de calcul et la précision des trajectoires. Sa valeur est de 25 u.a. pour les systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$ , de 30 u.a. pour  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$  et  $\text{K}_2^+\text{Ne}_n$ , soit entre 0.6 et 0.8 femtoseconde. Cette valeur relativement faible permet d'assurer la conservation de l'énergie totale, avec une amplitude de fluctuation inférieure à  $10^{-6}$  u.a. sur la durée totale de la dynamique. Les écarts maximaux en énergie se produisent généralement lors des sauts de surfaces.

Nous effectuons les dynamiques sur environ 10000 pas de temps, pour une durée totale moyenne de 5 picosecondes. Les processus complexes qui participent à la dissociation évitée ou non de la molécule alcaline sont rapides, et durent en général moins d'une picoseconde. Par contre, l'évaporation des atomes de néon dans les fragments issus de la dynamique et le temps de vie d'un état excité nécessitent des temps de dynamique très longs, inaccessibles à la simulation. Pour des questions de coût numérique, nous limitons à 5 picosecondes la durée des dynamiques. Nous nous aidons cependant d'un algorithme prédictif sur le devenir de ces fragments, que nous présenterons plus tard dans cette section. Afin de gagner du temps de calcul, nous arrêtons les dynamiques lorsque la distance entre les deux alcalins est supérieure à 75 u.a., et que la recombinaison de la molécule n'est plus possible.

Concernant le coût numérique de nos simulation, il est évidemment dépendant du nombre d'atomes de néon. La dynamique dure environ une heure pour un système ne comportant qu'un atome de néon à une semaine pour la couche de solvatation complète. Ces temps sont relativement élevés pour un système à un électron. En effet, les potentiels semi-locaux et surtout le potentiel de polarisation, ainsi que leur dérivées respectives, demandent de nombreuses opérations numériques. La taille de la base est globalement proportionnelle au nombre  $N$  d'atomes, et donc les éléments de matrice croissent en  $N^2$ . Il faut également calculer le potentiel créé par chaque atome, ce qui augmente encore d'un facteur  $N$ . Le coût numérique global est donc proportionnel à  $N^3$ , avec un facteur d'échelle initial relativement élevé.

Cependant, notre programme ne demande pas une mémoire vive excessive, notamment grâce au propagateur de Beeman, qui n'a besoin de stocker les forces que sur deux pas de temps, et les vitesses sur un seul. La mémoire vive demeure toujours inférieure à 150 Mo, ce qui convient très bien aux processeurs quadri-cœurs que nous utilisons, en permettant de lancer quatre dynamiques simultanées.

### 7.2.2 Conditions initiales

Nous choisissons d'effectuer les dynamiques à 15 K. Cette température permet d'échantillonner les conditions initiales. Au-delà de 15 K, les systèmes  $\text{K}_2^+\text{Ne}_n$  sont susceptibles d'évaporer des atomes de néon dans l'état fondamental. Nous pouvons espérer que cette température est accessible pour les expérimentateurs. L'expérience de Fajardo et al. [96] sur des atomes de lithium piégés dans une matrice de néon a été réalisée à 5 K. Les systèmes contenant un nombre restreint d'atomes de gaz rare sont généralement produits à une température plus élevée. Vorsa et al. [13] ont obtenu expérimentalement des molécules  $\text{I}_2^-$  entourée d'argon, dont la température moyenne estimée était de 40 K.

Pour produire les conditions initiales de nos simulations, nous partons des structures  $M_2^+Ne_n$  relaxées à 0 K dans l'état fondamental, présentées au chapitre précédent. La température est imposée au système en initialisant les vitesses des noyaux selon une distribution de Maxwell-Boltzman, à partir de nombres aléatoires. Nous laissons évoluer le système dans l'état fondamental pendant 0.5 picoseconde, pour qu'il explore la surface d'énergie potentielle autour de son minimum. Puis nous le plaçons brusquement dans un état excité en effectuant une transition de type Franck-Condon. La dynamique peut alors commencer.

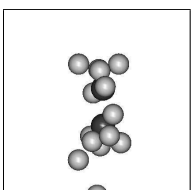
### 7.2.3 Analyse des fragments

En fin de dynamique, il est important de savoir quels atomes sont liés ensemble, sont dissociés ou évaporés. Diverses observables nous renseignent sur les fragments résiduels de la dynamique, telles que les distances, les charges ou la forme de l'énergie potentielle. Cependant, il est parfois nécessaire d'avoir recours à des observables supplémentaires pour s'assurer de la justesse des résultats, et gagner du temps dans l'analyse. Pour cela nous utilisons un algorithme de nucléation. Celui-ci nous donne une indication si un ion  $a$  est lié à un ensemble  $E$  du système, en reconstituant atome par atome les différents fragments.

Pour savoir si un ion  $a$  est lié à un ensemble  $E$ , nous calculons la somme  $\Delta^{\mathcal{E}}$  de l'énergie de liaison de l'ion avec l'ensemble et de l'énergie cinétique relative  $E_{kin}^{rel}$  de l'ion par rapport à cet ensemble. Si cette quantité  $\Delta^{\mathcal{E}}$  est positive, cela veut dire que l'ion  $a$  possède suffisamment d'énergie cinétique pour pouvoir sortir de l'attraction de l'ensemble  $E$ . Nous considérons alors que cet ion n'est pas lié à l'ensemble  $E$  et appartient à un fragment distinct. Si la quantité  $\Delta^{\mathcal{E}}$  est négative, l'ion  $a$  est considéré comme lié à l'ensemble  $E$ . Cette méthode est exacte pour savoir si deux ions isolés sont liés ensemble. Dès lors qu'il y en a trois, la répartition des degrés de liberté internes change en permanence l'équilibre entre les énergies cinétique et potentielle relatives de l'ion et de l'ensemble. L'algorithme ne peut alors donner qu'une estimation du devenir des fragments. Bien entendu, pour des systèmes aussi complexes, seule une dynamique sur des temps très longs permettrait de prédire les véritables fragments.

L'énergie de liaison est définie comme la différence d'énergie potentielle entre le système contenant l'ion et l'ensemble à leur positions respectives et le système contenant l'ion et l'ensemble avec l'ion placé à une distance infinie de l'ensemble. L'énergie cinétique relative de l'ion par rapport à l'ensemble est définie de la manière suivante, avec  $m_a$ ,  $m_E$  les masses et  $\mathbf{p}_a$ ,  $\mathbf{p}_E$  les impulsions respectives à l'ion  $a$  et l'ensemble  $E$  :

$$E_{kin}^{rel} = \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} + \frac{\mathbf{p}_E^2}{2m_E} - \frac{(\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_E)^2}{2(m_a + m_E)} \quad (7.1)$$



## 7.3 Dynamique des systèmes $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$

### 7.3.1 Molécule libre

Nous allons tout d'abord étudier la dynamique de la molécule  $\text{Li}_2^+$  seule. Dans ce cas, il n'existe aucun couplage non-adiabatique entre les différents états. La dynamique est simple et ne possède qu'une seule voie de sortie.

Si nous effectuons la transition électronique de l'état fondamental vers l'état  $1^2\Sigma_u^+$ , nous plaçons la molécule dans la partie répulsive de ce potentiel interatomique (cf figure 4.1(a) page 54). Le système cherche à minimiser son énergie potentielle, qui est transférée aux ions lithium sous forme d'impulsion. Les ions partent en direction opposée car leur vitesse initiale ne permet pas de compenser cette soudaine accélération. La dissociation est alors inévitable. Nous avons représenté une trajectoire typique de cette dissociation sur la partie gauche de la figure 7.1.

La figure 7.1.b montre la différence de charge  $Q_{Li_2} - Q_{Li_1}$  entre les deux lithiums, de telle sorte qu'à la fin de la dynamique l'électron est localisé sur le lithium n°1. Cette localisation de la charge est purement numérique, et provient de l'application de la perturbation dans les cas dégénérés, définie à la section 5.4.3 page 72. La figure 7.1.c correspond à l'énergie potentielle du système sur les différents états électroniques. La courbe en noir représente l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . Cette état croise au début de la dynamique l'état  $1^2\Pi_u$  moins énergétique dans la configuration initiale. Il n'existe aucun couplage entre ces deux états et la dégénérescence est accidentelle. À la fin de la dynamique, le système n'est plus moléculaire. Un atome de lithium emporte l'électron dans l'état  $2s$ , et l'autre reste sous sa forme ionique.

Si maintenant nous considérons la transition initiale de l'état fondamental vers l'état  $1^2\Pi_u$ , nous arrivons dans le puits de potentiel de cet état excité. Une trajectoire typique est représentée sur la figure 7.1. L'état électronique est stable, et nous pouvons voir la vibration de la molécule sur la figure 7.1.d. L'électron est quand à lui parfaitement délocalisé sur les deux ions de lithium pendant tout le temps de la dynamique. La figure 7.1.f montre l'énergie potentielle de la molécule. Nous constatons que l'état  $1^2\Pi_u$  en noir croise successivement les états  $1^2\Sigma_u^+$  et  $2^2\Sigma_g^+$ , sans jamais se coupler avec eux.

### 7.3.2 Taux de dissociation

Intéressons-nous maintenant à l'influence des atomes de néon sur les dynamiques des deux états  $1^2\Sigma_u^+$  et  $1^2\Pi_u$ . Pour cela, nous avons représenté sur la figure 7.2 le taux de dissociation des systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$  en fonction du nombre  $n$  de d'atomes de néon, pour chacun des deux états excités. D'un point de vue statistique, l'échantillon comporte 100 trajectoires pour  $0 \leq n \leq 5$ , 10 trajectoires pour  $6 \leq n \leq 17$ , et 45 trajectoires pour  $18 \leq n \leq 22$ . Pour cette raison, nous mettons en pointillés la zone entre 6 et 17 atomes de néon car la statistique est faible, et le résultat peu précis.

La présence des atomes de néon influence de manière radicale le taux de dissociation de la molécule  $\text{Li}_2^+$ . Dans l'ensemble, les systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$  sont très dissociatifs dans chacun des deux états excités. Nous pouvons tout de même dégager quatre zones relativement distinctes.

La première zone concerne le système  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_1$ . Elle correspond à des dynamiques proches du cas libre, avec la majeure partie du temps des couplages non-adiabatiques faibles. Le taux de dissociation de l'état  $1^2\Sigma_u^+$  est proche de 80% et celui de l'état  $1^2\Pi_u$  proche de 20%. La seconde zone s'étend de  $n=2$  jusqu'à au moins  $n=5$ . Ces systèmes présentent des couplages non-adiabatiques importants. L'état  $1^2\Sigma_u^+$  conserve un taux de dissociation de l'ordre de 80%. En revanche, l'état  $1^2\Pi_u$  devient presque systématiquement dissociatif.

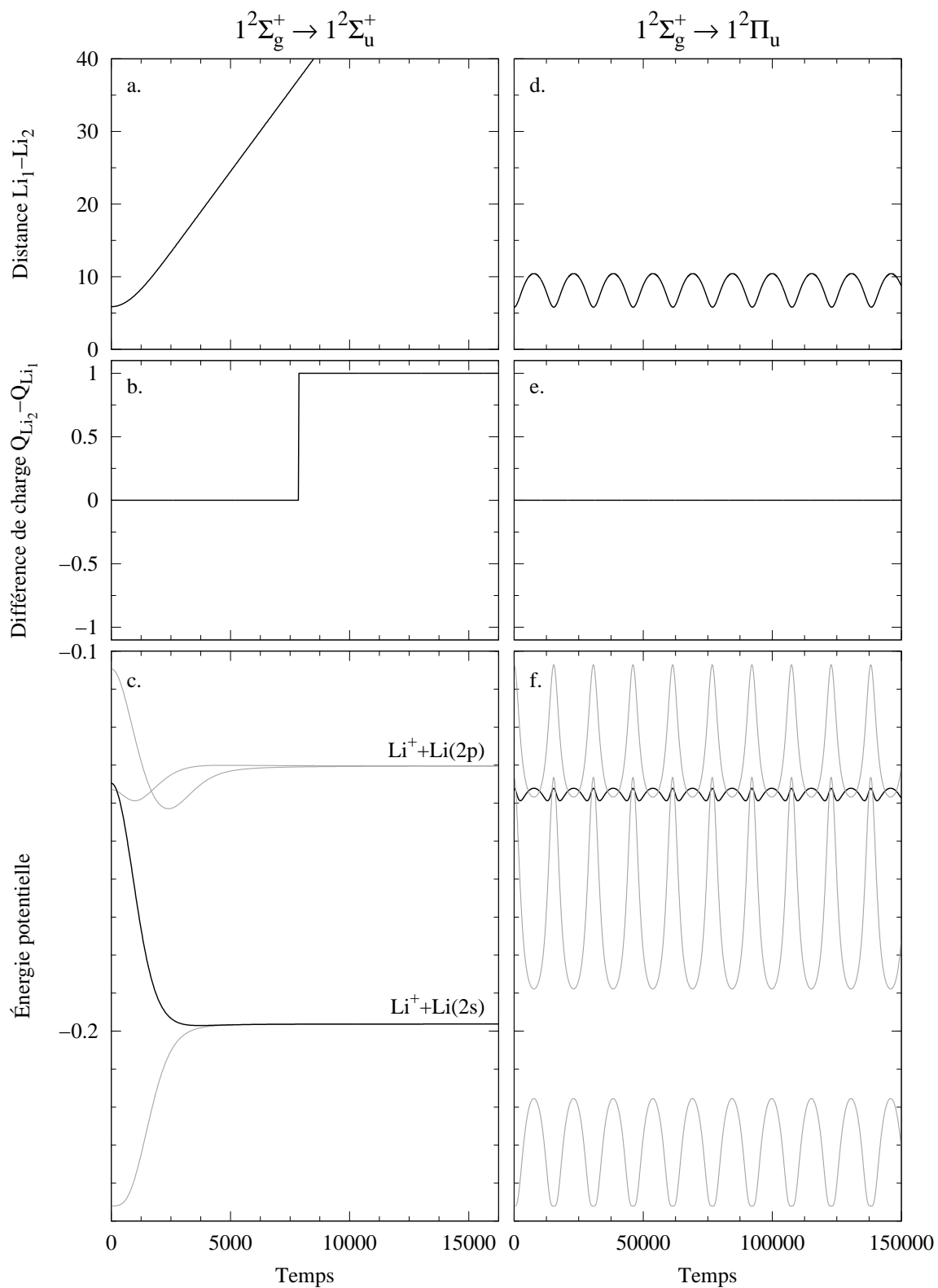
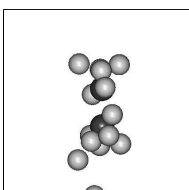


FIG. 7.1: Trajectoire de la molécule  $Li_2^+$  placée dans l'état  $1^2\Sigma_u^+$  (a,b,c) et  $1^2\Pi_u$  (d,e,f). Toutes les valeurs sont en unités atomiques. Sur les figures c et f, l'état sur lequel se trouve le système est représenté en noir.



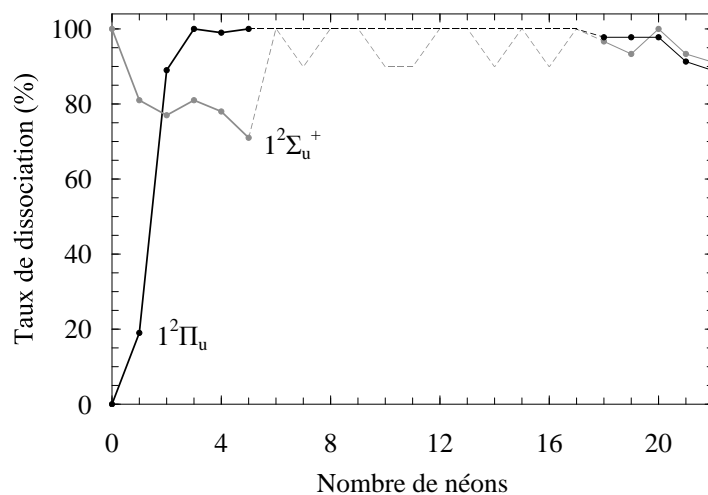
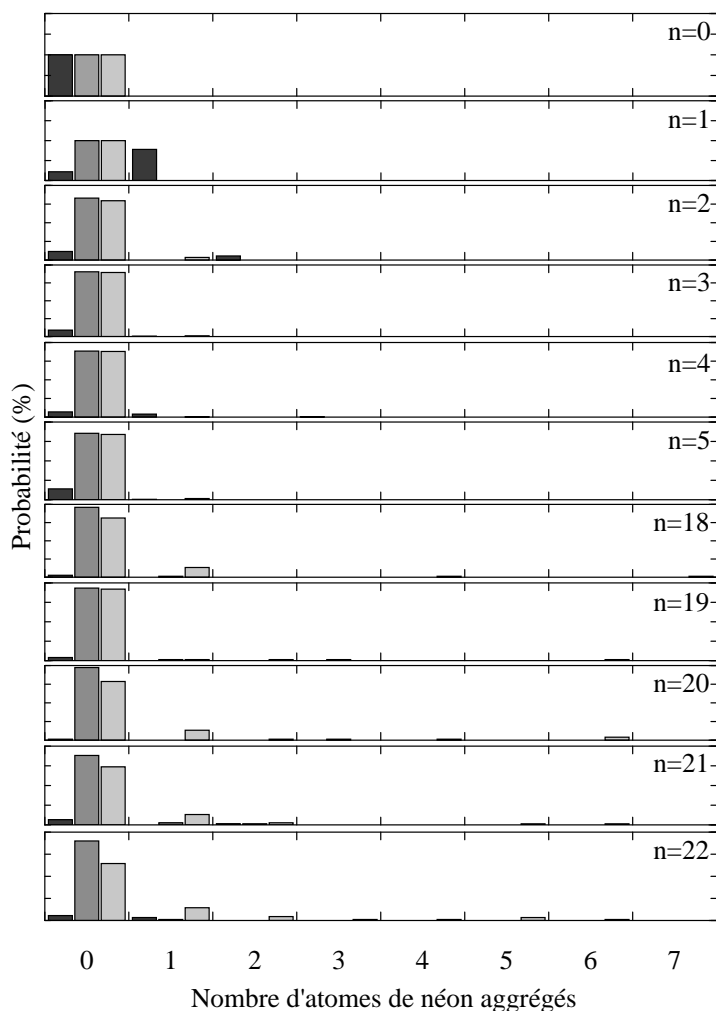
FIG. 7.2: Taux de dissociation des systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$ .

FIG. 7.3: Distribution des fragments des différents systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$  cumulée sur les états  $1^2\Sigma_u^+$  et  $1^2\Pi_u$  : Probabilité d'apparition en fin de dynamique des fragments  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_p$  (■),  $\text{LiNe}_p$  (■) et  $\text{Li}^+\text{Ne}_p$  (■), en fonction du nombre  $p$  d'atomes de néon. L'échelle des ordonnées s'étend de 0 à 100% pour chaque sous-figure.

La troisième zone, pour  $6 \leq n \leq 17$ , souffre du manque de statistique pour permettre de dégager des informations pertinentes, mais est essentiellement dissociative. Elle doit à priori faire le lien entre les zones 2 et 4. La quatrième zone commence autour de  $n=18$  et conserve les caractéristiques globales des zones 2 et 3. Elle présente cependant une légère baisse du taux de dissociation due à un effet de cage. Nous reviendrons sur le détail des dynamiques pour chaque zone dans les sections suivantes.

### Distribution des fragments

Regardons maintenant la taille des fragments en fin de dynamique pour les systèmes  $Li_2^+Ne_n$ , dont nous avons représenté la probabilité d'apparition sur la figure 7.3. Cette probabilité est moyennée sur les deux états étudiés  $1^2\Sigma_u^+$  et  $1^2\Pi_u$ . Nous ne prenons en compte que les fragments contenant des atomes de lithium. Il existe trois arrangements types :  $Li_2^+Ne_p$ ,  $Li^+Ne_p$  et  $LiNe_p$ . Nous considérons en premier lieu le cas où la molécule  $Li_2^+$  ne se dissocie pas, c'est-à-dire les arrangements  $Li_2^+Ne_p$ . Pour le système  $Li_2^+Ne_1$ , l'atome de néon reste agrégé à la molécule la plupart du temps. Au-delà de  $n=2$ , la molécule  $Li_2^+$  se débarrasse de tous les atomes de néon, de manière quasi-systématique.

En ce qui concerne les arrangements  $LiNe_p$ , quel que soit la taille du système, l'atome de lithium n'emporte quasiment jamais d'atomes de néon avec lui. Ceci n'est pas surprenant, dans la mesure où la molécule  $LiNe$  dans son état fondamental n'est pas stable. Elle ne possède aucun état vibrationnel, ce qui n'est pas nécessairement le cas en présence de plusieurs atomes de néon. Puisque nous effectuons la dynamique des ions de manière classique, il arrive que nous trouvions tout de même un ou plusieurs atomes de néon liés au lithium neutre. Cependant, ces cas correspondent à une fin de dynamique où le lithium ionisé est très loin du reste des atomes, et le lithium neutre se trouve piégé dans un environnement de néon. L'analyse de ce fragment est alors difficile, et seul une dynamique sur un temps très long permettrait de rendre compte de l'évaporation des atomes de néon.

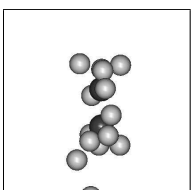
Pour les arrangements  $Li^+Ne_p$ , l'énergie de liaison est beaucoup plus forte. Malgré cela, pour les petits systèmes, jusqu'à  $n=5$ , l'ion n'emporte presque jamais d'atomes de néon. En revanche, pour  $n$  supérieur à 18, l'ion a tendance à en garder de plus en plus avec lui. Nous voyons nettement sur la figure 7.3, la différence qui croît avec  $n$  lorsque  $n \geq 18$  entre  $Li$  et  $Li^+$ , au profit de  $Li^+Ne_p$ .

#### 7.3.3 Effet de cage

Nous observons pour les systèmes  $Li_2^+Ne_n$ , à partir 18 atomes de néon, une dissociation de la molécule qui peut être empêchée. Dans ce cas, nous assistons tout d'abord à une élongation de la molécule jusqu'à 25 u.a. typiquement, puis à sa recombinaison dans l'état fondamental  $1^2\Sigma_g^+$ , et parfois dans l'état excité  $1^2\Sigma_u^+$ . L'excès d'énergie potentielle de la molécule dû à l'excitation initiale, est transférée dans sa grande majorité à la matrice sous forme d'énergie cinétique. Les atomes de néon constituent un environnement dans l'ensemble assez peu lié. Ils possèdent néanmoins une inertie importante par rapport aux atomes de lithium, ce qui permet d'observer cet effet de cage.

### Énergies cinétiques

Nous avons représenté sur la figure 7.4 la distribution de l'énergie cinétique emportée par les atomes de néon en fonction de l'état excité et du nombre de néon initiaux.



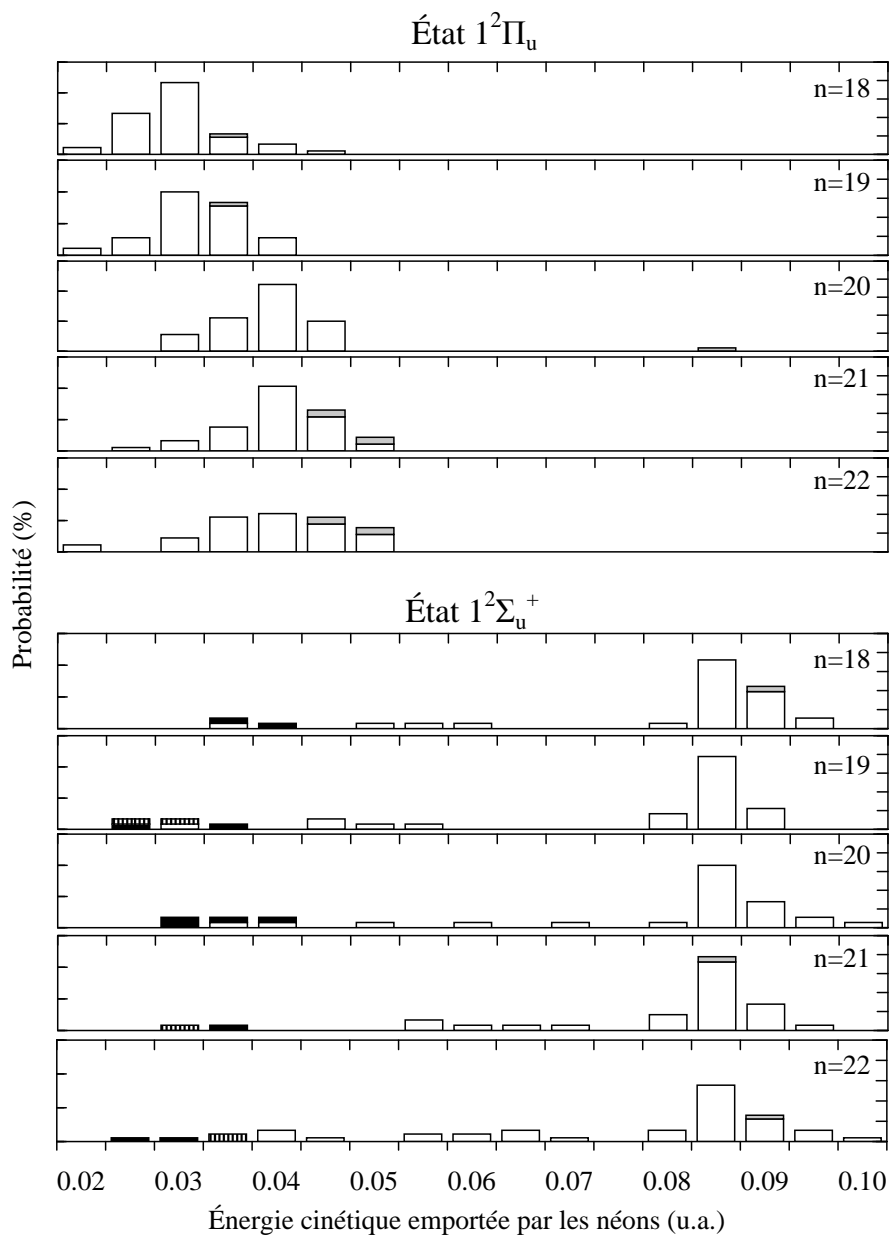


FIG. 7.4: Distribution de l'énergie cinétique emportée par la matrice dans les systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$ . Quatre cas différents sont pris en compte pour la molécule  $\text{Li}_2^+$  :

- Dissociation dans l'état  $\text{Li}^+ + \text{Li}(2s)$
- Dissociation dans l'état  $\text{Li}^+ + \text{Li}(2p)$
- ▨ Stabilisation dans l'état excité  $1^2\Pi_u$  ou  $2^2\Sigma_g^+$
- Recombinaison dans l'état fondamental  $1^2\Sigma_g^+$  ou excité  $1^2\Sigma_u^+$

L'échelle des ordonnées s'étend de 0 à 60 %.



Considérons tout d'abord la transition du fondamental vers l'état  $1^2\Pi_u$ . L'énergie de transition est en moyenne constante de  $n=18$  à  $n=22$  (cf. figure 6.7.c page 88), avec une valeur de 0.12 unité atomique. Par contre, la proportion d'énergie cinétique emportée par la matrice augmente avec le nombre d'atomes de néon. L'état  $1^2\Pi_u$  s'étend en effet plutôt radialement. Le transfert d'énergie potentielle s'effectue principalement vers les atomes de néon qui se trouvent dans le plan perpendiculaire à l'axe de la molécule. Ce sont ces atomes de néon médians qui sont ajoutés de  $n=18$  à  $n=22$ . Pour cette raison, la distribution se décale vers les hautes énergies avec  $n$ .

La fraction d'énergie cinétique donnée à la matrice ne représente environ qu'un tiers de l'énergie fournie initialement à la molécule. Un autre tiers reste sous forme d'énergie cinétique dans la molécule recombinée. Enfin, le dernier tiers de l'énergie potentielle est perdu, à cause de la perte de néon. Initialement, ils sont polarisés par la molécule chargée, mais puisqu'ils sont loin, le système se retrouve simplement sur la surface d'énergie de la molécule  $Li_2^+$ . Cette surface est une région métastable particulièrement stable de la surface globale des systèmes  $Li_2^+Ne_n$ . Sa référence en énergie potentielle est néanmoins plus haute que pour la géométrie d'équilibre initiale.

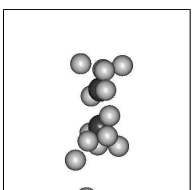
Les trajectoires de recombinaison de la molécule par effet de cage, représentées en gris clair sur la figure 7.4, n'apparaissent qu'à partir d'un certain seuil. Ce seuil équivaut à une énergie cinétique emportée par l'environnement de néon, autour de 0.04 u.a.. Étant donné la distribution de l'énergie en fonction de  $n$ , l'effet de cage doit disparaître en dessous de 18 atomes de néon. Par contre, cet effet se renforce probablement au-delà de la première couche de solvation.

Prenons maintenant la transition de l'état fondamental vers l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . Cette fois-ci la transition est plus énergétique, autour de 0.166 u.a., mais reste également constante de 18 à 22 atomes de néon (cf. figure 6.7.c page 88). La distribution est beaucoup plus étalée que pour l'état  $1^2\Pi_u$ , mais quasiment indépendante du nombre d'atomes de néon. Ceci provient de la forme de l'orbitale moléculaire  $1^2\Sigma_u^+$ . Les atomes de néon qui récupèrent le plus d'énergie cinétique sont ceux qui appartiennent aux structures pyramidales de chaque extrémité de la molécule. Lorsque de 18 à 22, nous ajoutons des atomes de néon dans le plan médian de la molécule, ces derniers n'emportent quasiment pas d'énergie cinétique. Nous observons d'ailleurs souvent, en fin de dynamique, un agrégat contenant les douze atomes de néon médians, ajoutés à la structure  $Li_2^+Ne_{10}$  pour fermer la structure  $Li_2^+Ne_{22}$ .

Les trajectoires correspondant à la recombinaison de la molécule se manifestent à partir d'une énergie cinétique cédée à la matrice de 0.085 unités atomiques. Étant donné la distribution en fonction de  $n$ , il est probable que l'effet de cage pour l'état  $1^2\Pi_u$  apparaissent bien avant 18 atomes de néon. Nous n'avons malheureusement pas la statistique nécessaire sur ces systèmes pour vérifier cette hypothèse. À faible énergie cinétique emportée, nous retrouvons les cas où la molécule se dissocie dans l'état  $2p$  ou se stabilise dans l'état  $2^2\Sigma_g^+$ .

### Exemples de trajectoire pour l'état $1^2\Pi_u$

Nous allons illustrer cet effet de cage sur la figure 7.5 avec des trajectoires typiques des cas dissociatif et recombinant. Ces deux trajectoires sont les seuls scenarii possibles de la dynamique des systèmes  $Li_2^+Ne_n$  placés dans le premier état excité par ordre d'énergie, pour  $n \geq 18$ . Pour chacune d'elles, l'état initial typé  $1^2\Pi_u$  se trouve en dessous du troisième état excité  $1^2\Sigma_u^+$ . Dès le début de la dynamique, le système cherche à minimiser son énergie potentielle. Pour cela, il se transforme adiabatiquement de  $1^2\Pi_u$  à  $1^2\Sigma_u^+$ , ce qui est favorable énergétiquement. Ce processus dure a peu près 10000 u.a., sans qu'il n'y ait de couplages non-adiabatiques entre les états, et donc de possibilité de stabiliser l'état  $1^2\Pi_u$ . Ensuite la molécule, qui se trouve dans la partie répulsive de l'état  $1^2\Sigma_u^+$ , s'allonge fortement.



Perturbé par l'environnement de néon, l'électron se localise sur un des deux ions lithium. C'est à partir de cet instant que la dissociation est évitée ou non.

Les deux ions de lithium ont accumulé une énergie cinétique importante. Le recombinaison n'est possible que si les atomes de néon arrivent à contenir la molécule. Sur la figure 7.5.a, nous constatons que la première collision avec les atomes de néon vers 15000 u.a. permet effectivement de ralentir l'allongement de la molécule. Cependant la barrière de potentielle associée à l'inertie des atomes de néon ne suffit pas, et la molécule se dissocie. Dans le second cas, sur la figure 7.5.d, c'est l'inverse. À la première collision, la barrière de potentielle résiste et quelques atomes de néon sont éjectés, emportant énormément d'énergie cinétique d'un coup. Ceci fait rebrousser chemin aux atomes de lithium, qui restent dans l'environnement de néon. De ce fait, ils continuent d'entrer en collision avec les atomes de néon, de moins en moins violemment, jusqu'à se stabiliser dans l'état fondamental.

L'allongement de la molécule peut atteindre 25 u.a. avant la recombinaison. Ce fort allongement rapproche les deux états  $1^2\Sigma_u^+$  et  $1^2\Sigma_g^+$ . L'environnement de néon permet de coupler non adiabatiquement ces deux états, et le saut sur l'état fondamental est alors fort probable. Dans le cas de la recombinaison présentée ici, la molécule est dans un état vibrationnel très excité. Ceci est dû au fait que tous les atomes de néon ont été éjectés, et qu'il n'en reste plus pour amortir le mouvement vibrationnel.

Nous retrouvons un comportement analogue à  $\text{Na}_2^+\text{Ar}_{17}$  [15] et  $\text{I}_2^-\text{Ar}_{20}$  [12, 111] avec une phase d'incubation puis une phase de recombinaison.

### Exemples de trajectoire pour l'état $1^2\Sigma_u^+$

Les trajectoires que nous allons présenter pour le troisième état excité  $1^2\Sigma_u^+$  ressemblent fortement aux deux trajectoires précédentes. Seul le début de la dynamique est globalement différent, car l'état initial change. Au début de la dynamique, le système diminue son énergie potentielle sur la partie répulsive de l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . Très rapidement, cet état se rapproche des deux états  $1^2\Pi_u$ . De part la présence de l'environnement de néon, ces états se couplent fortement et le croisement est évité. L'état  $1^2\Sigma_u^+$  se transforme adiabatiquement en  $1^2\Pi_u$ , et l'état  $1^2\Pi_u$  de plus basse énergie se transforme en  $1^2\Sigma_u^+$ . À partir de cet instant, deux voies sont possibles.

Dans la voie majoritaire, le système change de surface pour sauter sur le premier état excité, en transitant ou non sur le deuxième. Du coup, l'orbitale de l'électron garde son caractère  $1^2\Sigma_u^+$ . Ensuite, comme précédemment, c'est la capacité de la matrice à absorber l'excédent d'énergie cinétique qui décide si la molécule se dissocie ou se recombine. Ces deux types de trajectoire sont présentés sur la figure 7.6.

Dans l'autre voie, plus marginale, le saut initial ne se produit pas et la molécule reste sur son état initial qui a pris un caractère  $1^2\Pi_u$ . Ensuite, le système peut soit redescendre sur l'état  $1^2\Sigma_u^+$  lors d'un autre croisement évité, se dissocier dans l'état  $2p$  ou se stabiliser dans un état excité.

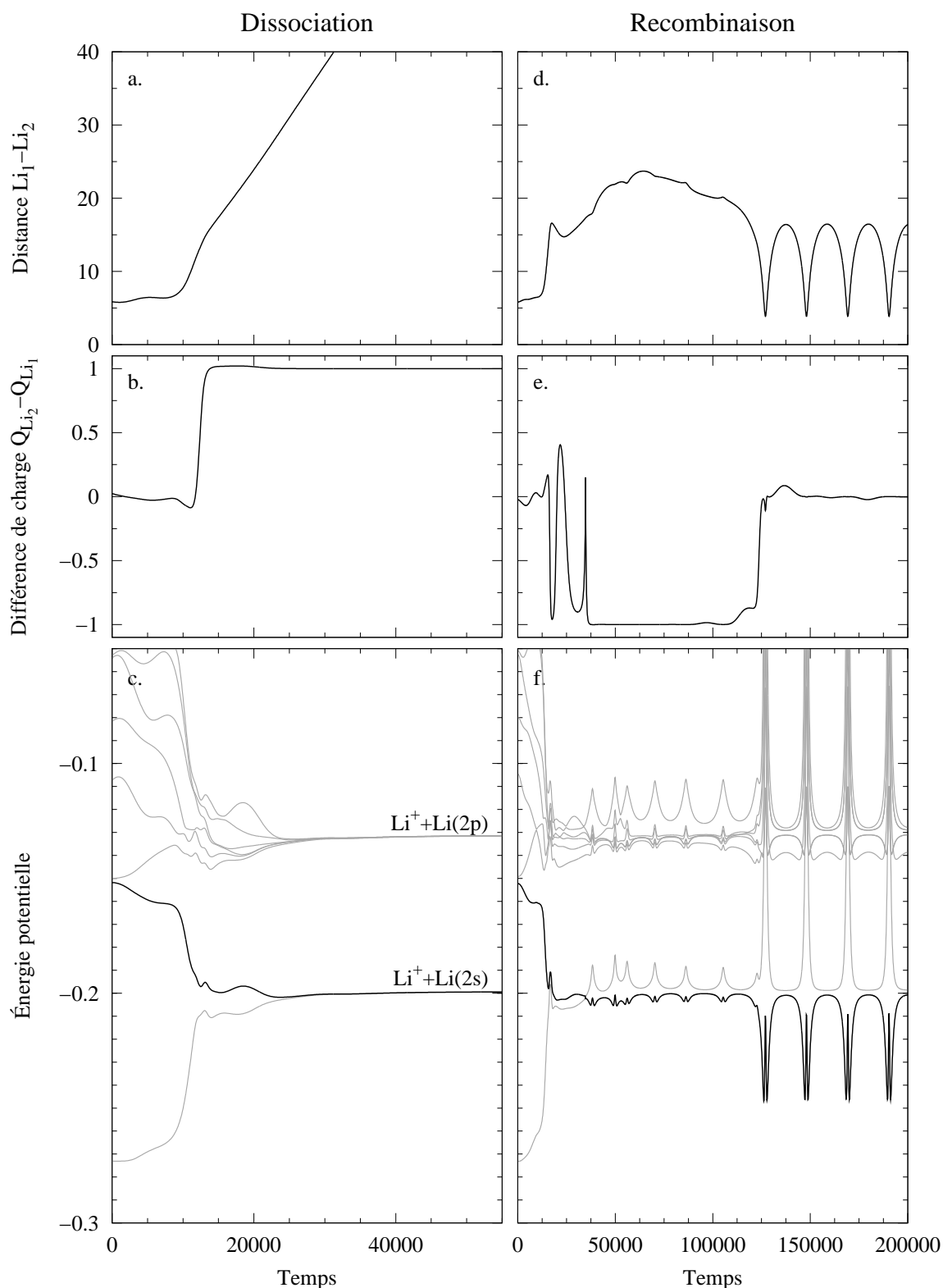
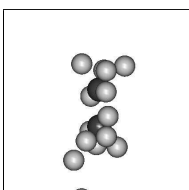


FIG. 7.5: Trajectoires du système  $Li_2^+ Ne_{21}$  placé dans l'état  $1^2\Pi_u$ . La première trajectoire (a,b,c) est une dissociation dans l'état  $2s$ , la seconde (d,e,f) est une recombinaison par effet de cage dans l'état fondamental  $1^2\Sigma_g^+$ . Toutes les valeurs sont en unités atomiques. Sur les figures c et f, l'état sur lequel se trouve le système est représenté en noir.



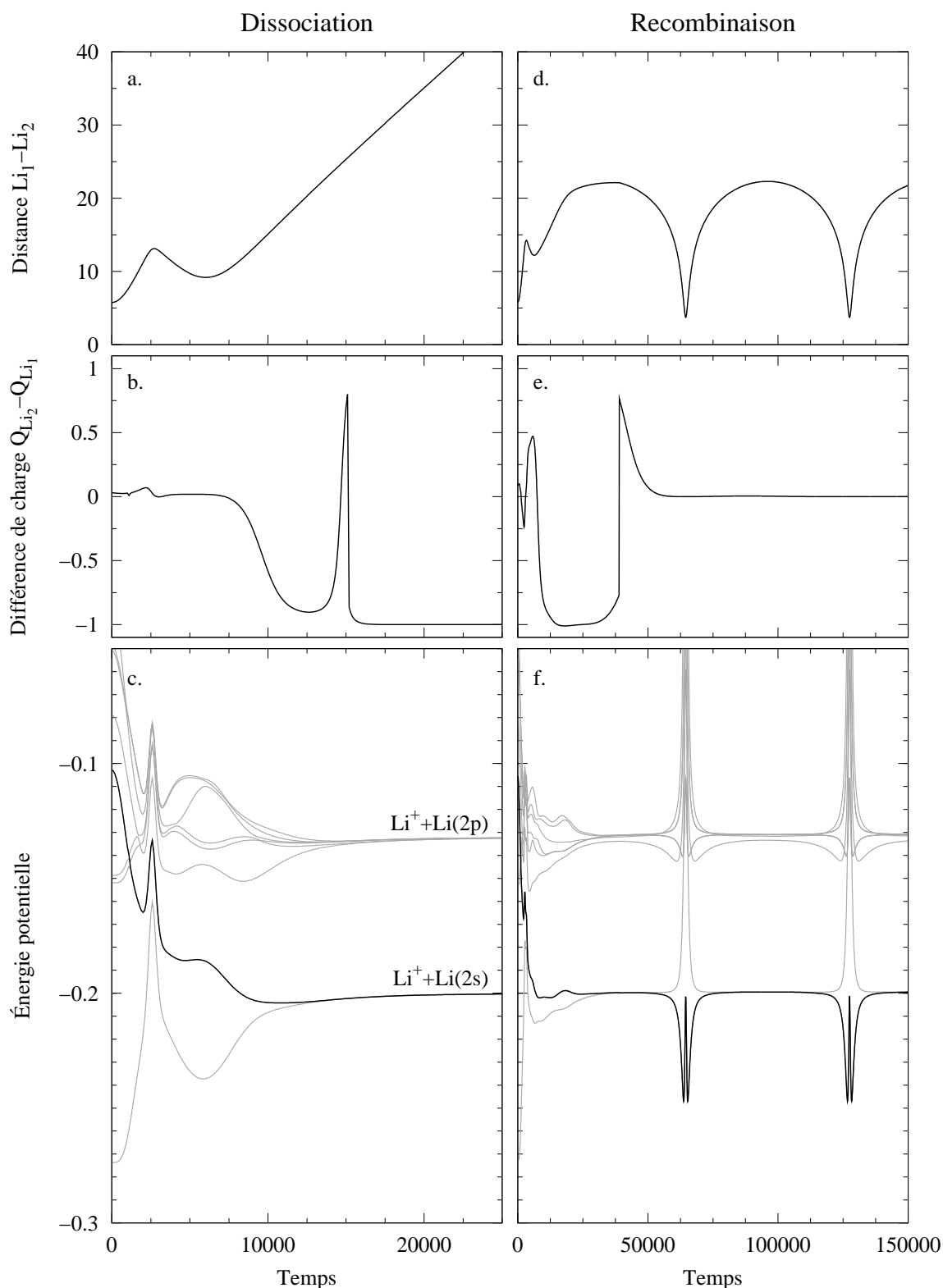


FIG. 7.6: Trajectoires du système  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_{21}$  placé dans l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . La première trajectoire (a,b,c) est une dissociation dans l'état  $2s$ , la seconde (d,e,f) est une recombinaison par effet de cage dans l'état fondamental  $1^2\Sigma_g^+$ . Toutes les valeurs sont en unités atomiques. Sur les figures c et f, l'état sur lequel se trouve le système est représenté en noir.

### 7.3.4 Stabilisation des petits systèmes $Li_2^+Ne_n$ , avec $1 \leq n \leq 5$

#### État $1^2\Pi_u$

Nous observons sur la figure 7.2, que le taux de dissociation des systèmes  $Li_2^+Ne_n$  placés dans l'état  $1^2\Pi_u$ , varie brusquement de 0 à 100% entre  $n=0$  et  $n=3$ . La raison de cette variation réside dans la forme des surfaces d'énergie potentielle, et à la présence de croisements de surfaces évités ou non.

Pour bien expliquer ce phénomène, regardons la figure 7.7. Elle reproduit l'évolution de l'énergie potentielle dans le système  $Li_2^+Ne_1$  placé dans le premier état excité typé  $1^2\Pi_u$ . Dès le début de la dynamique, la molécule  $Li_2^+$  s'allonge car l'état  $1^2\Pi_u$  possède une distance d'équilibre plus grande que l'état fondamental. Cet allongement provoque un rétablissement de l'ordre naturel des états excités, c'est-à-dire que l'état  $1^2\Sigma_u^+$  se place en dessous de l'état  $1^2\Pi_u$ . Entre cet instant et l'instant initial, les surfaces d'énergie potentielle des deux états se croisent. Sur la figure de gauche, le croisement est évité. L'état courant  $1^2\Pi_u$  sur lequel se trouve le système change de caractère et se transforme adiabatiquement en  $1^2\Sigma_u^+$ . Si aucun saut de surface ne se produit, la dissociation est inévitable. Sur la figure de droite, le croisement entre les surfaces n'est pas évité et l'état courant conserve son caractère. Si aucun saut n'a lieu, le système se stabilise dans l'état  $1^2\Pi_u$ .

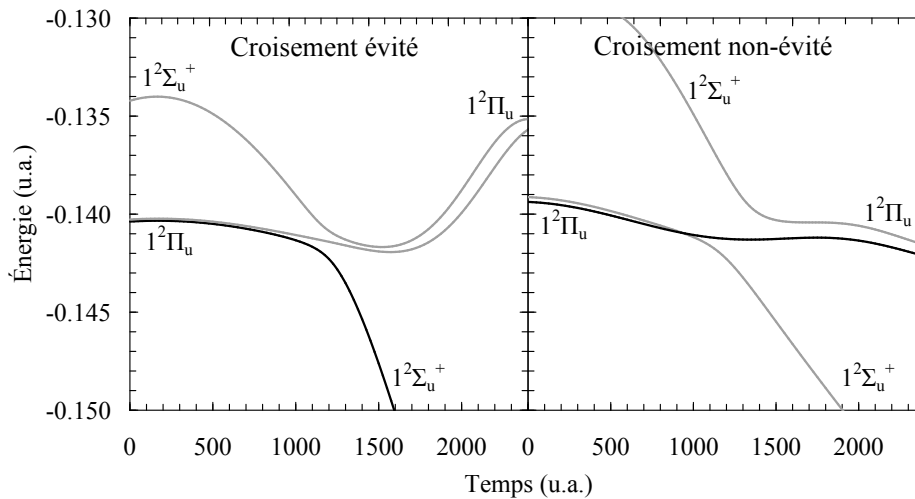
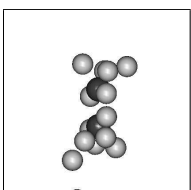


FIG. 7.7: Énergie potentielle du système  $Li_2^+Ne_1$  placée dans le premier état excité typé  $1^2\Pi_u$ . La figure de gauche représente un croisement évité entre les surfaces et celle de droite un croisement non-évité. L'état suivi par le système est représenté en trait noir.

Nous avons vu dans le cas de la molécule libre, que ce croisement se produit systématiquement. En présence d'un seul atome de néon, le système peut présenter un croisement évité, mais seulement dans 4% des cas. En revanche quand nous augmentons davantage le nombre d'atomes de néon, le croisement est évité dans 100% des cas. Ce changement de comportement est en lien direct avec la variation du taux de dissociation, qui passe de 19% à 89% entre  $n=1$  et  $n=2$ . La probabilité de sauter d'une surface à l'autre n'est pas assez forte pour compenser ce phénomène. De surcroît, l'écart initial en énergie entre les états excités augmente avec le nombre d'atomes de néon. Le croisement devient de plus en plus évité, et la probabilité de sauter s'amenuise. La molécule se dissocie dans tous les cas à partir de quatre ou cinq atomes de néon. Nous retrouvons le scénario de la figure 7.5 de gauche. Il faut ensuite attendre l'effet de cage pour inverser cette tendance.



En ce qui concerne le système  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_1$ , nous observons sur la figure 7.3 que quand la molécule ne se dissocie pas, elle conserve la plupart du temps avec elle l'atome de néon. Dans ce cas, la vibration de la molécule sur l'état  $1^2\Pi_u$  provoque des croisements de niveaux avec les autres états électroniques. Dans l'ensemble, les couplages non-adiabatiques sont trop faibles pour le système change de surface.

Il existe cependant une région de l'espace où ces couplages deviennent importants et le système a la possibilité de sauter sur l'état dissociatif  $1^2\Sigma_u^+$ . Cette configuration spatiale correspond à un rétrécissement de la longueur de la molécule, avec un néon quasiment dans son axe. La région de l'espace est accessible pour le système qui explore en permanence la surface d'énergie potentielle. Ce n'est donc qu'une question de temps avant que le système tombe sur l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . C'est cet effet qui explique la différence entre les 4% de croisement évité et les 19% de systèmes dissociés au bout de 5 ps. Nous pouvons ainsi définir une durée de vie non-radiative de l'état  $1^2\Pi_u$ . Malheureusement, nous manquons de trajectoires, et celles que nous avons déjà effectuées ne sont pas suffisamment longues. Il semble néanmoins possible de réaliser une telle étude sur des temps de l'ordre de 50 ps (2 jours par trajectoire).

Dans les cas où la molécule arrive dans l'état  $1^2\Pi_u$  en se débarassant de son néon, il n'y a plus de couplage entre les états. La molécule est alors stable, du point de vue non-radiatif.

### État $1^2\Sigma_u^+$

Nous considérons maintenant les systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$  placés dans l'état  $1^2\Sigma_u^+$ , pour  $n$  compris entre 1 et 5. Ces systèmes possèdent trois trajectoires possibles, que nous avons représentées sur la figure 7.8 pour le système  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_1$ . Les trajectoires restent très semblables quand nous augmentons le nombre d'atomes de néon.

Le début des trois types de dynamique est toujours le même. Initialement, le système se trouve sur la partie répulsive de l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . La molécule  $\text{Li}_2^+$  s'allonge pour abaisser l'énergie potentielle. Très rapidement, au bout de 1000 u.a., l'état  $1^2\Sigma_u^+$  se rapproche des états  $1^2\Pi_u$ , mais le croisement est évité. L'état  $1^2\Sigma_u^+$  se transforme en  $1^2\Pi_u$ , et l'état  $1^2\Pi_u$  de plus basse énergie se transforme en  $1^2\Sigma_u^+$ . Au moment du croisement, les couplages non-adiabatiques sont très importants et le transfert de population d'un état vers l'autre est environ de 80%. La dissociation est évité ou non selon que le saut se produit ou non.

La dynamique majoritaire correspond à la figure de gauche. Le système change d'état et descend sur le premier état excité. La dissociation est alors inévitable puisque le système se retrouve à nouveau sur la partie répulsive de l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . Un des deux atomes de lithium emporte l'électron dans l'état  $2s$ , et l'autre reste sous sa forme ionique. Tous les atomes de néon sont éjectés. Le processus de saut est ici très efficace.

Pour la trajectoire au milieu de la figure 7.8, le saut n'arrive pas. Le système reste sur son état initial et éjecte l'atome de néon. Il se stabilise sur l'état  $1^2\Pi_u$ . Privé de néon, il ne peut se désexciter non-radiativement. Pour la trajectoire de droite, le saut ne se produit pas non plus, et le système se retrouve dans l'état  $1^2\Pi_u$ . Par contre, l'atome de néon encore présent se met dans une configuration géométrique défavorable énergétiquement à l'état du système. L'énergie potentielle augmente alors et se rapproche du quatrième état excité  $2^2\Sigma_g^+$ . Le croisement est évité, et l'état courant du système se transforme de  $1^2\Pi_u$  à  $2^2\Sigma_g^+$ . Le système se stabilise alors dans cet état après avoir éjecté son atome de néon. Nous assistons dans ce cas à un changement de bassin d'énergie potentielle.

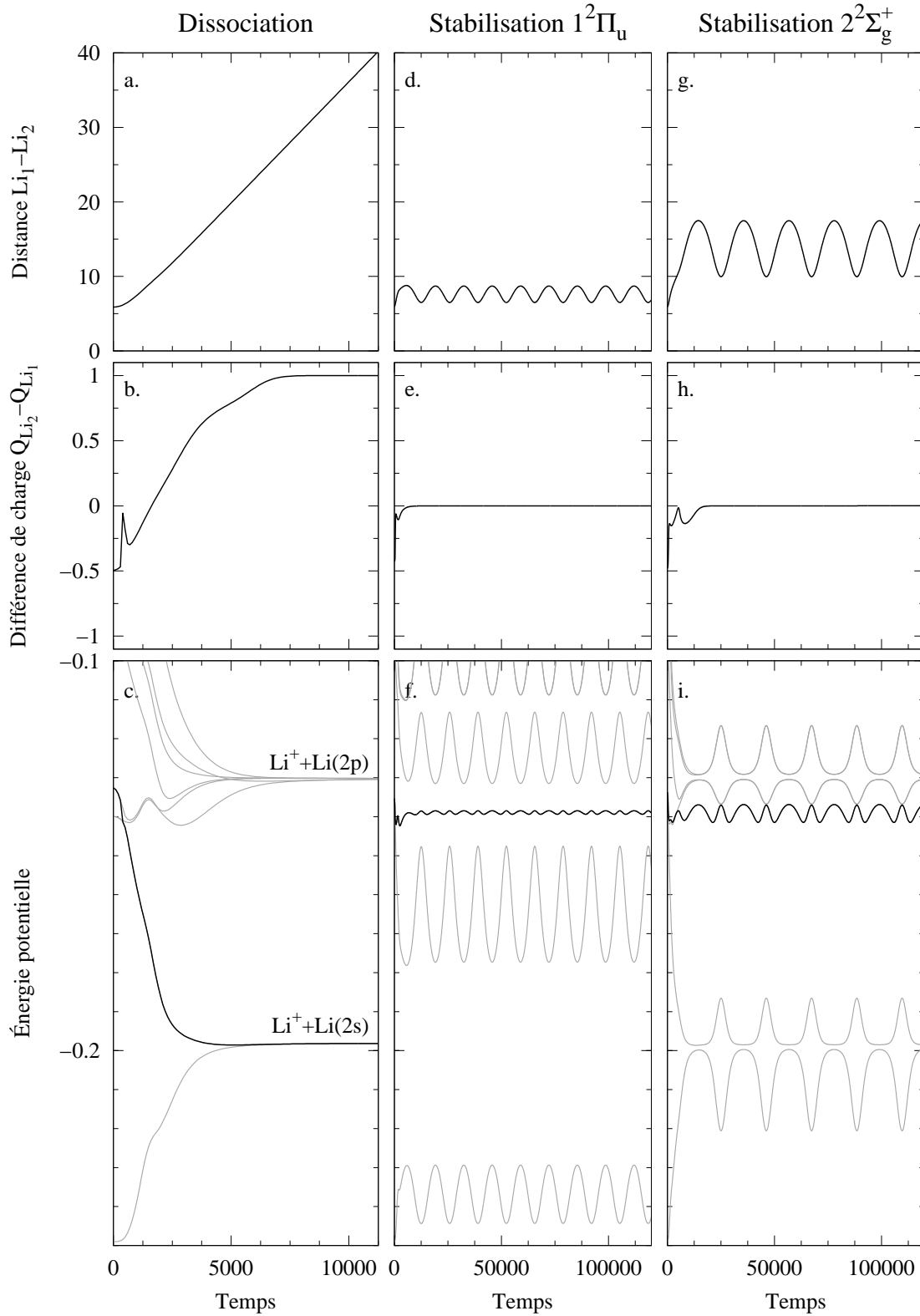
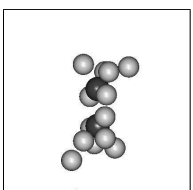


FIG. 7.8: Trajectoires du système  $Li_2^+ Ne_1$  placé dans le 3<sup>e</sup> état excité typé  $1^2\Sigma_u^+$ . La 1<sup>re</sup> trajectoire (a,b,c) est une dissociation dans l'état  $2s$ , la 2<sup>e</sup> (d,e,f) et la 3<sup>e</sup> (g,h,i) sont respectivement des stabilisations dans les états  $1^2\Pi_u$  et  $2^2\Sigma_g^+$ . Toutes les valeurs sont en u.a.. Sur les figures c, f et i, l'état sur lequel se trouve le système est tracé en noir. Dès que l'atome de néon est parti, les deux états  $1^2\Pi_u$  sont dégénérés et ne sont plus distinguables.



**Stabilisation  $1^2\Pi_u$  ou  $2^2\Sigma_g^+$  à partir de l'état  $1^2\Sigma_u^+$** 

Nous venons de voir que pour les deux dernières dynamiques de la figure 7.8, le système se stabilise soit sur l'état  $1^2\Pi_u$ , soit sur l'état  $2^2\Sigma_g^+$ . Le tableau 7.1 résume la probabilité des états finaux des dynamiques en fonction du nombre d'atomes de néon, pour les trajectoires non-dissociatives. Pour  $n$  inférieur à 3, le système se stabilise quasi-systématiquement sur l'état  $1^2\Pi_u$ . Pour  $n$  égal à 5, c'est l'inverse, il se place sur l'état  $2^2\Sigma_g^+$ . Bien que nous manquons de statistique pour les plus gros systèmes, les trajectoires non-dissociatives trouvées finissent effectivement dans l'état  $2^2\Sigma_g^+$ . Enfin, le système  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_4$  fait la transition entre les deux tendances.

État	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
$1^2\Pi_u$ (%)	68	100	100	50	3
$2^2\Sigma_g^+$ (%)	32	0	0	50	97

TAB. 7.1: Probabilité de stabilisation sur les états  $1^2\Pi_u$  ou  $2^2\Sigma_g^+$  en fonction du nombre d'atomes de néon. L'incertitude statistique est d'environ 20%.

Les raisons de changement d'état final reposent sur des considérations géométriques. Jusqu'à  $n$  égal à 4, le système relaxé à 0 K dans l'état fondamental possède une symétrie planaire. Cette symétrie est très favorable pour l'un des deux états  $1^2\Pi_u$ , qui présente un plan nodal aligné avec les atomes de néon. À partir de  $n=5$ , la tendance est différente puisque la molécule n'est plus plane. Perturbé par la présence de l'environnement de néon, l'énergie des états  $1^2\Pi_u$  augmente, au profit de l'état  $2^2\Sigma_g^+$ . Par ailleurs, l'état  $2^2\Sigma_g^+$  possède la même symétrie que l'état fondamental.

**7.3.5 Localisation de l'électron pour l'état  $1^2\Pi_u$** 

Pour les dynamiques dissociatives des systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$  placés initialement dans l'état  $1^2\Pi_u$ , l'électron se localise plus ou moins sur un des deux atomes de lithium ionisés. Nous donnons dans le tableau 7.2 cette probabilité de localisation en fonction du nombre d'atome de néon. Nous considérons, pour les systèmes asymétriques, que l'atome de lithium n°1 est celui qui possède le plus d'atomes de néon de son côté.

Numéro du lithium	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
Li n°1 (%)	95	52	67	89	96
Li n°2 (%)	5	48	33	11	4

TAB. 7.2: Probabilité de localisation de l'électron sur un des deux atomes de lithium ionisés en fonction du nombre d'atomes de néon.

En ce qui concerne les systèmes symétriques, ici le système  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_2$ , cette probabilité est la même pour les deux atomes de lithium. La légère différence ne traduit que l'incertitude statistique. En revanche pour les autres systèmes, tous asymétriques, l'électron possède une forte tendance à se placer sur le lithium n°1, du côté contenant le plus d'atomes de néon. Cette localisation semble a priori contre-intuitive car les atomes de néon ont tendance à repousser l'électron. Nous proposons maintenant d'étudier les raisons de la localisation préférentielle de l'électron pour les systèmes asymétriques.



La figure 7.9 représente une trajectoire du système  $Li_2^+Ne_5$  placé l'état excité typé  $1^2\Pi_u$ . Cette trajectoire est particulièrement représentative de ces systèmes en général. Le lithium n°1 est l'atome gris clair du haut, et le lithium n°2 est celui du bas. Au début de la dynamique, le système n'a pas eu encore le temps de bouger. La densité électronique est très légèrement localisée sur le lithium n°2. Celui-ci est en effet entouré de moins d'atomes de néon que son homologue, sachant que les atomes de néon sont essentiellement répulsifs pour l'électron. Ce phénomène de localisation sur le lithium n°2 est d'ailleurs général pour tous les états électroniques, bien que nous ne soyons par sur l'état fondamental.

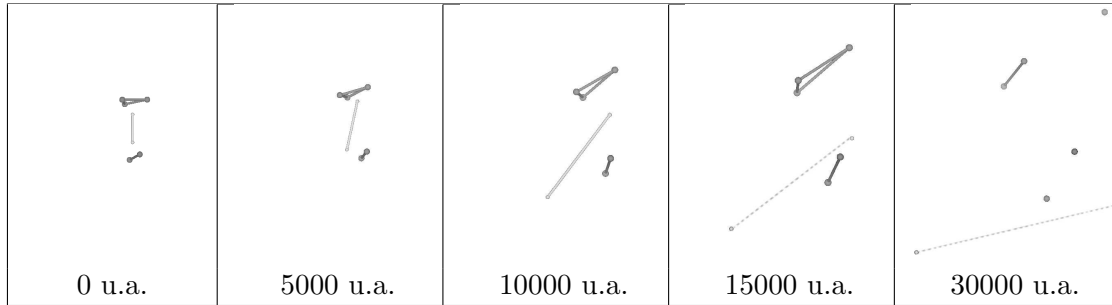


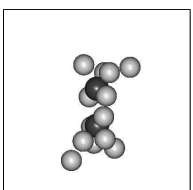
FIG. 7.9: Trajectoire du système  $Li_2^+Ne_5$  placé dans le premier état excité typé  $1^2\Pi_u$ . Les atomes de lithium sont représentés en gris clair, et les atomes de néon en gris foncé. Le temps écoulé est indiqué en bas des figures.

Puisque la longueur d'équilibre de l'état  $1^2\Pi_u$  est plus grande que pour l'état fondamental, la molécule s'allonge. Les niveaux  $1^2\Pi_u$  et  $1^2\Sigma_u^+$  se rapprochent. Très vite, le système se retrouve sur l'état excité typé  $1^2\Sigma_u^+$ , qui entre temps est devenu le premier état excité. Ce processus provient soit d'un croisement évité, ce qui est le cas pour la trajectoire considéré, soit d'un saut de surface. La molécule continue encore de s'allonger pour se rapprocher des atomes de néon. L'électron se localise un petit peu plus sur le lithium n°2.

Un peu avant 5000 u.a., la molécule rencontre à ses extrémités des structures de néon qui ne sont pas équivalentes. Pour éliminer son excès d'énergie potentielle, la molécule sort de son axe initial, et commence à contourner les structures. À 5000 u.a., la molécule a réussi à contourner la structure du bas constituée de deux atomes de néon, mais pas celle du haut, constituée de trois. La molécule n'a plus de barrière qui la comprime d'un côté et les atomes de lithium s'écartent violemment. Le lithium n°2 s'éloigne du reste du système, tandis que le lithium n°1 rebondit sur la structure à trois. Le lithium n°1 cède pendant la collision une bonne partie de son énergie cinétique, et reste ainsi proche de l'environnement de néon. Nous sommes à 10000 unités atomiques.

La localisation de la charge s'effectue entre 10000 et 15000 unités atomiques. À 10000 u.a., les deux atomes de lithium constituent encore une molécule, et la densité électronique est toujours globalement délocalisée sur les deux alcalins. Par contre, 5000 u.a. plus tard, la distance entre les alcalins devient grande et avoisine la trentaine d'unités atomiques. L'énergie potentielle que les ions de lithium gagnent à mettre en commun l'électron, ne suffit plus à compenser la perturbation engendrée par l'environnement de néon. La molécule s'atomise, et l'électron se localise sur un des deux ions dans l'état  $2s$ .

Nous pouvons aisément vérifier qu'à 15000 u.a., l'état fondamental correspond à l'électron localisé sur l'atome n°2, le plus éloigné des atomes de néon. Cependant, le système se trouve dans le premier état excité, et localise donc sur l'ion lithium n°1. Comme les couplages non-adiabatiques ne sont pas très importants, le saut sur l'état fondamental est rare. Ceci explique la localisation préférentielle de l'électron sur le lithium n°1.



## 7.4 Dynamique du système $\text{Na}_2^+\text{Ne}_8$

Compte tenu du temps nécessaire pour les simulations, nous n'avons pas pu accumuler une statistique suffisante pour l'ensemble des systèmes  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$  présentés au chapitre 6, avec  $1 \leq n \leq 27$ . L'étude préliminaire que nous avons menée permet néanmoins de rendre compte que ces systèmes se dissocient nettement moins que leur analogues  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$ . Ceci provient en grande partie de l'ordre en énergie des transitions  $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$  et  $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Pi_u$ . Nous reviendrons sur ce point dans l'analyse globale présentée à la section 7.5. Nous nous limitons ici à l'étude d'un de ces systèmes.

Le système  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_8$  présente la particularité de lever la dégénérescence de des états  $1^2\Pi_u$ . De surcroît, l'énergie de l'état  $1^2\Sigma_u^+$  se situe entre les deux énergies l'état  $1^2\Pi_u$ . Pour  $n < 8$ , la transition  $\Sigma$  se place au-dessus de la  $\Pi$ , et pour  $n > 8$ , c'est l'inverse (cf. figure 6.9.c page 91). Ce système représente un candidat idéal pour montrer l'influence de l'état initial sur le taux de dissociation, pour des énergies déposées dans le système comparables.

### 7.4.1 Spectre d'absorption

La figure 7.10 donne le spectre des trois premières transitions électroniques du système  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_8$ , en partant de l'état fondamental. Pour cela, nous avons effectué une dynamique sur l'état fondamental à 15 K, et enregistré la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états excités, à différentes positions du systèmes. Il s'agit de transitions de type Franck-Condon, sans la prise en compte des degrés de liberté rovibrationnels. L'échantillon comporte 300 énergies pour chacune des transitions.

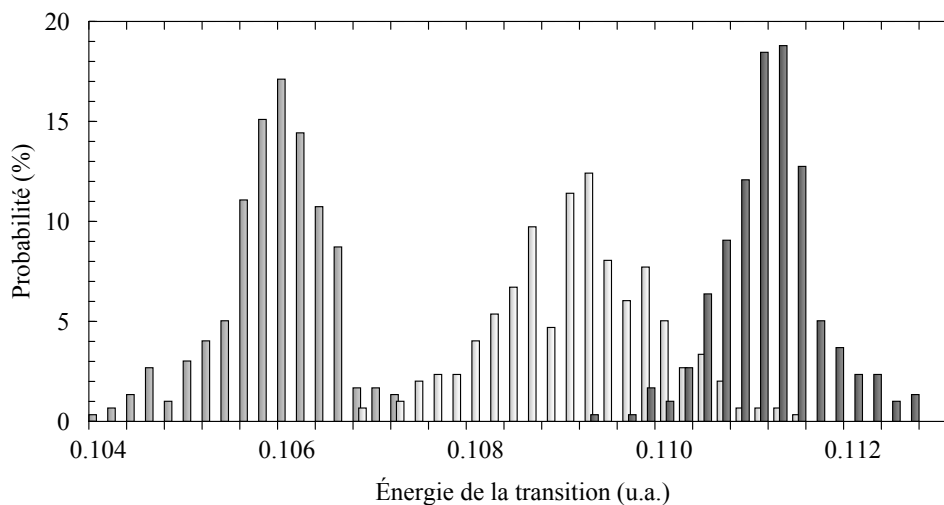


FIG. 7.10: Spectre énergétique des transitions de  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_8$  de l'état fondamental vers le 1<sup>er</sup> état excité typé  $1^2\Pi_u$  (■), le 2<sup>e</sup> typé  $1^2\Sigma_u^+$  (▣), et le 3<sup>e</sup> typé  $1^2\Pi_u$  (■).

Nous pouvons constater que les trois transitions sont relativement bien séparées. Les deux premières se recouvrent très légèrement, tandis que les deuxième et troisième se recouvrent davantage. Chaque transition présente un intervalle en énergie qui lui est propre, ce qui permettrait expérimentalement de sélectionner l'état initial. La transition  $\Sigma$  est plus étalée, car le système arrive dans la partie répulsive de l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . Un petit changement des positions initiales entraîne une plus grande fluctuation d'énergie de la transition  $\Sigma$ , que pour la transition  $\Pi$ . Dans ce cas, en effet, le système arrive dans le puits de l'état  $1^2\Pi_u$ .

L'étude des éléments de transition dipolaire de l'état fondamental vers les états excités permet de connaître le type d'orbitale,  $1^2\Pi_u$  et  $1^2\Sigma_u^+$ , qui correspond à ces trois états excités. La structure  $Na_2^+Ne_8$  relaxée classiquement à 0 K montre que chacun des états est purement  $1^2\Pi_u$  ou purement  $1^2\Sigma_u^+$ , du fait de la symétrie axiale  $D_{2h}$  du système, représenté sur la figure 7.14. Lorsque nous ajoutons de l'énergie cinétique interne, la symétrie est brisée et les trois états se mélangent. Ils conservent néanmoins majoritairement le caractère  $\Pi_u$  ou  $\Sigma_u$  de la structure à 0 K.

### 7.4.2 Taux de dissociation

Le taux de dissociation du système  $Na_2^+Ne_8$  est résumé dans le tableau 7.3, en fonction de l'état excité initial. Entre l'état excité n°1 et n°3, ce taux passe de 89% à 1%. Ceci est remarquable, puisque ces états sont initialement  $1^2\Pi_u$  tous les deux.

État excité initial	Taux de dissociation(%)	Stabilisation $1^2\Pi_u$ (%)	Stabilisation $2^2\Sigma_g^+$ (%)
n°1	89	11	0
n°2	59	41	0
n°3	1	98	1

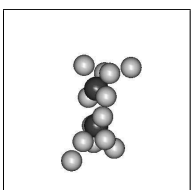
TAB. 7.3: Taux de dissociation du système  $Na_2^+Ne_8$

Les raisons de cette forte variation du taux de dissociation s'expliquent en analysant les trajectoires. Nous avons représenté sur la figure 7.11 les deux types de trajectoires possibles du système  $Na_2^+Ne_8$ , initialement placé dans le premier état excité. Les figures de gauche concernent le cas où la molécule se dissocie et celles de droite le cas où elle se stabilise dans l'état  $1^2\Pi_u$ .

Pour chaque type de trajectoire, l'état initial se transforme adiabatiquement de  $1^2\Pi_u$  à  $1^2\Sigma_u^+$ . Il s'agit d'un croisement de niveaux évité avec le deuxième état excité, dû à la présence des atomes de néon. Le devenir de la molécule est décidé très rapidement, en à peine 4000 unités atomiques. Dans cette zone de croisement évité, les couplages non-adiabatiques sont la plupart du temps importants. C'est la probabilité de saut entre les deux surfaces qui détermine le taux de dissociation. Sur la figure 7.11.c, le système reste sur sa surface d'énergie potentielle, et la molécule se dissocie à tous les coups dans l'état  $2s$ . En effet, le système comporte trop peu d'atomes de néon pour espérer produire un effet de cage, stabilisant le système dans l'état fondamental  $1^2\Sigma_g^+$ . Sur la figure 7.11.f, le saut se produit en moins de 2000 unités atomiques. Le système se stabilise ensuite dans l'état  $1^2\Pi_u$ , en conservant la majorité des atomes de néon. Les autres états électroniques se sont éloignés, et les couplages non-adiabatiques deviennent nuls, anéantissant toute possibilité de saut.

Regardons maintenant les trajectoires de la figure 7.12. Le système est cette fois-ci placé dans le second état excité typé  $1^2\Sigma_u^+$ . Comme précédemment, le système arrive très rapidement dans une région de croisement évité entre le premier et le deuxième état excité. L'état initial se transforme adiabatiquement de  $1^2\Sigma_u^+$  à  $1^2\Pi_u$ . Pendant cette transformation, les couplages non-adiabatiques sont importants, et la probabilité de sauter est forte. Sur la figure 7.12.c, le saut se produit. Le système se retrouve dans l'état  $1^2\Sigma_u^+$  et la molécule se dissocie. Sur la figure 7.12.f, le système reste sur sa surface d'énergie potentielle, et se stabilise sur l'état  $1^2\Pi_u$ . Nous pouvons noter la grande similitude entre les figures 7.11 et 7.12.

Le fait que le taux de dissociation passe de 89% à 59%, entre le premier et le deuxième état excité, provient de deux raisons distinctes. Tout d'abord, l'algorithme de Tully empêche



les sauts d'un état vers un autre plus énergétique, quand les impulsions des atomes ne sont pas suffisantes. Dans ce cas, l'énergie cinétique du système ne suffit pas à combler la différence d'énergie entre les deux états électroniques. Étant donné que la possibilité de sauter se produit au tout début de la dynamique et que l'énergie cinétique initiale est faible, le molécule  $\text{Na}_2^+$  dispose de peu de temps pour transférer son énergie potentielle aux atomes de néon. Ceci induit alors un déséquilibre dans les probabilités de saut qui sont proportionnelles aux vitesses, entre le système initialement préparé dans le premier état excité et le système préparé dans le deuxième.

La seconde raison de ce déséquilibre réside dans les couplages non-adiabatiques. Quand le système est initialement dans le premier état excité  $1^2\Pi_u$ , celui-ci se transforme adiabatiquement dans l'état  $1^2\Sigma_u^+$ . Si initialement, la différence d'énergie entre les deux premiers états excités est trop grande, le croisement devient fortement évité. Les couplages non-adiabatiques disparaissent et le système n'a pas la possibilité de sauter. Par contre, quand le système est placé dans le deuxième état excité, il abaisse son énergie potentielle jusqu'à arriver vers le premier état excité. Même si la différence d'énergie initiale entre les deux niveaux est grande, les deux surfaces se rapprochent nécessairement. Les couplages non-adiabatiques sont donc en moyenne plus forts que dans le premier cas, et la probabilité de sauter plus grande.

En ce qui concerne le troisième état excité, le taux de dissociation est quasi-nul. En premier lieu, cet état ne change pas de caractère pendant la dynamique et reste  $1^2\Pi_u$ . Cependant, les forces imposées par cet état au système favorisent l'abaissement de son énergie potentielle, de telle sorte qu'il finit par se rapprocher du second état excité. Les couplages non-adiabatiques sont forts et le saut est très probable. Si le saut n'a pas lieu au premier croisement évité, les forces agissant sur les atomes, continue de favoriser son abaissement d'énergie potentielle. À force, le saut est inévitable. Même si le saut se produit au premier croisement, il lui faut certain temps pour descendre sur le second état excité. Pendant ce temps, le premier état s'est déjà transformé en  $1^2\Sigma_u^+$  et a abaissé fortement son énergie. Le saut n'est plus possible, et le système s'est stabilisé sur l'état  $1^2\Pi_u$ .

L'influence des croisements de niveaux dans les systèmes  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$  joue un rôle primordial sur la dissociation de la molécule. Si l'état  $1^2\Sigma_u^+$  est initialement plus bas que les deux états  $1^2\Pi_u$  (cf. figure 6.9.c p. 91), chacun conserve son caractère tout au long de la dynamique. Il n'y a alors aucun croisement évité. La dissociation est inévitable si nous plaçons le système dans le premier état excité, et systématiquement évitée dans le deuxième et troisième état excité. Maintenant, si les transitions  $\Pi$  et  $\Sigma$  sont inversées, il y a au moins un croisement en début de dynamique qui offre la possibilité au système de sauter. Le taux de dissociation s'en trouve alors modifié, comme nous venons de la voir pour le système  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_8$ , qui présentent une inversion entre les transitions.

Il est remarquable que l'on ne forme que très peu de systèmes dans l'état  $2^2\Sigma_g^+$ . Ceci est dû au fait que les courbes d'énergie potentielle de l'état peuplé  $1^2\Pi_u$  sont relativement constantes, comme nous pouvons voir à droite des figures 7.11 et 7.12. Les forces agissant sur le système changent sa géométrie, qui devient planaire. Le mouvement des atomes de néon modifient peu la densité électronique de l'état  $1^2\Pi_u$ . Ainsi, l'état  $2^2\Sigma_g^+$  reste toujours éloigné et le système a peu de chance de peupler cet état.

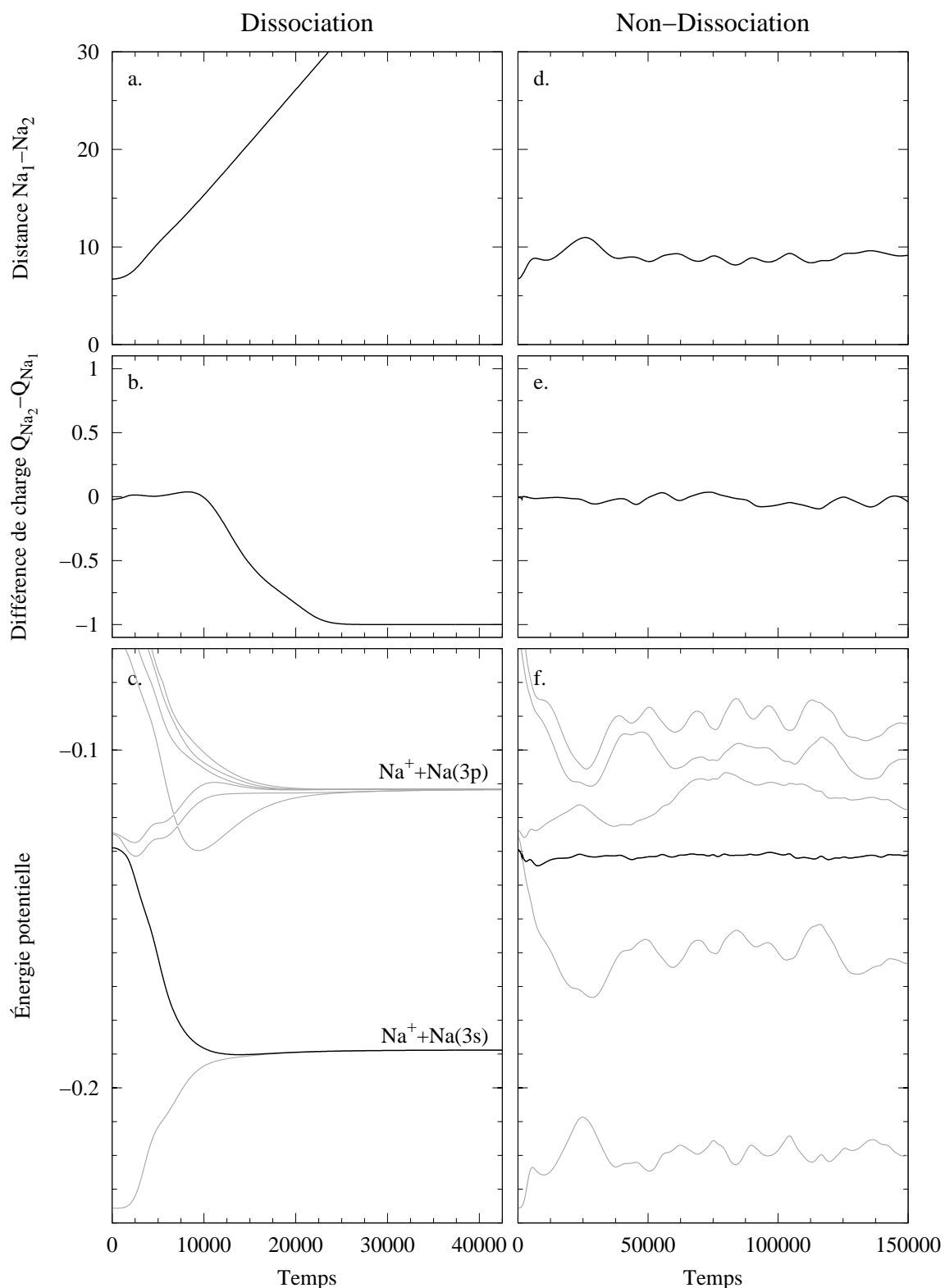
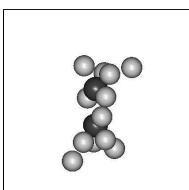


FIG. 7.11: Trajectoires du système  $Na_2^+Ne_8$  placé dans l'état n°2 typé  $1^2\Pi_u$ . La première trajectoire (a,b,c) est une dissociation dans l'état  $2s$ , la seconde (d,e,f) montre la stabilisation dans l'état  $1^2\Pi_u$ . Toutes les valeurs sont en unités atomiques. Sur les figures c et f, l'état sur lequel se trouve le système est représenté en noir.



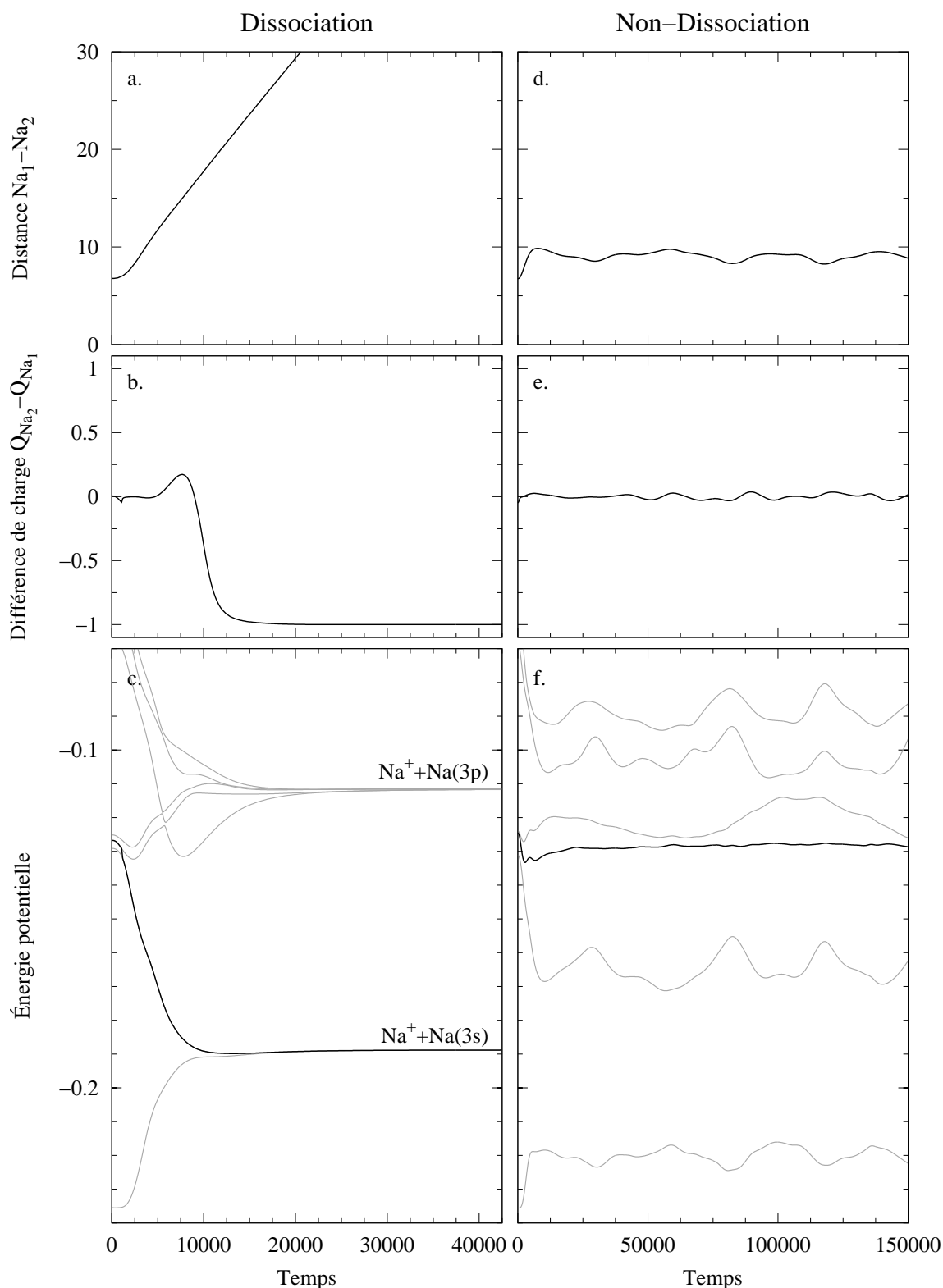


FIG. 7.12: Trajectoires du système  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_8$  placé dans l'état n°3 typé  $1^2\Sigma_u^+$ . La première trajectoire (a,b,c) est une dissociation dans l'état  $2s$ , la seconde (d,e,f) montre la stabilisation dans l'état  $1^2\Pi_u$ . Toutes les valeurs sont en unités atomiques. Sur les figures c et f, l'état sur lequel se trouve le système est représenté en noir.

### 7.4.3 Analyse des fragments

Étudions maintenant la distribution des fragments issus de la dynamique du système  $Na_2^+Ne_8$ . Dans le cas où la molécule se dissocie, l'électron se localise, et nous obtenons d'un côté un atome de sodium neutre, et de l'autre un atome ionisé. Quel que soit l'état excité considéré, ni l'ion ni l'atome de sodium n'emporte d'atome de néon avec lui. L'environnement de néon est quant à lui quasi-systématiquement atomisé. Il n'y a pas assez d'atomes de néon pour obtenir un effet de cage, analogue à celui observé pour  $Li_2^+Ne_n$ , avec  $n \geq 18$ .

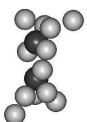
Dans le cas où la molécule  $Na_2^+$  se stabilise dans l'état  $1^2\Pi_u$ , elle conserve la majorité des atomes de néon. Nous avons tracé sur la figure 7.13.a la distribution du nombre d'atomes de néon agrégés à la molécule, en fonction de l'état initial de la dynamique. Globalement, la molécule garde de 4 à 8 atomes de néon. Seul une trajectoire déroge à cette règle pour le troisième état excité, où la molécule ne conserve qu'un seul néon. Cette trajectoire correspond à une stabilisation sur l'état  $2^2\Sigma_g^+$ .

Lorsque le système ne se dissocie pas après être placé dans le premier état excité, il atomise en moyenne un ou deux atomes de néon de moins que les autres états. Cette différence s'explique simplement en regardant le spectre d'absorption, sur la figure 7.10. Dans le premier état, le plus séparé des deux autres, le système part initialement avec moins d'énergie potentielle. Il a donc moins besoin de dissiper son énergie potentielle pour se stabiliser. Dans environ 30% des trajectoires, le système conserve même tous ses atomes de néon. Pour les autres états, ce cas là n'arrive jamais, car le surplus d'énergie potentielle nécessite l'éjection d'un atome de néon au minimum.

Le fait que le système  $Na_2^+Ne_8$  conserve toujours au moins 4 atomes de néon provient de la géométrie du système. Nous pouvons voir la figure 7.14 la géométrie d'équilibre du système  $Na_2^+Ne_8$  dans l'état fondamental, pour lequel nous avons numéroté les atomes de néon. Il existe deux groupes d'atomes de néon : (1,2,3,4) et (5,6,7,8). Au sein d'un même groupe, les atomes ont des positions équivalentes. Le deuxième groupe se trouve plus proche des atomes de sodium que le second. Deux plans perpendiculaires suffisent à contenir l'ensemble des 8 atomes de néon. Les deux états  $1^2\Pi_u$  s'étendent chacun perpendiculairement à ces plans.

L'état  $1^2\Pi_u$  de plus basse énergie possède un plan nodal (cf. figure 6.8 p. 90) confondu avec le plan engendré par le groupe de néon (5,6,7,8). La densité électronique s'étend hors de ce plan nodal. Par conséquent, l'orbitale est uniquement perturbée par le groupe de néon le plus loin de la molécule. Dans le second état  $1^2\Pi_u$ , l'orbitale est davantage perturbée, par le groupe (5,6,7,8) qui est plus proche. Son énergie est donc plus importante. Ainsi, quand la molécule se place sur un état  $1^2\Pi_u$ , les forces qui agissent sur l'environnement de néon concernent essentiellement un seul des deux groupes, dans un seul plan à la fois. L'autre groupe est bien moins perturbé, et reste lié à la molécule.

Cet effet est remarquablement bien illustré par la figure 7.13.b, où nous avons tracé la probabilité qu'un atome de néon reste lié à la molécule, en fonction de son numéro et donc de son appartenance au groupe (1,2,3,4) ou (5,6,7,8). Pour les deux premiers états excités, le système est dans l'état  $1^2\Pi_u$  de plus basse énergie. Seules les ions (1,2,3,4) les plus loins de la molécule peuvent être atomisés. L'effet est un peu moins net pour le premier état excité, à cause du faible nombre de trajectoires non-dissociatives (11% des histoires), et du moindre taux de perte d'atomes de néon. Pour le troisième état excité, il commence sa dynamique sur l'état  $1^2\Pi_u$  de plus haute énergie. Ce sont alors les ions du second groupe (5,6,7,8) qui sont éjectés.



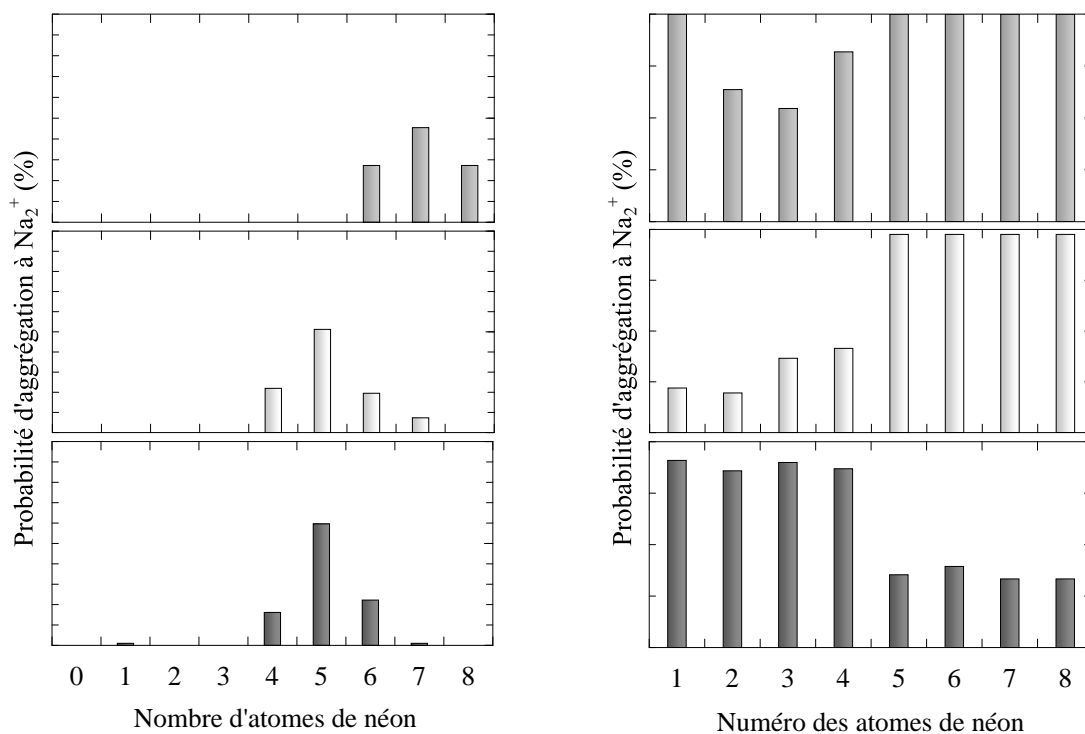
(a) Distribution du nombre d'atomes de néon agrégés à la molécule  $\text{Na}_2^+$ (b) Probabilité d'un atome de néon de s'aggréger à la molécule  $\text{Na}_2^+$ .

FIG. 7.13: Analyse des atomes de néon agrégés à la molécule  $\text{Na}_2^+$  à la fin de la dynamique du système  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_8$ , dans le cas où la molécule ne se dissocie pas. Le système est placé en début de dynamique sur trois états excités différents : le 1<sup>er</sup> état excité (■), le 2<sup>e</sup> (▒), et le 3<sup>e</sup> (░). L'échelle des ordonnées s'étend de 0 à 100% pour chaque figure.

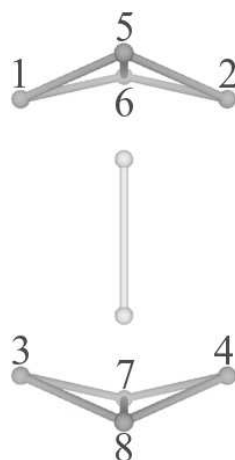


FIG. 7.14: Géométrie d'équilibre du système  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_8$  dans l'état fondamental.



Nous venons de voir que lorsque la molécule  $Na_2^+$  ne se dissociait pas, elle conservait avec elle au minimum la moitié des atomes de néon. Nous allons maintenant analyser la géométrie de ces structures résiduelles.

La figure 7.15 donne deux exemples de ces structures, que nous avons relaxées au préalable dans l'état  $1^2\Pi_u$ , pour mieux rendre compte de leur géométrie. Nous constatons que ces structures sont dans l'ensemble planes, et que les atomes de néon se placent dans le plan nodal de l'état  $1^2\Pi_u$ . Cependant, la première structure est énergétiquement plus stable que la seconde, avec une différence de 1.5 meV. D'un côté, les atomes de néon hors du plan nodal de la molécule augmentent légèrement l'énergie électronique. De l'autre, le nombre de liaisons créées entre les atomes de néon baisse davantage l'énergie potentielle.

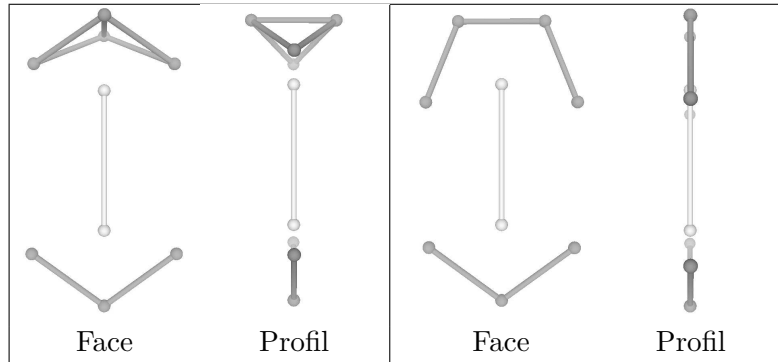
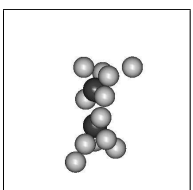


FIG. 7.15: Exemples de géométries d'équilibre des fragments  $Na_2^+Ne_7$  issus de la dynamique de  $Na_2^+Ne_8$ , relaxées dans l'état  $1^2\Pi_u$ .



## 7.5 Analyse globale

Nous allons tenter maintenant d'effectuer une analyse globale de la dynamique des systèmes  $M_2^+Ne_n$ , en fonction du type d'alcalin. Nous n'avons pas présenté les résultats obtenus pour plusieurs isomères du potassium et du sodium, car nous manquons de statistique. Cependant, les trajectoires simulées nous apportent des informations qualitatives sur ces systèmes, et permettent tout de même d'identifier les dynamiques les plus probables.

Quand nous excitons ces systèmes à partir de la géométrie relaxée sur l'état fondamental, nous arrivons soit sur la partie répulsive de l'état  $1^2\Sigma_u^+$ , soit dans le puits de l'état  $1^2\Pi_u$ . Dans le cas libre, la transition vers l'état  $1^2\Sigma_u^+$  engendre la dissociation de la molécule, tandis que la transition vers l'état  $1^2\Pi_u$  stabilise le système dans cet état.

Quel que soit le type d'alcalin et le nombre d'atomes de néon, l'état  $1^2\Sigma_u^+$  à sa distance d'équilibre présente toujours une énergie potentielle beaucoup plus basse que l'état  $1^2\Pi_u$  à la sienne. Si cet ordre est respecté à partir de la géométrie d'équilibre du fondamental, c'est-à-dire que la transition  $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$  est moins énergétique que la transition  $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Pi_u$ , alors les dynamiques sont très proches du cas libre.

Pour illustrer ces propos, nous avons représenté sur la figure 7.16 quatre trajectoires. Les deux du haut correspondent au système  $Na_2^+Ne_6$  et les deux du bas au système  $Na_2^+Ne_{12}$ . Pour  $Na_2^+Ne_6$ , l'ordre des transitions est respecté. Pour chacune des deux trajectoires, le système reste sur son état électronique et conserve le caractère  $1^2\Sigma_u^+$  ou  $1^2\Pi_u$ . Les dynamiques sont très semblables au cas libre.

Maintenant, si l'ordre des transitions n'est pas respecté, les dynamiques sont bien différentes. Les deux trajectoires du bas de la figure 7.16 présentent ces caractéristiques. Quel que soit le système, la distance d'équilibre de la molécule dans un des deux états excités est systématiquement plus longue que dans l'état fondamental. La molécule commence donc la dynamique en s'allongeant, ce qui rétablit l'ordre initial des transitions. Quand le nombre d'atomes de néon est suffisant les croisements entre les états sont évités. Ce nombre est égal à 2 pour le lithium, à 8 pour le sodium et à 9 pour le potassium. Dans le cas du sodium et du potassium, ce nombre correspond en fait à l'apparition du croisement de entre les transitions. Sur la figure en bas à droite, l'état  $1^2\Pi_u$  se transforme en  $1^2\Sigma_u^+$  et le système se dissocie. Les couplages non-adiabatiques ne sont pas très élevés, et la probabilité de sauter sur l'état supérieur est faible. Sur la figure en bas à gauche, l'état initial  $1^2\Sigma_u^+$  se transforme en  $1^2\Pi_u$ . Si le saut ne se produit pas, alors le système peut se stabiliser, sinon il se dissocie aussi. La probabilité de saut dans cette région est importante et explique les forts taux de dissociation.

L'ordre entre les transitions  $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$  et  $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Pi_u$  joue donc un rôle primordial sur le taux de dissociation du système. Pour le lithium, les transitions sont toujours inversées et le système très dissociatif. En revanche, pour le sodium et le potassium, l'inversion ne démarre pas avant respectivement 7 et 8 atomes de néon (cf. figure J.1, J.2 et J.3 page 188). Effectivement, ces petits systèmes ne se dissocient pas dans l'état  $1^2\Pi_u$ .

Lors de la stabilisation sur les états excités  $1^2\Pi_u$  ou  $2^2\Sigma_g^+$  en présence d'atomes de néon, l'état  $1^2\Sigma_u^+$  est plus ou moins éloigné. S'il est proche, le système peut sauter sur cet état et la molécule se dissocie, ce qui arrive fréquemment pour le lithium. Si il est éloigné, alors le système ne peut plus sauter, et la molécule se stabilise. Ceci est le cas pour le sodium et le potassium. Le processus de saut est d'ailleurs en règle général plus efficace pour le lithium que pour les autres alcalins, qui présentent des couplages non-adiabatiques moins importants en moyenne. Une partie de l'explication réside dans la masse des atomes alcalins. Pour une même énergie cinétique, l'atome de lithium possède une vitesse plus grande que les autres alcalins (cf. équation 5.49 page 74).

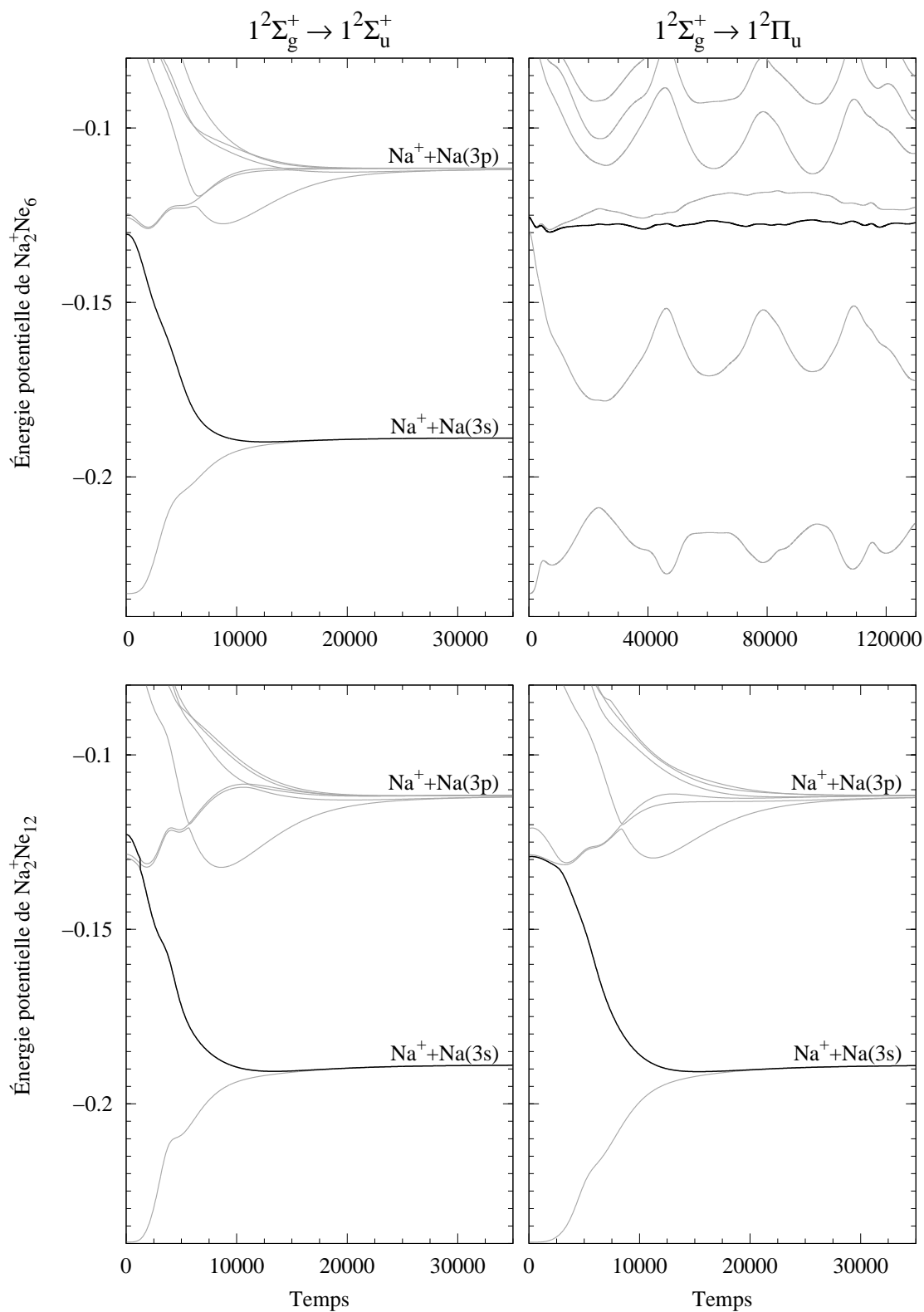
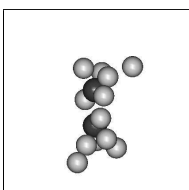


FIG. 7.16: Énergie potentielle en fonction du temps des systèmes  $Na_2^+Ne_6$  (haut) et  $Na_2^+Ne_{12}$  (bas) placés dans les états excités  $1^2\Sigma_u^+$  (gauche) et  $1^2\Pi_u$  (droite). Toutes les valeurs sont en unités atomiques. L'état sur lequel se trouve le système est représenté en trait noir.



## Chapitre 8

# Conclusion et Perspectives

### Conclusion

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier l'influence des agrégats de néon sur les propriétés statiques et dynamiques des molécules de métaux alcalins  $M_2^+$ , par le biais de simulations numériques. Ces systèmes peuvent se modéliser de manière relativement simple, car les atomes de gaz rare sont chimiquement inactifs. Les fonctions d'onde des états excités de la molécule s'étendent fortement et recouvrent les atomes de néon, ce qui rend ses propriétés très sensibles à l'environnement. Le choix de la molécule chargée renforce cet effet puisque la solvation s'effectue à l'intérieur de l'agrégat de gaz rare, et non à la surface comme pour la molécule neutre. Sa structure électronique offre de surcroît une grande variété de croisements entre les états électroniques, ce qui en fait un bon candidat pour l'étude des transitions non-radiatives.

Dans ces systèmes, le seul électron de valence partagé par les ions de la molécule suffit à rendre compte des propriétés physico-chimiques du système. À partir de ce constat, nous avons simplifié le calcul de la structure électronique en ne conservant que le seul électron de valence, qui évolue dans un potentiel modélisé. Ce potentiel est construit à partir de pseudo-potentiels semi-locaux à cœur polarisable, qui réunissent les électrons de cœur et le noyau de chaque atome. Deux types de pseudo-potentiels ont été nécessaires, pour reproduire les propriétés respectives d'un ion alcalin  $M^+$  et d'un atome de néon en présence de l'électron de valence. Une grande partie du travail de thèse a porté sur la paramétrisation de ces potentiels effectifs. Le calcul préalable des potentiels interatomiques des paires  $MNe$  et  $M^+Ne$ , à l'aide des méthodes d'interaction de configurations et des clusters couplés, a permis de paramétriser les pseudo-potentiels. La paramétrisation obtenue pour le néon a prouvé sa bonne transférabilité en fonction du type d'alcalin. L'ajustement d'un paramètre unique dépendant de la paire alcalin-néon étudiée suffit à obtenir des résultats très fins. La modélisation permet de générer de manière systématique l'ensemble des états excités représentables sur une base donnée, à l'inverse des méthodes paramétriques pour lesquelles chaque état nécessite une paramétrisation différente. Notre méthode offre une très grande flexibilité, ce qui assure une bonne transférabilité à des systèmes contenant plusieurs atomes de néon. Elle s'est révélée également très précise dans la reproduction des propriétés des atomes alcalins et des molécules  $M_2^+$  et  $MNe$ , nous assurant ainsi de la fiabilité des surfaces d'énergie potentielle pour les systèmes  $M_2^+Ne_n$ .

Nous avons ensuite effectué la dynamique des ions et des atomes de manière classique, en utilisant l'algorithme de Beeman pour résoudre les équations du mouvement. Ceci a demandé de calculer les forces agissant sur les ions et les atomes du système. Après cela, pour aller au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons incorporé à notre méthode un traitement des couplages non-adiabatiques, grâce à l'algorithme de saut de

surface de Tully. Nous sommes parvenus ainsi, dans une approche globale, à dégager toutes les observables de la dynamique.

Une fois la méthode mise en place, nous avons concentré notre travail sur l'obtention des géométries d'équilibre des systèmes  $M_2^+Ne_n$  dans leur état fondamental. Pour cela, nous sommes partis d'un grand nombre de suppositions initiales sur la géométrie de ces systèmes, pour ensuite les relaxer en diminuant progressivement l'énergie cinétique. Nous avons trouvé les géométries d'équilibre jusqu'à la première couche de solvation pour le lithium et le sodium et abouti aux structures  $Li_2^+Ne_{22}$  et  $Na_2^+Ne_{27}$ , de symétries respectives  $D_{4h}$  et  $D_{5h}$ . Ces géométries présentent de fortes ressemblances dans la manière de s'organiser avec celle des systèmes  $Na_2^+Ar_{17}$  [14] et  $I_2^-Ar_{20}$  [12, 111], de symétries respectives  $D_{5h}$  et  $D_{6h}$ . Pour le potassium, la solvation complète de la molécule n'a pu être atteinte, car le nombre d'atomes de néon nécessaires demandait des ressources numériques trop importante. Quoiqu'il en soit, nous avons pu déterminer des structures particulièrement stables de symétrie  $D_{2h}$  pour  $K_2^+Ne_{16}$  et  $K_2^+Ne_{36}$ . Chaque taille de système présente un grand nombre d'isomères métastables plus énergétiques.

Les structures d'équilibre dépendent fortement de la forme de l'orbitale de l'électron de valence, et du rapport entre les énergies de liaisons des paires  $M^+Ne$  et  $NeNe$ . Dans le cas du lithium, c'est principalement l'interaction  $Li^+Ne$  qui impose la symétrie au système, tandis que pour le potassium c'est davantage l'interaction entre atomes de néon. Le sodium présente un cas intermédiaire. En ce qui concerne la forme de l'orbitale, il est intéressant de noter que la structure de la molécule  $I_2^-$  se développe à partir du plan nodal, alors que la nucléation dans le cas des molécules  $M_2^+$  se fait autour de leurs extrémités.

À partir de ces géométries d'équilibre, nous en avons déduit les propriétés statiques des systèmes  $M_2^+Ne_n$ . Nous avons notamment repéré des structures particulièrement stables en examinant les énergies de liaison. Enfin, nous avons établi le spectre des trois premières transitions électroniques en fonction du nombre d'atomes de néon, et révélé l'existence d'inversions entre les énergies de transition. Ces inversions se produisent à partir d'un certain nombre d'atomes de néon, égal respectivement à 0, 8 et 9 pour les molécules  $Li_2^+$ ,  $Na_2^+$  et  $K_2^+$ .

Nous avons ensuite étudié la dynamique non-adiabatique de ces systèmes, après les avoir placés sur un des trois premiers états excités. Le résultat le plus remarquable est sans doute l'influence de l'ordre des énergies de transition initiales sur le taux de dissociation. Si la transition  $\Sigma$  se situe en dessous de la transition  $\Pi$ , alors les dynamiques sont très semblables au cas de la molécule libre. Dans ce cas, l'état  $1^2\Sigma_u^+$  est dissociatif et l'état  $1^2\Pi_u$  liant. Par contre, si l'ordre des transitions est inversé, le taux de dissociation de l'état  $1^2\Pi_u$  devient important et celui de l'état  $1^2\Sigma_u^+$  baisse plus ou moins selon le nombre d'atomes de néon et le type d'alcalin. Le lithium présente toujours cette inversion entre les transitions quel que soit le nombre d'atomes de néon, ce qui rend les systèmes  $Li_2^+Ne_n$  très dissociatifs en règle générale. Pour les deux autres alcalins, cette inversion ne se produit qu'à partir d'une petite dizaine d'atomes de néon. De plus, le processus de saut est moins efficace pour le sodium et le potassium que pour le lithium, ce qui rend ces systèmes moins dissociatifs. Dans les trajectoires non-dissociatives, la stabilisation de la molécule se produit préférentiellement sur un état issu du premier niveau excité  $p$ , et très généralement sur l'état  $1^2\Pi_u$ . Pour le lithium, la stabilisation dans les états  $1^2\Pi_u$  ou  $2^2\Sigma_g^+$  dépend en revanche fortement du nombre d'atomes de néon. À partir de 5 atomes de néon, la molécule se place quasi-systématiquement sur l'état  $2^2\Sigma_g^+$ .



Nous avons également observé l'existence d'un effet de cage pour les systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$  à partir de 18 atomes de néon. Dans ce cas, la molécule  $\text{Li}_2^+$  se débarrasse de quasiment tous ses atomes de néon, et arrive à se stabiliser dans l'état fondamental  $1^2\Sigma_g^+$ . Il existe un seuil dans l'énergie cinétique qu'emporte l'environnement de néon, en dessous duquel l'effet de cage n'est plus possible. Par manque de temps, nous n'avons pu effectuer une statistique sur les gros systèmes  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$  et  $\text{K}_2^+\text{Ne}_n$ , et ainsi démontrer ou non l'existence d'un effet de cage sur ces systèmes. L'effet observé pour la molécule  $\text{Na}_2^+$  dans des agrégats d'argon est bien plus important que pour le néon, et tient entre autre du fait que le potentiel Ar-Ar est environ 4 fois plus profond que le potentiel Ne-Ne. Nous retrouvons également un fort effet de cage pour les systèmes  $\text{Cl}_2\text{Xe}_n$  [114], pour lesquels la dissociation de la molécule est brusquement empêchée lorsque la première couche de solvatation est fermée.

Une analyse des fragments  $\text{M}_2^+\text{Ne}_p$  issus des dynamiques, pour les trajectoires où la molécule ne se dissocie pas, révèle que les systèmes à base de lithium conservent très peu d'atomes de néon, alors que les systèmes contenant du sodium en gardent beaucoup plus. Par contre, lorsque la molécule se dissocie, le fragment chargé  $\text{M}^+\text{Ne}_p$  contenant l'ion alcalin, conserve avec lui un certain nombre  $p$  d'atomes de néon. Pour le lithium, ce nombre croît avec le nombre initial  $n$  de d'atomes de néon, tandis que pour le sodium, l'ion  $\text{Na}^+$  se débarrasse systématiquement de tous les atomes de l'agrégat.

Enfin, les petits systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$  qui se dissocient à partir de l'état  $1^2\Pi_u$  et qui possèdent des structures de néon différentes à chaque extrémité, présentent une localisation préférentielle de l'électron. L'électron se localise en règle général sur l'ion lithium positionné du côté de la structure de néon la plus grosse.

## Perspectives

En ce qui concerne les perspectives, nous allons tous d'abord considérer les améliorations possibles de notre modélisation des systèmes  $\text{M}_2^+\text{Ne}_n$ . Pour la structure électronique, l'interaction entre deux ions alcalins est représentée par un modèle de potentiel, qui contient la répulsion coulombienne entre les charges effectives des ions et une partie de la polarisation limitée aux interactions charge-dipôle. Il serait intéressant d'effectuer des calculs *ab initio* de ces potentiels interatomique  $\text{M}_2^+$ , afin de rendre compte de l'importance des effets de polarisation d'ordres supérieurs et des effets de dispersion.

Pour les pseudo-potentiels, nous avons utilisé des gaussiennes pour reproduire le potentiel créé par les électrons de cœur, qui appartiennent à des orbitales  $s$  pour le lithium, et  $s$  et  $p$  pour les autres alcalins. Nous intégrons de manière numérique cette partie du potentiel, et par conséquent le choix des fonctions importe peu. Si nous remplaçons les gaussiennes par des fonctions de Slater, la description des orbitales occupées n'en sera a priori que meilleure. En effet, nos pseudo-potentiels ont tendance à ne pas être suffisamment répulsifs à grande distance. Ceci influe sur les énergies des niveaux atomiques très excités, qui sont légèrement trop profondes. L'utilisation des fonctions de Slater pourrait permettre dans une certaine mesure de compenser ce phénomène.

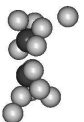
Pour la dynamique des ions et des atomes du système, l'intégration numérique permet d'obtenir une bonne conservation de l'énergie totale du système. Nous souhaiterions cependant connaître l'influence de la prise en compte des états vibrationnels et donc le traitement quantique de tout le système, sur les résultats des dynamiques. En effet, des questions restent en suspens au sujet de l'algorithme de Tully, qui n'est qu'une solution algorithmique à un problème physique complexe. Dans quelle mesure est-il véritablement prédictif sur les observables de la dynamique, et quelle est l'influence des interférences entre les différentes trajectoires possibles? Un des objectifs à moyen terme est d'étudier quan-

tiquement les systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_1$  et  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_2$ . Ces systèmes possèdent des comportements relativement différents et possèdent un nombre de degrés de liberté accessible à un traitement entièrement quantique.

À court terme, le but est de compléter la statistique sur les trois types de systèmes pour obtenir un taux de dissociation quantitatif sur toute la gamme de taille, associé à une analyse des fragments résiduels. Ensuite, la dynamique des isomères de plus haute énergie permettrait aussi d'obtenir des renseignements complémentaires, reposant notamment sur l'influence de la géométrie pour un même nombre d'atomes de néon. Une autre voie intéressante consisterait à échanger les atomes de néon pour des atomes de gaz rare plus lourd. Quelques tests préliminaires sur l'atome d'argon montrent qu'il serait nécessaire d'améliorer notre modèle afin d'obtenir les surfaces d'énergie potentielle avec une bonne précision. Ceci passe par une meilleure intégration des effets de polarisation dynamique [83]. En effet, le modèle actuel fait l'hypothèse que les énergies des orbitales de l'alcalin sont négligeables devant celles du gaz rare. Ceci n'est plus tout à fait vrai pour les atomes de gaz rare les plus lourds. Une telle étude pourrait nous donner une vision plus globale des systèmes alcalin-gaz-rare. En particulier, la cohésion des atomes de gaz rare plus lourds est beaucoup plus forte et l'édifice plus solide, ce qui doit renforcer l'effet de cage. C'est d'ailleurs ce que l'on obtient pour  $\text{Na}_2^+\text{Ar}_{17}$  [14] et  $\text{I}_2^-\text{Ar}_{20}$  [12, 111].

Un autre objectif à brève échéance est de travailler sur la spectrométrie d'un atome alcalin isolé dans une matrice de néon. Un tel travail pour l'atome de lithium a été réalisé expérimentalement par Fajardo [96], qui a montré l'existence d'une levée de dégénérescence de l'état  $2p$  du lithium par effet Jahn-Teller. Nos recherches préliminaires sur ce système confirment l'existence de cet effet. Il nous faut cependant inclure des effets de délocalisation quantique associés au mouvement nucléaire pour espérer obtenir des résultats quantitatifs. Si nous y parvenons, sans induire un coût numérique trop élevé, nous pouvons envisager à plus long terme de modéliser par la même méthode des gouttelettes d'hélium contenant des impuretés alcalines.

Enfin, si des calculs plus précis sont envisageables pour des petits isomères, afin de tester la validité de l'algorithme de Tully et de notre simulation, il semble intéressant de réaliser des expériences de production de systèmes  $\text{M}_2^+\text{Ne}_n$ , pour  $n$  plus grand que quelques unités. Nous obtiendrions alors un point de comparaison pour les isomères plus gros. Nous avons montré que nous disposons de plusieurs observables à la fois accessibles et utiles à l'expérience, telles que le taux de dissociation, la distribution en masse des fragments chargés et le spectre d'absorption ou de photo-déplétion. Nous pouvons aussi imaginer des expériences plus fines de type pompe-sonde, analogue à celles réalisées sur des molécules diatomiques [113]. Celles-ci permettraient de sonder la dynamique, et en particulier l'allongement du dimère. Dans le cas où l'effet de cage existe, ces expériences offriraient la possibilité de démontrer l'existence d'une phase temporelle au cours de laquelle la molécule se prédissocie, comme cela a été montré par le calcul pour  $\text{I}_2^-\text{Ar}_n$ ,  $\text{Na}_2^+\text{Ar}_n$ , et dans le cas présent  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$ . Sur la production des agrégats  $\text{M}_2^+\text{Ne}_n$  eux-mêmes, il est tout à fait possible d'effectuer des simulations de la molécule alcaline dans un gaz de néon. Une telle étude fournirait des renseignements sur l'agglomération des atomes de néon.



# Annexe A

## Bases des calculs *ab initio*

Nous regroupons dans cette annexe, les bases de gaussiennes utilisées dans nos calculs *ab initio* des potentiels interatomiques des alcalins-néons. Les valeurs des coefficients sont en unités atomiques, et désignent l'exposant d'une gaussienne définie par l'équation 3.15.

### Base du néon

156 fonctions de bases : 16s11p6d4f3g2h

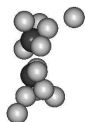
Type	s	p	d	f	g	h
ANO-L [55]	14	9	4	3		
	166165.08	234.94500	6.4200000	4.1900000		
	23107.524	55.077385	2.2470000	1.1676000		
	5060.1539	17.389549	.78645000	.67040000		
	1384.6123	6.3895370	.27525750			
	436.51258	2.5420820				
	153.47148	1.0337640				
	59.389087	.41878800				
	24.861967	.16462700				
	11.015704	.05761900				
	4.9651750					
	1.9365030					
	.76572800					
	.29553800					
	.10343800					
Polarisation	1	1	1			
	.04137520	.02304760	.09634013			
Diffuses	1	1	1	1		
	.01655008	.00921904	.03853605	.26816000		
Répulsives					3	2
					1.3000000	.80000000
					.65000000	.40000000
					.37500000	



## Base du lithium

148 fonctions de bases : 16s10p5d4f3g2h

Type	s	p	d	f	g	h
ANO-L [54]	10	8	4	3		
	9497.9344	13.119504	.45000000	.24000000		
	1416.8112	3.0774242	.15750000	.09600000		
	321.45994	1.0988005	.05512500	.03840000		
	91.124163	.43577840	.01929380			
	29.999891	.18024320				
	11.017631	.07613330				
	4.3728010	.03254650				
	1.8312560	.01401820				
	.80226100					
	.36264800					
Diffuses	6	2	1	1		
	.16319160	.00630819	.00771752	.01536000		
	.07343622	.00283868				
	.03304629					
	.01487080					
	.00669187					
	.00301134					
Répulsives					3	2
					1.3000000	.80000000
					.65000000	.40000000
					.37500000	



## Base du sodium

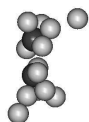
### 175 fonctions de bases : 19s14p6d5f3g2h

Type	s	p	d	f	g	h
ANO-L [54]	17	12	5	4		
	138773.72	383.79172	2.1565090	.82036225		
	20325.899	94.398072	.86260360	.32814490		
	5878.6049	32.361507	.34514180	.15734730		
	2015.4373	12.054352	.13809690	.07544890		
	739.62658	4.6417186	.05525480			
	280.82116	1.8172876				
	108.71501	.71827120				
	42.601572	.28558030				
	16.829817	.11399470				
	6.6864486	.04562920				
	2.6674877	.01830100				
	1.0674621	.00732040				
	.42818910					
	.17208010					
	.06925880					
	.02790920					
	.01116330					
Diffuses	2	2	1	1		
	.00446532	.00292816	.02210192	.03621547		
	.00178613	.00117126				
Répulsives					3	2
					1.3000000	.80000000
					.65000000	.40000000
					.37500000	

## Base du potassium

189 fonctions de bases : 23s18p7d4f3g2h

Type	s	p	d	f	g	h
ANO-L [54]	21	16	5	4		
	6576347.4	17279.247	10.860000	5.7485600		
	801506.06	3174.6605	4.3114200	2.2821770		
	156991.23	908.75618	1.7116330	.90602400		
	39650.552	321.74904	.67951800	.35969100		
	11842.466	129.24032	.26976800			
	3994.1113	56.430304				
	1473.5733	26.127542				
	580.77629	12.520887				
	240.86482	6.1352305				
	104.32525	3.0395264				
	46.908648	1.4397384				
	21.596292	.66918711				
	8.7366174	.30400564				
	3.8774840	.12160225				
	1.6170683	.04864090				
	.69722865	.01945636				
	.27992003					
	.11196801					
	.04478720					
	.01791488					
	.00716595					
Diffuses	1	2	2			
	.00358297	.00824000	.10100000			
		.00412000	.04300000			
Répulsives					3	2
					3.0429000	1.6107000
					1.2171600	.64428000
					.48686400	



## Annexe B

# Valeurs des potentiels alcalin–néon

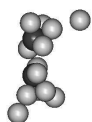
Nous présentons les valeurs des potentiels alcalins–néon, issus de nos calculs *ab initio*. Les positions sont en unités atomiques, tandis que les différences d'énergies sont définies en mH, soit  $10^{-3}$  unités atomiques.

### Potentiel des alcalins ionisés–néon dans leur état $X^1\Sigma$

Li <sup>+</sup> Ne		Na <sup>+</sup> Ne		K <sup>+</sup> Ne			
R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{CCSD(T)}$
3.00	6.56787e+0	3.70	5.05998e+0	4.00	1.79997e+1	9.50	-1.92120e -1
3.10	2.98668e+0	3.85	1.86631e+0	4.15	1.15313e+1	10.00	-1.53920e -1
3.20	3.91104e -1	4.00	-1.34890e -1	4.30	7.03817e+0	10.50	-1.24890e -1
3.30	-1.47887e+0	4.10	-9.78070e -1	4.50	3.16369e+0	11.00	-1.02460e -1
3.40	-2.76092e+0	4.25	-1.81001e+0	4.70	8.82920e -1	11.50	-8.49200e -2
3.55	-3.91990e+0	4.40	-2.24678e+0	4.80	1.43840e -1	12.00	-7.10100e -2
3.70	-4.45591e+0	4.55	-2.42915e+0	4.90	-4.02320e -1	13.00	-5.08600e -2
3.80	-4.58426e+0	4.65	-2.48921e+0	5.00	-7.97630e -1	14.00	-3.74200e -2
3.90	-4.58773e+0	4.75	-2.46713e+0	5.10	-1.07569e+0	15.00	-2.81700e -2
4.00	-4.50295e+0	4.80	-2.44199e+0	5.20	-1.26316e+0	16.00	-2.16400e -2
4.20	-4.17267e+0	5.00	-2.28071e+0	5.30	-1.38121e+0	18.00	-1.34000e -2
4.50	-3.51570e+0	5.35	-1.90141e+0	5.40	-1.44658e+0	20.00	-8.77000e -3
4.90	-2.66274e+0	5.90	-1.34462e+0	5.50	-1.47239e+0	25.00	-3.62000e -3
5.40	-1.83827e+0	6.35	-1.00518e+0	5.60	-1.46895e+0		
6.10	-1.11015e+0	6.75	-7.83560e -1	5.70	-1.44431e+0		
6.80	-6.99863e -1	7.38	-5.46068e -1	5.90	-1.35482e+0		
7.50	-4.62264e -1	8.40	-3.22761e -1	6.20	-1.17647e+0		
8.40	-2.87654e -1	9.75	-1.60912e -1	6.50	-9.94030e -1		
9.50	-1.72715e -1	11.25	-8.79700e -2	6.80	-8.30590e -1		
10.90	-9.80800e -2	13.00	-4.86596e -2	7.10	-6.92260e -1		
11.60	-7.59767e -2	16.00	-2.09397e -2	7.50	-5.44990e -1		
13.00	-4.76339e -2			8.00	-4.09360e -1		
14.00	-3.51551e -2			8.50	-3.12840e -1		
16.00	-2.02966e -2			9.00	-2.43220e -1		

## Potentiels du lithium-néon

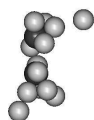
$X^2\Sigma$		$A^2\Pi$		$B^2\Sigma$	
R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{SDCI-DAV}$
3.00	2.20275e+1	3.00	1.42948e+1	3.00	3.39657e+1
3.10	1.82021e+1	3.30	4.88325e+0	3.10	3.02357e+1
3.20	1.53060e+1	3.50	1.91979e+0	3.20	2.74392e+1
3.30	1.31064e+1	3.70	3.40650e -1	3.30	2.53330e+1
3.40	1.14302e+1	3.85	-3.33389e -1	3.40	2.37299e+1
3.50	1.01355e+1	4.00	-6.93718e -1	3.50	2.24864e+1
3.60	9.12515e+0	4.10	-8.30710e -1	3.60	2.14927e+1
3.70	8.31720e+0	4.20	-9.09213e -1	3.70	2.06660e+1
3.80	7.66388e+0	4.35	-9.53084e -1	3.80	1.99443e+1
3.90	7.11837e+0	4.40	-9.53369e -1	3.90	1.92827e+1
4.00	6.64969e+0	4.50	-9.38934e -1	4.00	1.86492e+1
4.10	6.23511e+0	4.70	-8.79295e -1	4.10	1.80226e+1
4.20	5.85871e+0	5.00	-7.52645e -1	4.20	1.73900e+1
4.30	5.50936e+0	5.40	-5.89544e -1	4.30	1.67446e+1
4.40	5.17972e+0	5.90	-4.27445e -1	4.40	1.60842e+1
4.50	4.86490e+0	6.30	-3.38085e -1	4.50	1.54101e+1
4.60	4.56196e+0	6.90	-2.42942e -1	4.60	1.47254e+1
4.70	4.27541e+0	7.50	-1.75611e -1	4.70	1.40347e+1
4.80	3.99254e+0	8.50	-1.03607e -1	4.80	1.33429e+1
4.90	3.71914e+0	9.70	-5.52850e -2	4.90	1.26552e+1
5.00	3.45122e+0	11.20	-2.56545e -2	5.00	1.19762e+1
5.10	3.19560e+0	12.60	-1.32103e -2	5.10	1.13101e+1
5.20	2.95273e+0	14.70	-5.01171e -3	5.20	1.06607e+1
5.30	2.72096e+0			5.30	1.00309e+1
5.40	2.50102e+0			5.40	9.42302e+0
5.50	2.29226e+0			5.50	8.83876e+0
5.60	2.09532e+0			5.60	8.27936e+0
5.70	1.91025e+0			5.70	7.74551e+0
5.80	1.73660e+0			5.80	7.23758e+0
5.90	1.57493e+0			5.90	6.75556e+0
6.00	1.42620e+0			6.00	6.29919e+0
6.10	1.29138e+0			6.10	5.86797e+0
6.20	1.16003e+0			6.20	5.46131e+0
6.30	1.04310e+0			6.30	5.07840e+0
6.40	9.29610e -1			6.40	4.71842e+0
6.50	8.29249e -1			6.50	4.38042e+0
6.60	7.37938e -1			6.60	4.06345e+0
6.70	6.54740e -1			6.70	3.76654e+0
6.80	5.79110e -1			6.80	3.48871e+0
6.90	5.10402e -1			6.90	3.22898e+0
7.00	4.47701e -1			7.00	2.98639e+0
7.10	3.91468e -1			7.10	2.76000e+0
7.20	3.40429e -1			7.20	2.54890e+0
7.30	2.95222e -1			7.30	2.35222e+0



$X^2\Sigma$				$B^2\Sigma$			
R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{SDCI-DAV}$	R	$V_{SDCI-DAV}$
7.40	2.60405e-1	12.20	-1.61908e-2	7.40	2.16908e+0	12.20	-5.0500e-3
7.50	2.23778e-1	12.30	-1.54928e-2	7.50	1.99871e+0	12.30	-6.8600e-3
7.60	1.91076e-1	12.40	-1.48186e-2	7.60	1.84030e+0	12.40	-8.4200e-3
7.70	1.61954e-1	12.50	-1.41683e-2	7.70	1.69314e+0	12.50	-9.7700e-3
7.80	1.36644e-1	12.60	-1.35422e-2	7.80	1.55650e+0	12.60	-1.0920e-2
7.90	1.13767e-1	12.70	-1.29398e-2	7.90	1.42973e+0	12.70	-1.1870e-2
8.00	9.35624e-2	12.80	-1.23611e-2	8.00	1.31218e+0	12.80	-1.2680e-2
8.10	7.57743e-2	12.90	-1.18055e-2	8.10	1.20327e+0	12.90	-1.3330e-2
8.20	6.01625e-2	13.00	-1.12726e-2	8.20	1.10244e+0	13.00	-1.3860e-2
8.30	4.35071e-2	13.10	-1.07616e-2	8.30	1.00899e+0	13.10	-1.4280e-2
8.40	2.81833e-2	13.20	-1.02891e-2	8.40	9.22700e-1	13.20	-1.4580e-2
8.50	1.85276e-2	13.30	-9.82068e-3	8.50	8.42970e-1	13.30	-1.4800e-2
8.60	9.66931e-3	13.40	-9.37263e-3	8.60	7.69340e-1	13.40	-1.4940e-2
8.70	2.05126e-3	13.50	-8.94420e-3	8.70	7.01400e-1	13.50	-1.5010e-2
8.80	-4.45065e-3	13.60	-8.53478e-3	8.80	6.38750e-1	13.60	-1.5010e-2
8.90	-9.96395e-3	13.70	-8.14354e-3	8.90	5.81020e-1	13.70	-1.4980e-2
9.00	-1.45993e-2	13.80	-7.76988e-3	9.00	5.27880e-1	13.80	-1.4880e-2
9.10	-1.87036e-2	13.90	-7.41310e-3	9.10	4.78970e-1	13.90	-1.4750e-2
9.20	-2.18919e-2	14.00	-7.07273e-3	9.20	4.33990e-1	14.00	-1.4570e-2
9.30	-2.47435e-2	14.10	-6.74743e-3	9.30	3.92680e-1	14.10	-1.4370e-2
9.40	-2.73240e-2	14.20	-6.43725e-3	9.40	3.54750e-1	14.20	-1.4140e-2
9.50	-2.89166e-2	14.30	-6.14664e-3	9.50	3.19960e-1	14.30	-1.3900e-2
9.60	-3.01020e-2	14.40	-5.86390e-3	9.60	2.88090e-1	14.40	-1.3630e-2
9.70	-3.09459e-2	14.50	-5.59419e-3	9.70	2.58890e-1	14.50	-1.3350e-2
9.80	-3.13226e-2	14.60	-5.33674e-3	9.80	2.32180e-1	14.60	-1.3060e-2
9.90	-3.16149e-2	14.70	-5.09146e-3	9.90	2.07750e-1	14.70	-1.2750e-2
10.00	-3.17361e-2	14.80	-4.85736e-3	10.00	1.85440e-1	14.80	-1.2440e-2
10.10	-3.16858e-2	14.90	-4.63392e-3	10.10	1.65100e-1	14.90	-1.2120e-2
10.20	-3.14920e-2	15.00	-4.42089e-3	10.20	1.46550e-1	15.00	-1.1800e-2
10.30	-3.10786e-2	15.25	-3.93034e-3	10.30	1.29670e-1	15.25	-1.1000e-2
10.40	-3.05553e-2	15.50	-3.51022e-3	10.40	1.14290e-1	15.50	-1.0210e-2
10.50	-2.99419e-2	15.75	-3.12074e-3	10.50	1.00330e-1	15.75	-9.4500e-3
10.60	-2.92558e-2	16.00	-2.77364e-3	10.60	8.76700e-2	16.00	-8.7300e-3
10.70	-2.84238e-2	16.50	-2.18792e-3	10.70	7.62000e-2	16.50	-7.3900e-3
10.80	-2.76358e-2	17.00	-1.71945e-3	10.80	6.58100e-2	17.00	-6.3500e-3
10.90	-2.68148e-2	17.50	-1.33030e-3	10.90	5.64200e-2	17.50	-5.2900e-3
11.00	-2.59707e-2	18.00	-1.02517e-3	11.00	4.79600e-2	18.00	-4.4100e-3
11.10	-2.51119e-2	19.00	-5.74315e-4	11.10	4.03200e-2	19.00	-3.1300e-3
11.20	-2.42457e-2			11.20	3.34600e-2	20.00	-2.2500e-3
11.30	-2.33783e-2			11.30	2.73000e-2	21.00	-1.6500e-3
11.40	-2.25152e-2			11.40	2.17600e-2	22.00	-1.3900e-3
11.50	-2.17302e-2			11.50	1.68700e-2	23.00	-1.1000e-3
11.60	-2.08813e-2			11.60	1.24900e-2	24.00	-8.9000e-4
11.70	-2.00548e-2			11.70	8.64000e-3	25.00	-7.7000e-4
11.80	-1.92632e-2			11.80	5.18000e-3	27.50	-5.4000e-4
11.90	-1.84749e-2			11.90	2.11000e-3	30.00	-4.1000e-4
12.00	-1.76575e-2			12.00	-6.00000e-4	40.00	-2.8000e-4

## Potentiels du sodium-néon

$X^2\Sigma$		$A^2\Pi$		$B^2\Sigma$	
R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{SDCI-DAV}$
3.00	7.80748E+01	3.30	2.83631E+01	3.00	7.67683E+01
3.10	6.17427E+01	3.60	1.13727E+01	3.10	6.08383E+01
3.20	4.91326E+01	3.90	3.94376E+00	3.20	4.86646E+01
3.30	3.93842E+01	4.20	8.30848E-01	3.30	3.93787E+01
3.40	3.18354E+01	4.40	-8.62340E-02	3.40	3.23102E+01
3.50	2.59771E+01	4.50	-3.50659E-01	3.50	2.69421E+01
3.60	2.14172E+01	4.60	-5.36104E-01	3.60	2.28750E+01
3.70	1.78546E+01	4.70	-6.49753E-01	3.70	1.98003E+01
3.80	1.50576E+01	4.80	-7.25577E-01	3.80	1.74799E+01
3.90	1.28483E+01	4.90	-7.59450E-01	3.90	1.57295E+01
4.00	1.10901E+01	5.00	-7.70620E-01	4.00	1.44072E+01
4.10	9.67755E+00	5.10	-7.64513E-01	4.10	1.34031E+01
4.20	8.53139E+00	5.25	-7.30922E-01	4.20	1.26331E+01
4.30	7.59031E+00	5.40	-6.90648E-01	4.30	1.20324E+01
4.40	6.80394E+00	5.80	-5.56449E-01	4.40	1.15519E+01
4.50	6.14024E+00	6.40	-3.88926E-01	4.50	1.11543E+01
4.60	5.57082E+00	6.90	-2.92208E-01	4.60	1.08115E+01
4.70	5.07519E+00	7.60	-2.03261E-01	4.70	1.05036E+01
4.80	4.63790E+00	8.60	-1.25531E-01	4.80	1.02155E+01
4.90	4.24735E+00	9.70	-7.58550E-02	4.90	9.93700E+00
5.00	3.89487E+00	11.10	-4.05542E-02	5.00	9.66115E+00
5.10	3.57005E+00	13.00	-1.91415E-02	5.10	9.38357E+00
5.29	3.03065E+00	14.60	-1.01387E-02	5.20	9.10178E+00
5.48	2.56631E+00	17.00	-4.16964E-03	5.30	8.81469E+00
5.67	2.16329E+00			5.40	8.52221E+00
5.86	1.81301E+00			5.50	8.22493E+00
6.05	1.50916E+00			5.60	7.92384E+00
6.24	1.24681E+00			5.70	7.62024E+00
6.43	1.02164E+00			5.80	7.31552E+00
6.62	8.29637E-01			5.90	7.01111E+00
6.81	6.67148E-01			6.00	6.70843E+00
6.99	5.37203E-01			6.10	6.40895E+00
7.18	4.22201E-01			6.20	6.11352E+00
7.37	3.26977E-01			6.30	5.82337E+00
7.56	2.48731E-01			6.40	5.53942E+00
7.75	1.84943E-01			6.50	5.26248E+00
7.94	1.33435E-01			6.62	4.93587E+00
8.07	1.04218E-01			6.90	4.23105E+00
8.20	7.91471E-02			7.22	3.51279E+00
8.34	5.63810E-02			7.56	2.85247E+00
8.47	3.86745E-02			7.94	2.23466E+00
8.60	2.37161E-02			8.41	1.62636E+00
8.71	1.30075E-02			8.88	1.16250E+00

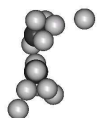


$X^2\Sigma$		$B^2\Sigma$	
R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{SDCI-DAV}$
8.83	3.09645E-03	9.45	7.56620E-01
8.94	-4.52349E-03	10.02	4.78320E-01
9.05	-1.09394E-02	10.59	2.92340E-01
9.17	-1.67139E-02	11.15	1.72900E-01
9.28	-2.10346E-02	11.53	1.16970E-01
9.40	-2.48374E-02	11.91	7.62000E-02
9.51	-2.75908E-02	12.29	4.75800E-02
9.62	-2.97352E-02	12.67	2.70300E-02
9.74	-3.14795E-02	12.85	1.96000E-02
9.85	-3.26029E-02	13.04	1.30500E-02
9.96	-3.33452E-02	13.23	7.75000E-03
10.08	-3.37831E-02	13.46	2.58000E-03
10.19	-3.38984E-02	13.74	-2.37000E-03
10.30	-3.37828E-02	14.03	-5.50000E-03
10.42	-3.34387E-02	14.31	-7.76000E-03
10.57	-3.27478E-02	14.59	-9.41000E-03
10.74	-3.16965E-02	14.88	-1.04300E-02
10.93	-3.02854E-02	15.16	-1.08900E-02
11.12	-2.87130E-02	15.44	-1.09500E-02
11.34	-2.67854E-02	15.73	-1.08000E-02
11.57	-2.47184E-02	16.01	-1.03900E-02
11.85	-2.22718E-02	16.29	-9.88000E-03
12.19	-1.94689E-02	16.64	-9.13000E-03
12.63	-1.62045E-02	17.01	-8.26000E-03
13.23	-1.24890E-02	17.49	-7.09000E-03
13.89	-9.36406E-03	18.15	-5.76000E-03
14.56	-7.02391E-03	18.90	-4.49000E-03
15.22	-5.28387E-03	19.85	-3.25000E-03
15.97	-3.88550E-03	21.17	-2.00000E-03
16.82	-2.78931E-03	22.68	-1.35000E-03
17.86	-1.90164E-03	24.20	-7.90000E-04
19.00	-1.28558E-03	26.09	-3.60000E-04
20.42	-7.98271E-04		



## Potentiels du potassium-néon

$X^2\Sigma$		$A^2\Pi$		$B^2\Sigma$	
R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{CCSD(T)}$	R	$V_{SDCI-DAV}$
3.75	4.36188E+01	3.60	5.34641E+01	3.50	7.64675E+01
4.00	2.58074E+01	3.80	3.27205E+01	4.00	2.69585E+01
4.25	1.56838E+01	4.00	1.95793E+01	4.50	1.17448E+01
4.50	9.94571E+00	4.20	1.13569E+01	5.25	6.68043E+00
4.75	6.67148E+00	4.40	6.28635E+00	6.00	5.57503E+00
5.00	4.76135E+00	4.60	3.21510E+00	6.75	4.52229E+00
5.25	3.59340E+00	4.80	1.39825E+00	7.50	3.35815E+00
5.50	2.83520E+00	5.00	3.58450E-01	8.25	2.31905E+00
6.00	1.88940E+00	5.10	3.02200E-02	9.00	1.51395E+00
6.50	1.28003E+00	5.20	-2.07530E-01	9.75	9.42440E-01
7.00	8.40390E-01	5.30	-3.75590E-01	10.50	5.60500E-01
7.50	5.18850E-01	5.40	-4.90330E-01	11.25	3.17110E-01
8.00	3.00240E-01	5.50	-5.64580E-01	12.00	1.68400E-01
8.50	1.62500E-01	5.60	-6.08400E-01	12.50	1.05130E-01
9.00	7.29600E-02	5.70	-6.29600E-01	13.00	6.18000E-02
9.50	2.00100E-02	5.80	-6.34260E-01	13.50	3.28300E-02
9.75	3.09000E-03	5.90	-6.27040E-01	14.00	1.40500E-02
10.00	-9.15000E-03	6.00	-6.11530E-01	14.50	2.31000E-03
10.25	-1.77400E-02	6.10	-5.90440E-01	15.00	-4.61000E-03
10.50	-2.35200E-02	6.30	-5.39230E-01	15.50	-8.35000E-03
10.75	-2.76800E-02	6.50	-4.84200E-01	16.00	-1.00300E-02
11.00	-2.95300E-02	7.00	-3.60160E-01	16.50	-1.04500E-02
11.25	-3.00100E-02	7.50	-2.67710E-01	17.00	-1.00900E-02
11.40	-2.99900E-02	8.00	-2.02350E-01	17.50	-9.36000E-03
11.50	-2.99200E-02	8.50	-1.55660E-01	18.00	-8.43000E-03
11.60	-2.96800E-02	9.00	-1.21450E-01	18.50	-7.43000E-03
11.75	-2.92800E-02	10.00	-7.60200E-02	19.00	-6.49000E-03
12.00	-2.83000E-02	11.00	-4.85500E-02	19.50	-5.60000E-03
12.50	-2.52700E-02	12.00	-3.13700E-02	20.00	-4.82000E-03
13.00	-2.12400E-02	13.00	-2.04800E-02	21.00	-3.54000E-03
13.50	-1.68800E-02	14.00	-1.35200E-02	22.00	-2.42000E-03
14.00	-1.33300E-02	15.00	-9.04000E-03	23.00	-1.58000E-03
15.00	-8.65000E-03	16.00	-6.14000E-03	24.00	-1.12000E-03
16.00	-5.77000E-03	18.00	-2.99000E-03	25.00	-8.00000E-04
17.00	-3.92000E-03	20.00	-1.58000E-03	30.00	-2.80000E-04
18.00	-2.66000E-03				
20.00	-1.28000E-03				
22.00	-6.30000E-04				
24.00	-4.30000E-04				



## Annexe C

# Calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien

Tout au long de cette annexe,  $\xi_\mu(\mathbf{r}_\mu)$  désigne une fonction de la base atomique, centrée sur  $\mathbf{R}_\mu$ . Nous utilisons des fonctions gaussiennes cartésiennes, que nous pouvons écrire sous la forme suivante :

$$\xi_\mu(\mathbf{r}_\mu) = N_\mu \prod_{x,y,z} (x - X_\mu)^{p_{\mu,x}} e^{-\alpha_\mu(x - X_\mu)^2} \quad (\text{C.1})$$

avec  $(p_{\mu,x}, p_{\mu,y}, p_{\mu,z})$  un triplet d'entiers, et  $\mathbf{r}_\mu = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu$ . La norme  $N_\mu$  de la fonction est donnée par la relation 5.4 page 66.

## Matrice de recouvrement

Nous allons tout d'abord commencer par calculer le recouvrement  $S_{\mu\nu}$  de deux fonctions de base atomiques, dont la définition est la suivante :

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \xi_\mu(\mathbf{r}_\mu) \bar{\xi}_\nu(\mathbf{r}_\nu) \quad (\text{C.2})$$

Nous pouvons l'intégrer analytiquement [115], et obtenir l'expression suivante :

$$S_{\mu\nu} = C_{\mu\nu} S^X(l_\mu, l_\nu) S^Y(m_\mu, m_\nu) S^Z(n_\mu, n_\nu) \quad (\text{C.3})$$

$$\text{avec } C_{\mu\nu} = N_\mu N_\nu \left( \frac{\pi}{\alpha_\mu + \alpha_\nu} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha_\mu \alpha_\nu}{\alpha_\mu + \alpha_\nu} (\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu)^2} \quad (\text{C.4})$$

$$\text{et } S^X(l_\mu, l_\nu) = (-1)^{l_\mu} \sum_{i=0}^{l_\mu/2} S_i(l_\mu, \alpha_\mu) \sum_{j=0}^{l_\nu/2} S_j(l_\nu, \alpha_\nu) \sum_{l=0}^{L/2} (-1)^l S_l(L, \frac{\alpha_\mu + \alpha_\nu}{4\alpha_\mu \alpha_\nu}) (X_\mu - X_\nu)^{L-2l} \quad (\text{C.5})$$

$$\text{avec } S_i(l_\mu, \alpha_\mu) = \frac{l_\mu! \alpha_\mu^i}{(2\alpha_\mu)^{l_\mu} (l_\mu - 2i)! i!} \quad \text{et} \quad L = l_\mu + l_\nu - 2(i + j) \quad (\text{C.6})$$

## Opérateur d'énergie cinétique

L'élément de matrice de l'opérateur d'énergie cinétique de l'électron est défini par l'intégrale :

$$\hat{T}_{e,\mu\nu} = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \xi_\mu(\mathbf{r}\mu) \nabla_{\mathbf{r}}^2 \xi_\nu(\mathbf{r}\nu) \quad (\text{C.7})$$

L'expression de cet élément de matrice est aussi analytique et s'obtient à partir de la matrice de recouvrement, pour obtenir l'expression :

$$\begin{aligned} \hat{T}_{e,\mu\nu} = \frac{1}{2} C_{\mu\nu} \left[ T^X(l_\mu, l_\nu) S^Y(m_\mu, m_\nu) S^Z(n_\mu, n_\nu) \right. \\ \left. + S^X(l_\mu, l_\nu) T^Y(m_\mu, m_\nu) S^Z(n_\mu, n_\nu) \right. \\ \left. + S^X(l_\mu, l_\nu) S^Y(m_\mu, m_\nu) T^Z(n_\mu, n_\nu) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Le terme  $T^X(l_\mu, l_\nu) = -S^X(l_\mu, l_\nu)$  en changeant la définition de  $L = l_\mu + l_\nu - 2(i + j - 1)$ .

## Potentiel de polarisation

L'élément de matrice du potentiel de polarisation, associé à l'atome  $a$  de polarisabilité  $\alpha_a$ , est défini par l'intégrale :

$$V_{a,\mu\nu}^{pol} = -\frac{\alpha_a}{2} \int d\mathbf{r} \xi_\mu(\mathbf{r}\mu) \left( \mathbf{f}_a(\mathbf{r}_a) - \sum_{b \neq a} \mathbf{F}_{ab}(\mathbf{R}_{ab}) \right)^2 \xi_\nu(\mathbf{r}\nu) \quad (\text{C.9})$$

Nous désignons  $\mathbf{F}_a(\mathbf{R}) = \sum_{b \neq a} \mathbf{F}_{ab}(\mathbf{R}_{ab})$ , le champ électrique total créé sur l'ion  $a$  par le reste des ions du système, afin de réécrire l'équation C.10 de la manière suivante :

$$V_{a,\mu\nu}^{pol} = -\frac{\alpha_a}{2} \int d\mathbf{r} \xi_\mu(\mathbf{r}\mu) (\mathbf{f}_a^2(\mathbf{r}_a) - 2\mathbf{f}_a(\mathbf{r}_a)\mathbf{F}_a(\mathbf{R}) + \mathbf{F}_a^2(\mathbf{R})) \xi_\nu(\mathbf{r}\nu) \quad (\text{C.10})$$

Il est commode d'intégrer par rapport à la variable  $\mathbf{r}_a$ . Nous procédons à une translation globale des différents termes de l'équation de la quantité  $+\mathbf{R}_a$ .

$$V_{a,\mu\nu}^{pol} = -\frac{\alpha_a}{2} \int d\mathbf{r}_a \xi_\mu(\mathbf{r}_a + \mathbf{R}_{a\mu}) (\mathbf{f}_a^2(\mathbf{r}_a) - 2\mathbf{f}_a(\mathbf{r}_a)\mathbf{F}_a(\mathbf{R}) + \mathbf{F}_a^2(\mathbf{R})) \xi_\nu(\mathbf{r}_a + \mathbf{R}_{a\nu}) \quad (\text{C.11})$$

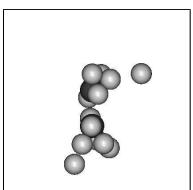
Nous renommons les fonctions  $\xi_i(\mathbf{r}_a) = \xi_\mu(\mathbf{r}_a + \mathbf{R}_{a\mu})$  et  $\xi_j(\mathbf{r}_a) = \xi_\nu(\mathbf{r}_a + \mathbf{R}_{a\nu})$ , puis nous abandonnons l'indice  $a$  pour obtenir :

$$V_{i,j}^{pol} = -\frac{\alpha}{2} \int d\mathbf{r} \xi_i(\mathbf{r}) [\mathbf{f}^2(\mathbf{r}) - 2\mathbf{f}(\mathbf{r})\mathbf{F}(\mathbf{R}) + \mathbf{F}^2(\mathbf{R})] \xi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.12})$$

$$V_{i,j}^{pol} = -\frac{\alpha}{2} [V_1 - 2V_2 + V_3] \quad (\text{C.13})$$

### Calcul de $V_1$

$$V_1(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \xi_i(\mathbf{r}) \mathbf{f}^2(\mathbf{r}) \xi_j(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \xi_i(\mathbf{r}) \frac{1}{r^4} (1 - e^{-\gamma r^2})^4 \xi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.14})$$



Afin d'éliminer le dénominateur  $\frac{1}{r^4}$ , nous procédons au développement suivant :

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \int d\lambda \int d\lambda e^{-\lambda r^2} = -\frac{1}{r^2} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \int d\lambda e^{-\lambda r^2} = \frac{1}{r^4} \lim_{\lambda \rightarrow 0} e^{-\lambda r^2} = \frac{1}{r^4} \quad (\text{C.15})$$

Nous pouvons ainsi réécrire  $V_1$  comme une fonction de  $\lambda$  :

$$V_1 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} V_1(\lambda) \quad (\text{C.16})$$

avec :

$$V_1(\lambda) = \int d\lambda \int d\lambda \int d\mathbf{r} e^{-\lambda r^2} (1 - e^{-\gamma r^2})^4 \xi_i(\mathbf{r}) \xi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.17})$$

Il est toujours possible d'écrire les termes exponentiels dépendants de  $r$  de la manière suivante, en utilisant le formule du binôme de Newton :

$$e^{-\lambda r^2} (1 - e^{-\gamma r^2})^4 = \sum_{m=0}^4 (-1)^m C_4^m e^{(-m\gamma + \lambda)r^2} \quad \text{avec} \quad C_k^m = \frac{k!}{m!(k-m)!} \quad (\text{C.18})$$

L'expression C.17 devient ainsi :

$$V_1(\mathbf{r}, \lambda) = \sum_{m=0}^4 (-1)^m C_4^m \int d\lambda \int d\lambda \int d\mathbf{r} e^{(-m\gamma + \lambda)r^2} \xi_i(\mathbf{r}) \xi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{C.19})$$

En observant la forme de l'intégrale  $V_1(\lambda)$  et des fonctions de base, nous constatons que l'intégrale est séparable. Nous pouvons donc l'écrire comme un produit de fonctions ne dépendant que de  $x$ , de  $y$  ou de  $z$  :

$$V_1(\lambda) = N_i N_j \sum_{m=0}^4 (-1)^m C_4^m \int d\lambda \int d\lambda K_m^X(\lambda) K_m^Y(\lambda) K_m^Z(\lambda) \quad (\text{C.20})$$

avec :

$$K_m^X(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{(-m\gamma + \lambda)x^2} (x - X_i)^{p_{i,x}} (x - X_j)^{p_{j,x}} e^{-\alpha_i(x - X_i)^2} e^{-\alpha_j(x - X_j)^2} \quad (\text{C.21})$$

Nous regroupons ensemble les termes des exponentiels, d'un côté ceux qui dépendent de  $x$  et de l'autre ceux qui sont indépendants.

$$K_m^X(\lambda) = e^{-(\alpha_i X_i^2 + \alpha_j X_j^2)} \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x - X_i)^{p_{i,x}} (x - X_j)^{p_{j,x}} e^{-\mu_m x^2 + 2\delta_x x} \quad (\text{C.22})$$

avec :

$$\mu_m = \lambda + m\gamma + \alpha_i + \alpha_j \quad \text{et} \quad \delta_x = \alpha_i X_i + \alpha_j X_j \quad (\text{C.23})$$

Nous effectuons une décomposition des polynômes en  $(x - X_i)$   $(x - X_j)$  et regroupons les puissances identiques, en utilisant la formule du binôme :

$$\begin{aligned} (x - X_i)^{p_{i,x}} (x - X_j)^{p_{j,x}} &= \sum_{l=0}^{p_{i,x}} C_{p_{i,x}}^l (-X_i)^{p_{i,x}-l} x^l \sum_{n=0}^{p_{j,x}} C_{p_{j,x}}^n (-X_j)^{p_{j,x}-n} x^n \\ &= \sum_{k=0}^{p_{i,x} + p_{j,x}} a_k x^k \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

Les valeurs des coefficients  $a_k$  sont indépendantes des variables  $m$ ,  $\lambda$  et  $\lambda'$ . L'expression de  $K_m^X(\lambda)$  devient :

$$K_m^X(\lambda) = e^{-(\alpha_i X_i^2 + \alpha_j X_j^2)} \sum_{k=0}^{p_{i,x} + p_{j,x}} a_k I_k(\mu_m, \delta_x) \quad (C.25)$$

avec :

$$I_k(\mu_m, \delta_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^k e^{-\mu_m x^2 + 2\delta_x x} \quad (C.26)$$

L'intégrale  $I_k$  est tabulée [116]<sup>1</sup> et sa valeur est définie par l'expression suivante, avec la fonction E(X) qui représente la partie entière de X :

$$\begin{aligned} I_k(\mu_m, \delta_x) &= k! e^{\frac{\delta_x^2}{\mu_m}} \sqrt{\frac{\pi}{\mu_m}} \left(\frac{\delta_x}{\mu_m}\right)^k \sum_{p=0}^{E(\frac{k}{2})} \frac{1}{(k-2p)! p!} \left(\frac{\mu_m}{4\delta_x}\right)^p \\ &= e^{\frac{\delta_x^2}{\mu_m}} \sqrt{\frac{\pi}{\mu_m}} \sum_{p=0}^{E(\frac{k}{2})} \frac{k! \delta_x^{k-2p}}{(k-2p)! p! 4^p} \frac{1}{\mu_m^{k-p}} \\ &= e^{\frac{\delta_x^2}{\mu_m}} \sqrt{\frac{\pi}{\mu_m}} \sum_{p=0}^{E(\frac{k}{2})} d_p \frac{1}{\mu_m^{k-p}} \end{aligned} \quad (C.27)$$

avec  $d_p$  qui est indépendant de  $m$  et de  $\lambda$ , mais dépend de  $\delta_x$  et donc de  $i$  et de  $j$ .

$$d_p = \frac{k! \delta_x^{k-2p}}{(k-2p)! p! 4^p} \quad (C.28)$$

Nous obtenons ainsi pour l'expression de  $K_m^X(\lambda)$  :

$$\begin{aligned} K_m^X(\lambda) &= e^{-(\alpha_i X_i^2 + \alpha_j X_j^2)} \sum_{k=0}^{p_{i,x} + p_{j,x}} a_k e^{\frac{\delta_x^2}{\mu_m}} \sqrt{\frac{\pi}{\mu_m}} \sum_{p=0}^{E(\frac{k}{2})} d_p \frac{1}{\mu_m^{k-p}} \\ &= e^{-(\alpha_i X_i^2 + \alpha_j X_j^2)} \sum_{l_x=0}^{L_{xmax}} h_{l_x} e^{\frac{\delta_x^2}{\mu_m}} \sqrt{\frac{\pi}{\mu_m}} \frac{1}{\mu_m^{l_x}} \end{aligned} \quad (C.29)$$

Nous avons posé :

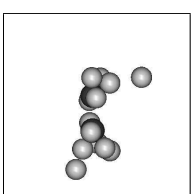
$$l_x = k - p \rightarrow L_{xmax} = k_{max} - p_{min} = p_{i,x} + p_{j,x} \quad (C.30)$$

$$\text{et } h_{l_x} = \sum_{k=0}^{p_{i,x} + p_{j,x}} a_k d_{k-l_x} \quad (C.31)$$

L'expression de  $V_1(\lambda)$  devient :

$$\begin{aligned} V_1(\mathbf{r}, \lambda) &= N_i N_j \sum_{m=0}^4 (-1)^m C_4^m \int d\lambda \int d\lambda K_m^X(\lambda) K_m^Y(\lambda) K_m^Z(\lambda) \\ &= N_i N_j \pi^{\frac{3}{2}} e^{-(\alpha_i R_i^2 + \alpha_j R_j^2)} \sum_{m=0}^4 (-1)^m C_4^m \int d\lambda \int d\lambda \\ &\quad \times \sum_{l_x=0}^{L_{xmax}} h_{l_x} \sum_{l_y=0}^{L_{ymax}} h_{l_y} \sum_{l_z=0}^{L_{zmax}} h_{l_z} e^{\frac{\delta^2}{\mu_m}} \mu_m^{-(l+\frac{3}{2})} \end{aligned} \quad (C.32)$$

<sup>1</sup>Section 3.46 page 382.



avec :

$$l = l_x + l_y + l_z \quad \text{et} \quad \delta^2 = \delta_x^2 + \delta_y^2 + \delta_z^2 \quad (\text{C.33})$$

Les coefficients  $h_{l_x}$  ne dépendent que de  $i, j, X_i, X_j$  et  $\delta_x$ . Les coefficients  $m$  et  $\lambda_m$  n'apparaissent qu'à travers  $\mu_m$ . Nous pouvons donc écrire  $V_1$  sous la forme suivante :

$$V_1(\lambda) = N_i N_j \pi^{\frac{3}{2}} e^{-(\alpha_i R_i^2 + \alpha_j R_j^2)} e^{\frac{\delta^2}{\mu_{00}}} \sum_{l_x=0}^{L_{xmax}} h_{l_x} \sum_{l_y=0}^{L_{ymax}} h_{l_y} \sum_{l_z=0}^{L_{zmax}} h_{l_z} S_l^2(\lambda) \quad (\text{C.34})$$

avec :

$$S_l^2(\lambda) = \sum_{m=0}^4 (-1)^m C_4^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_{00}}} \int d\lambda \int d\lambda e^{\frac{\delta^2}{\mu_m}} \mu_m^{-(l+\frac{3}{2})} \quad (\text{C.35})$$

$$\mu_{00} = \alpha_i + \alpha_j \quad (\text{C.36})$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2}{\mu_{00}} &= \frac{1}{\alpha_i + \alpha_j} [(\alpha_i X_i + \alpha_j X_j)^2 + (\alpha_i Y_i + \alpha_j Y_j)^2 + (\alpha_i Z_i + \alpha_j Z_j)^2] \\ &= \frac{1}{\alpha_i + \alpha_j} [\alpha_i^2 R_i^2 + \alpha_j^2 R_j^2 + 2\alpha_i \alpha_j \mathbf{R}_i \mathbf{R}_j] \\ &= \frac{(\alpha_i \mathbf{R}_i + \alpha_j \mathbf{R}_j)^2}{\alpha_i + \alpha_j} \end{aligned} \quad (\text{C.37})$$

Ainsi, nous pouvons combiner les termes suivants :

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2}{\mu_{00}} - (\alpha_i R_i^2 + \alpha_j R_j^2) &= \frac{\alpha_i^2 R_i^2 + \alpha_j^2 R_j^2 + 2\alpha_i \alpha_j \mathbf{R}_i \mathbf{R}_j}{\alpha_i + \alpha_j} \\ &\quad - \frac{(\alpha_i^2 R_i^2 + \alpha_j \alpha_i R_j^2)}{\alpha_i + \alpha_j} - \frac{(\alpha_i \alpha_j R_i^2 + \alpha_j^2 R_j^2)}{\alpha_i + \alpha_j} \\ &= \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} (2\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j - R_j^2 - R_i^2) \\ &= -\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \end{aligned} \quad (\text{C.38})$$

Nous obtenons finalement l'expression de  $V_1$  :

$$\begin{aligned} V_1 &= \lim_{\lambda \rightarrow 0} V_1(\lambda) \\ &= N_i N_j \pi^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2} \sum_{l_x=0}^{L_{xmax}} h_{l_x} \sum_{l_y=0}^{L_{ymax}} h_{l_y} \sum_{l_z=0}^{L_{zmax}} h_{l_z} S_l^4 \end{aligned} \quad (\text{C.39})$$

avec :

$$S_l^2 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} S_l^2(\lambda) \quad (\text{C.40})$$

Il ne reste maintenant plus qu'à évaluer  $S_l^2(\lambda)$ . Pour cela nous procédons au changement de variable  $t_m = \delta \mu_m^{-\frac{1}{2}}$ .

$$\mu_m = \frac{\delta^2}{t_m^2} \quad (\text{C.41})$$

$$d\lambda = d\mu_m = -2\delta^2 t_m^{-3} dt_m \quad (\text{C.42})$$

L'expression de  $S_l^2(\lambda)$  devient alors :

$$\begin{aligned} S_l^2(\lambda) &= \sum_{m=0}^4 (-1)^m C_4^m e^{-\frac{\delta^2}{\alpha_i + \alpha_j}} (-2)^2 \delta^{4-(2l+3)} \int \frac{dt_m}{t_m^3} \int \frac{dt_m}{t_m^3} t_m^{2l+3} e^{t_m^2} \\ &= \sum_{m=0}^4 (-1)^m C_4^m e^{-z_m} T_{2l}(t_m) \mu_m^{-\frac{2l-1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{C.43})$$

avec :

$$z_m = \frac{\delta^2}{\alpha_i + \alpha_j} - \frac{\delta^2}{\alpha_i + \alpha_j + \gamma_m} = \frac{\gamma_m \delta^2}{(\alpha_i + \alpha_j)(\alpha_i + \alpha_j + \gamma_m)} \quad (\text{C.44})$$

$$\begin{aligned} \text{et } T_{2l}(t) &= 4 e^{-t^2} t^{1-2l} \int \frac{dt}{t^3} \int dt t^{2l} e^{t^2} \\ &= 4 e^{-t^2} t^{1-2l} K_{2l} \end{aligned} \quad (\text{C.45})$$

Pour évaluer  $K_{2l}$ , nous utilisons le développement en série de Taylor de l'exponentielle, qui converge quelque soit  $t$ .

$$\begin{aligned} K_{2l} &= \int \frac{dt}{t^3} \int dt t^{2l} e^{t^2} \\ &= \sum_{k=0}^{+\infty} \int \frac{dt}{t^3} \int dt t^{2l} \frac{t^{2k}}{k!} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \int \frac{dt}{t^3} \int dt t^{2l+2k} \\ &= \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \int \frac{dt}{t^3} \frac{t^{2l+2k+1}}{2l+2k+1} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \int dt \frac{t^{2l+2k-2}}{2l+2k+1} \\ &= \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{t^{2l+2k-1}}{k!(2l+2k+1)(2l+2k-1)} \end{aligned} \quad (\text{C.46})$$

Nous introduisons ce développement dans l'expression de  $T_{2l}(t)$  :

$$\begin{aligned} T_{2l}(t) &= 4 e^{-t^2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{t^{2k}}{k!(2l+2k+1)(2l+2k-1)} \\ &= e^{-t^2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{t^{2k}}{k!(l+k+\frac{1}{2})(l+k-\frac{1}{2})} \end{aligned} \quad (\text{C.47})$$

En utilisant la propriétés de récurrence de la fonction gamma [117]<sup>2</sup>,  $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ , nous pouvons réécrire le dénominateur de la manière suivante :

$$T_{2l}(t) = e^{-t^2} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{\Gamma(l+k-\frac{1}{2})}{k!\Gamma(l+k+\frac{3}{2})} t^{2k} \quad (\text{C.48})$$

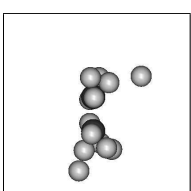
Nous pouvons identifier cette expression à une fonction de Kummer [117]<sup>3</sup>  $M(a, b, z)$ , qui est une fonction hypergéométrique confluite. Après un développement des coefficients  $\Gamma$  [117]<sup>4</sup>, nous obtenons l'expression suivante :

$$T_{2l}(t) = e^{-t^2} \frac{\Gamma(l-\frac{1}{2})}{\Gamma(l+\frac{3}{2})} M(l-\frac{1}{2}; l+\frac{3}{2}; t^2) \quad (\text{C.49})$$

<sup>2</sup>Formule 6.1.15 page 256.

<sup>3</sup>Formule 13.1.2 page 504.

<sup>4</sup>Formule 6.1.22 page 256.



Les fonctions hypergéométriques possèdent la propriété de récurrence suivante [117]<sup>5</sup> :

$$az M(a+1; b+1; z) = b(1-b+z) M(a; b; z) + b(b-1) M(a-1; b-1; z) \quad (\text{C.50})$$

Ce qui donne dans le cas où  $z = t^2$  :

$$M(a+1; b+1; t^2) = \left( \frac{b(1-b)}{at^2} + \frac{b}{a} \right) M(a; b; t^2) + \frac{b(b-1)}{at^2} M(a-1; b-1; t^2) \quad (\text{C.51})$$

Grâce à cette relation de récurrence, il suffit de connaître les expressions de  $T_{2l}(t)$  pour  $l = 0$  et  $l = 1$ , pour ensuite générer la série. Nous allons donc maintenant calculer  $T_{20}(t)$  et  $T_{21}(t)$ , en intégrant par partie la fonction  $K_{2l}(t)$  :

$$\begin{aligned} K_{2l}(t) &= \int \frac{dt}{t^3} \int \frac{dt}{t^3} t^{2l+3} e^{t^2} \\ &= \int \frac{dt}{t^3} \int dt t^{2l} e^{t^2} \\ &= -\frac{1}{2t^2} \int dt t^{2l} e^{t^2} + \frac{1}{2} \int dt t^{2l-2} e^{t^2} \end{aligned} \quad (\text{C.52})$$

$$\begin{aligned} T_{20}(t) &= 4e^{-t^2} t \left( -\frac{1}{2t^2} \int dt e^{t^2} + \frac{1}{2} \int dt t^{-2} e^{t^2} \right) \\ &= -\frac{2}{t} e^{-t^2} \int dt e^{t^2} + 2t e^{-t^2} \int dt t^{-2} e^{t^2} \\ &= -\frac{2}{t} e^{-t^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfi}(t) + 2t e^{-t^2} \left[ -t^{-1} e^{t^2} + 2 \int dt e^{t^2} \right] \\ &= -2 - \sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(t) \frac{e^{-t^2}}{t} + 2t e^{-t^2} \sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(t) \\ &= -2 + \sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(t) e^{-t^2} \left( 2t - \frac{1}{t} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.53})$$

$$\begin{aligned} T_{21}(t) &= 4e^{-t^2} t^{-1} \left( -\frac{1}{2t^2} \int dt t^2 e^{t^2} + \frac{1}{2} \int dt e^{t^2} \right) \\ &= -\frac{2}{t^3} e^{-t^2} \int dt t^2 e^{t^2} + e^{-t^2} t^{-1} \sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(t) \\ &= -\frac{2}{t^3} e^{-t^2} \left[ \frac{1}{2} t e^{t^2} - \frac{1}{2} \int dt e^{t^2} \right] + e^{-t^2} t^{-1} \sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(t) \\ &= -\frac{1}{t^2} + \frac{1}{2t^3} e^{-t^2} \sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(t) + e^{-t^2} t^{-1} \sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(t) \\ &= -\frac{1}{t^2} + \sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(t) e^{-t^2} t \left( 1 + \frac{1}{2t^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.54})$$

Il ne reste plus qu'à évaluer la fonction  $\operatorname{erfi}(t)$  qui correspond à la fonction de Dawson. Cette fonction peut être calculer de manière efficace [99]<sup>6</sup>.

<sup>5</sup>Formule 13.4.7 page 507.

<sup>6</sup>Chapitre 6 section 10 page 260.



### Calcul de $V_2$

Il faut maintenant calculer l'intégrale  $V_2$ , dont voici l'expression :

$$\begin{aligned} V_2 &= \int d\mathbf{r} \xi_i(\mathbf{r}) 2\mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{R}) \xi_j(\mathbf{r}) \\ &= \mathbf{F}(\mathbf{R}) \cdot \int d\mathbf{r} \xi_i(\mathbf{r}) \frac{\mathbf{r}}{r^3} \left(1 - e^{-\gamma r^2}\right)^2 \xi_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{C.55})$$

Pour effectuer cette intégration, nous introduisons l'intégrale auxiliaire suivante :

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dt e^{-t^2 r^2} \quad (\text{C.56})$$

Ce qui donne :

$$\frac{\mathbf{r}}{r^3} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \frac{1}{r} \right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dt \mathbf{r} t^2 e^{-t^2 r^2} \quad (\text{C.57})$$

Nous obtenons l'expression de  $V_2$  suivante :

$$V_2 = \frac{4\mathbf{F}(\mathbf{R})}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dt t^2 \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \xi_i(\mathbf{r}) \left(1 - e^{-\gamma r^2}\right)^2 \xi_j(\mathbf{r}) e^{-t^2 r^2} \quad (\text{C.58})$$

La fonction de coupure qui dépend de  $\gamma$  peut être réécrite sous la forme d'une somme en utilisant la formule du binôme de Newton, comme précédemment pour  $V_1$ .

$$V_2 = \frac{4\mathbf{F}(\mathbf{R})}{\sqrt{\pi}} \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m \int_0^{+\infty} dt t^2 \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \xi_i(\mathbf{r}) \xi_j(\mathbf{r}) e^{(-t^2 - m\gamma)r^2} \quad (\text{C.59})$$

L'intégrale  $V_2$  est séparable, et nous pouvons l'écrire comme un produit de fonctions ne dépendant que de  $x$ , de  $y$  ou de  $z$  :

$$V_2(\mathbf{r}) = \frac{4N_i N_j \mathbf{F}(\mathbf{R})}{\sqrt{\pi}} \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m \int_0^{+\infty} dt t^2 K_m^X K_m^Y K_m^Z \quad (\text{C.60})$$

avec :

$$\begin{aligned} K_m^X &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x e^{(-t^2 - m\gamma)x^2} (x - X_i)^{p_{i,x}} (x - X_j)^{p_{j,x}} e^{-\alpha_i(x - X_i)^2} e^{-\alpha_j(x - X_j)^2} \\ &= e^{-(\alpha_i X_i^2 + \alpha_j X_j^2)} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x (x - X_i)^{p_{i,x}} (x - X_j)^{p_{j,x}} e^{-\mu_m x^2 + 2\delta_x x} \end{aligned} \quad (\text{C.61})$$

avec :

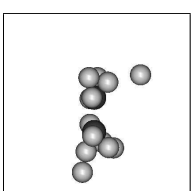
$$\mu_m = t^2 + m\gamma + \alpha_i + \alpha_j \quad \text{et} \quad \delta_x = \alpha_i X_i + \alpha_j X_j \quad (\text{C.62})$$

Nous effectuons une décomposition des polynômes en  $x$  pour regrouper les puissances identiques, en utilisant la formule du binôme.

$$K_m^X = e^{-(\alpha_i X_i^2 + \alpha_j X_j^2)} \sum_{k=0}^{p_{i,x} + p_{j,x}} a_k \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{k+1} e^{-\mu_m x^2 + 2\delta_x x} \quad (\text{C.63})$$

L'intégrale est la même que dans le cas de  $V_1(\mathbf{r})$ , définie par l'équation C.26. Nous obtenons donc une expression de  $K_m^X$  similaire à la relation C.29.

$$K_m^X = e^{-(\alpha_i X_i^2 + \alpha_j X_j^2)} \sum_{l_x=L_{x_{min}}}^{L_{x_{max}}} h_{l_x} e^{\frac{\delta_x^2}{\mu_m}} \sqrt{\frac{\pi}{\mu_m}} \frac{1}{\mu_m^{l_x}} \quad (\text{C.64})$$



La définition de  $h_{l_x}$  est donnée par l'équation C.31. Seule les bornes  $L_{x_{min}}$  et  $L_{x_{max}}$  possèdent des valeurs différentes :

$$L_{x_{min}} = 1 \quad \text{et} \quad L_{x_{max}} = p_{i,x} + p_{j,x} + 1 \quad (\text{C.65})$$

Nous obtenons alors l'expression de  $V_2$  suivante :

$$\begin{aligned} V_2 &= 4\pi N_i N_j \mathbf{F}(\mathbf{R}) e^{-(\alpha_i R_i^2 + \alpha_j R_j^2)} \sum_{l_x=1}^{L_{x_{max}}} h_{l_x} \sum_{l_y=1}^{L_{y_{max}}} h_{l_y} \sum_{l_z=1}^{L_{z_{max}}} h_{l_z} \\ &\times \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m \int_0^{+\infty} dt t^2 e^{\frac{\delta^2}{\mu_m}} \mu_m^{-(l+\frac{3}{2})} \end{aligned} \quad (\text{C.66})$$

avec :

$$l = l_x + l_y + l_z \quad \text{et} \quad \delta^2 = \delta_x^2 + \delta_y^2 + \delta_z^2 \quad (\text{C.67})$$

Nous factorisons ensuite le terme  $e^{\frac{\delta^2}{\mu_0}}$  avec  $\mu_0 = \alpha_i + \alpha_j$ , ce qui donne :

$$V_2(\mathbf{r}) = 4\pi N_i N_j \mathbf{F}(\mathbf{R}) e^{-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} (R_i^2 + R_j^2)} \sum_{l_x=1}^{L_{x_{max}}} h_{l_x} \sum_{l_y=1}^{L_{y_{max}}} h_{l_y} \sum_{l_z=1}^{L_{z_{max}}} h_{l_z} S_l^1 \quad (\text{C.68})$$

avec :

$$S_l^1 = \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_0}} \int_0^{+\infty} dt t^2 e^{\frac{\delta^2}{\mu_m}} \mu_m^{-(l+\frac{3}{2})} \quad (\text{C.69})$$

Pour calculer  $S_l^1$ , nous effectuons le changement de variable  $s = \delta \mu_m^{-\frac{1}{2}}$ .

$$\mu_m = \frac{\delta^2}{s^2}, \quad dt = -\frac{\mu_m^{\frac{3}{2}}}{\delta} ds \quad \text{et} \quad t = \delta \left( \frac{1}{s^2} - \frac{1}{s_m^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.70})$$

Ce qui donne de nouvelles bornes d'intégration :

$$\begin{aligned} t = 0 &\rightarrow s = \delta(\alpha_i + \alpha_j + m\gamma)^{-\frac{1}{2}} = s_m \\ t = +\infty &\rightarrow s = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.71})$$

L'expression de  $S_l^1$  devient :

$$\begin{aligned} S_l^1 &= \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_0}} \int_0^{s_m} ds \frac{\mu_m^{\frac{3}{2}}}{\delta} t^2 e^{s^2} \mu_m^{-(l+\frac{3}{2})} \\ &= \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_0}} \int_0^{s_m} ds \frac{1}{\delta} t e^{s^2} \mu_m^{-l} \\ &= \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_0}} \delta^{-(2l+1)} \int_0^{s_m} ds t e^{s^2} s^{2l} \end{aligned}$$

En remplaçant  $t$  par son expression, nous obtenons :

$$S_l^1 = \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_0}} \delta^{-2l} \int_0^{s_m} ds \left( 1 - \frac{s^2}{s_m^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{s^2} s^{2l-1} \quad (\text{C.72})$$

Nous posons maintenant  $u^2 = 1 - \frac{s^2}{s_m^2}$  pour que les bornes d'intégration égales à 0 et à  $s_m$  deviennent respectivement normées à 1 et à 0. Nous avons besoin des quantités suivantes pour effectuer le changement de variable.

$$ds = -s_m^2 u du s^{-1}, \quad s = s_m \sqrt{1 - u^2} \quad \text{et} \quad s_m^2 u^2 = s_m^2 - s^2 \quad (\text{C.73})$$

$$\begin{aligned} S_l^1 &= \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_{00}}} \delta^{-2l} \int_0^1 du u s_m^2 s^{-1} u e^{s_m^2(1-u^2)} s^{2l-1} \\ &= \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_{00}}} \delta^{-2l} \int_0^1 du u^2 s_m^2 e^{s_m^2(1-u^2)} s^{2(l-1)} \\ &= \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_{00}}} \delta^{-2l} s_m^{2l} e^{s_m^2} \int_0^1 du u^2 (1-u^2)^{l-1} e^{-s_m^2 u^2} \\ &= \sum_{m=0}^2 (-1)^m C_2^m e^{-\frac{\delta^2}{\mu_{00}}} \delta^{-2l} s_m^{2l} e^{s_m^2} T_{1l}(s_m) \end{aligned} \quad (\text{C.74})$$

avec :

$$T_{1l}(s) = \int_0^1 du u^2 (1-u^2)^{l-1} e^{-s^2 u^2} \quad (\text{C.75})$$

Pour calculer cette intégrale, nous appliquons tout d'abord la formule du binôme pour les puissances de  $u$ .

$$T_{1l}(s) = \sum_{p=0}^{l-1} C_{l-1}^p (-1)^{l-1-p} \int_0^1 du u^{2(p+1)} e^{-s^2 u^2} = \sum_{p=0}^{l-1} C_{l-1}^p U_{p+1}(s) \quad (\text{C.76})$$

avec :

$$U_m(s) = \int_0^1 du u^{2m} e^{-s^2 u^2} \quad (\text{C.77})$$

Nous allons établir la relation de récurrence sur les fonctions  $U_m$ , en appliquant l'intégration par partie :

$$\begin{aligned} U_{m+1} &= \int_0^1 du u^{2m+2} e^{-s^2 u^2} \\ &= -\frac{1}{2s^2} \int_0^1 du u^{2m+1} \left( -2s^2 u e^{-s^2 u^2} \right) \\ &= -\frac{1}{2s^2} \left[ u^{2m+1} e^{-s^2 u^2} \right]_0^1 + \frac{2m+1}{2s^2} \int_0^1 du u^{2m} e^{-s^2 u^2} \\ &= -\frac{e^{-s^2}}{2s^2} + \frac{2m+1}{2s^2} U_m \end{aligned} \quad (\text{C.78})$$

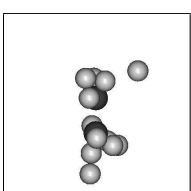
La relation de récurrence ne demande de connaître qu'une seule valeur de  $U_m$ . Le premier terme  $U_0$  est simple, et fait intervenir la fonction erreur :

$$U_m(s) = \int_0^1 du e^{-s^2 u^2} = \frac{\operatorname{erfi}(s)}{s} \quad (\text{C.79})$$

### Calcul de $V_3(\mathbf{R})$

Le troisième terme de l'intégrale est facile à calculer, puisque le potentiel ne dépend pas de la position de l'électron :

$$\int d\mathbf{r} \xi_\mu(\mathbf{r}) \mathbf{F}_a^2(\mathbf{R}) \xi_\nu(\mathbf{r}) = \mathbf{F}_a^2(\mathbf{R}) S_{\mu\nu} \quad (\text{C.80})$$



## Pseudo-potentiel

Le dernier élément de matrice à calculer concerne un pseudo-potentiel centré sur un atome  $a$ , dont l'expression est la suivante :

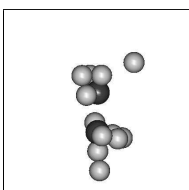
$$\begin{aligned}
 V_{\mu\nu}^{ps}(r_a) &= \int d\mathbf{r} \xi_{\mu}(\mathbf{r}\mu) \hat{V}_a^{ps}(r_a) \xi_{\nu}(\mathbf{r}\nu) \\
 &= \int d\mathbf{r} \xi_{\mu}(\mathbf{r}\mu) \frac{-Z_{eff,a}}{r_a} \xi_{\nu}(\mathbf{r}\nu) \\
 &+ \int d\mathbf{r} \xi_{\mu}(\mathbf{r}\mu) \sum_{l=0}^{l_{max}} \hat{P}_l \sum_i c_{li} e^{-\beta_{li} r_a^2} \xi_{\nu}(\mathbf{r}\nu) \quad (C.81)
 \end{aligned}$$

Le premier terme s'obtient en intégrant par partie. Nous obtenons alors la somme d'un terme contenant la fonction erreur erfi [117]<sup>7</sup>, et d'un terme contenant la fonction gamma  $\Gamma$  [117]<sup>8</sup>. En ce qui concerne le calcul du deuxième terme de l'équation, nous avons suivi une approche similaire à celle présentée en détail dans les travaux de Skylaris et al. [118].

---

<sup>7</sup>Formule 6.1.16 page 262.

<sup>8</sup>Formule 6.1.15 page 262.



## Annexe D

# Calcul des éléments de matrice des forces

Nous avons montré à la section 5.3 page 68 que pour obtenir les forces appliquées aux atomes, nous devons calculer les quantités suivantes :

$$h_{\alpha\beta}^X = \frac{\partial}{\partial X} \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle \quad \text{et} \quad S_{\alpha\beta}^X = \frac{\partial}{\partial X} \langle \alpha | \beta \rangle \quad (\text{D.1})$$

Nous allons présenter ici le cas général de ce calcul pour un opérateur à un corps  $\hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_C)$ . Dans le cas de la matrice de recouvrement,  $\hat{V}$  est simplement égal à la matrice identité. Cet opérateur est centré sur la coordonnée ionique  $\mathbf{R}_C$  et dépend de la coordonnée électronique  $\mathbf{r}$ . Les éléments de matrice sont pris entre deux fonctions de base  $\xi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$  et  $\xi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$ , centrées respectivement sur les centres A et B. Nous considérons le cas le plus général où les trois centres sont distincts. Voici l'expression de l'élément de matrice  $V_{\alpha\beta}$  :

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{V} | \beta \rangle &= \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_C) \xi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ &= \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \hat{V}(\mathbf{r}_C) \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

## Dérivation des éléments de matrice de l'opérateur $\hat{V}$

Nous dérivons maintenant cet élément par rapport à la coordonnée ionique  $X_D$ . Nous pouvons faire passer la dérivation sous l'intégrale, car les fonctions utilisées dans l'hamiltonien sont infiniment dérivables et les intégrales ne divergent pas. Nous faisons également apparaître le symbole de Kronecker  $\delta_{MD}$  entre deux centres  $\mathbf{R}_M$  et  $\mathbf{R}_D$ , car si la fonction dérivée par rapport à  $X_D$  ne dépend pas de cette variable, sa dérivée est nulle.

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}^X &= \delta_{AD} \int d\mathbf{r} \frac{\partial \xi_\alpha(\mathbf{r}_A)}{\partial X_A} \hat{V}(\mathbf{r}_C) \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \\ &+ \delta_{BD} \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \hat{V}(\mathbf{r}_C) \frac{\partial \xi_\beta(\mathbf{r}_B)}{\partial X_B} \\ &+ \delta_{CD} \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \frac{\partial \hat{V}(\mathbf{r}_C)}{\partial X_C} \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

Nous verrons plus tard dans cette annexe que si nous prenons des gaussiennes cartésiennes comme fonctions de base  $\xi_\alpha$  et  $\xi_\beta$ , alors la dérivation de chacune fait apparaître deux

nouvelles gaussiennes cartésiennes  $\xi_\mu$  et  $\xi_\nu$  de même centre. Le calcul des deux premiers termes de l'élément de matrice  $V_{\alpha\beta}^X$  se ramènera alors à la simple évaluation d'éléments  $V_{\mu\nu}$ , présentés en annexe C. Le dernier terme, qui contient la dérivée de l'opérateur  $\hat{V}$ , doit être intégré par partie. Nous faisons apparaître la quantité  $\partial x$  dans la dérivation, pour que cette coordonnée concorde avec celle de l'intégrale.

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial X_E} = \frac{\partial \hat{f}}{\partial(x - X_E)} \frac{\partial(x - X_E)}{\partial X_E} = \frac{\partial \hat{f}}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial(x - X_E)} (-1) = -\frac{\partial \hat{f}}{\partial x} \quad (\text{D.4})$$

Nous effectuons ce changement de coordonnées de dérivation dans l'expression de  $V_{\alpha\beta}^X$  :

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}^X = & - \delta_{AD} \int d\mathbf{r} \frac{\partial \xi_\alpha(\mathbf{r}_A)}{\partial x} \hat{V}(\mathbf{r}_C) \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \\ & - \delta_{BD} \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \hat{V}(\mathbf{r}_C) \frac{\partial \xi_\beta(\mathbf{r}_B)}{\partial x} \\ & - \delta_{CD} \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \frac{\partial \hat{V}(\mathbf{r}_C)}{\partial x} \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Et nous intégrons par partie sur le dernier terme :

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}^X = & - \delta_{AD} \int d\mathbf{r} \frac{\partial \xi_\alpha(\mathbf{r}_A)}{\partial x} \hat{V}(\mathbf{r}_C) \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \\ & - \delta_{BD} \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \hat{V}(\mathbf{r}_C) \frac{\partial \xi_\beta(\mathbf{r}_B)}{\partial x} \\ & + \delta_{CD} \int d\mathbf{r} \hat{V}(\mathbf{r}_C) \frac{\partial}{\partial x} [\xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \xi_\beta(\mathbf{r}_B)] \\ & - \delta_{CD} \int dydz \left[ \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \hat{V}(\mathbf{r}_C) \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \right]_{x=-\infty}^{x=+\infty} \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

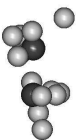
Le dernier terme de l'équation est nul, car les gaussiennes cartésiennes ont la propriété de s'annuler à l'infini. Cette propriété est par ailleurs commune aux différentes bases atomiques, car elle assure que les intégrales ne divergent pas. L'équation D.6 devient :

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}^X = & - \delta_{AD} \int d\mathbf{r} \frac{\partial \xi_\alpha(\mathbf{r}_A)}{\partial x} \hat{V}(\mathbf{r}_C) \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \\ & - \delta_{BD} \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \hat{V}(\mathbf{r}_C) \frac{\partial \xi_\beta(\mathbf{r}_B)}{\partial x} \\ & + \delta_{CD} \int d\mathbf{r} \frac{\partial \xi_\alpha(\mathbf{r}_A)}{\partial x} \hat{V}(\mathbf{r}_C) \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \\ & + \delta_{CD} \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \hat{V}(\mathbf{r}_C) \frac{\partial \xi_\beta(\mathbf{r}_B)}{\partial x} \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Nous obtenons l'expression suivante :

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}^X = & (\delta_{CD} - \delta_{AD}) \int d\mathbf{r} \frac{\partial \xi_\alpha(\mathbf{r}_A)}{\partial x} \hat{V}(\mathbf{r}_C) \xi_\beta(\mathbf{r}_B) \\ & + (\delta_{CD} - \delta_{BD}) \int d\mathbf{r} \xi_\alpha(\mathbf{r}_A) \hat{V}(\mathbf{r}_C) \frac{\partial \xi_\beta(\mathbf{r}_B)}{\partial x} \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

Cette expression contient les dérivées des gaussiennes cartésiennes et nous allons maintenant montrer qu'elle peut se réduire en une somme d'éléments de la matrice hamiltonienne.



## Dérivée des gaussiennes cartésiennes

Voici l'expression d'une gaussienne cartésienne :

$$\begin{aligned}\xi_\mu(\mathbf{r}_A) &= N_\mu (x - X_A)^l (y - Y_A)^m (z - Z_A)^n e^{-\alpha_\mu(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)^2} \\ &= N_\mu x_A^l y_A^m z_A^n e^{-\alpha_\mu \mathbf{r}_A^2}\end{aligned}\quad (\text{D.9})$$

Nous effectuons sa dérivation selon la coordonnées  $x$ , après avoir utilisé la dérivation en chaîne :

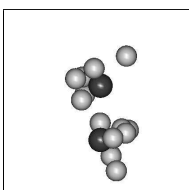
$$\frac{\partial \xi_\mu(\mathbf{r}_A)}{\partial x} = \frac{\partial \xi_\mu(\mathbf{r}_A)}{\partial(x - X_A)} \frac{\partial(x - X_A)}{\partial x} = \frac{\partial \xi_\mu(\mathbf{r}_A)}{\partial(x - X_A)} = \frac{\partial \xi_\mu(\mathbf{r}_A)}{\partial x_A} \quad (\text{D.10})$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \xi_\mu(\mathbf{r}_A)}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x_A} \left[ N_\mu x_A^l y_A^m z_A^n e^{-\alpha_\mu \mathbf{r}_A^2} \right] \\ &= N_\mu y_A^m z_A^n \frac{\partial}{\partial x} \left[ x_A^l e^{-\alpha_\mu \mathbf{r}_A^2} \right] \\ &= N_\mu y_A^m z_A^n \left[ l x_A^{l-1} - 2\alpha_\mu x_A^{l+1} \right] e^{-\alpha_\mu \mathbf{r}_A^2} \\ &= l N_\mu x_A^{l-1} y_A^m z_A^n e^{-\alpha_\mu \mathbf{r}_A^2} - 2\alpha_\mu N_\mu x_A^{l+1} y_A^m z_A^n e^{-\alpha_\mu \mathbf{r}_A^2}\end{aligned}\quad (\text{D.11})$$

Nous constatons que la dérivée selon  $x$  d'une gaussienne cartésienne est égal à la somme de deux autres gaussiennes cartésiennes, dont la norme et la valeur propre de l'opérateur de moment angulaire  $\hat{L}_x$  diffèrent de celles initiales. Par contre, le centre et l'exposant de la gaussienne sont conservés. Dans le cas particulier où  $l=0$ , le premier terme n'existe pas.

Le calcul des éléments de matrice dérivés  $V_{\alpha\beta}^X$  revient à sommer quatre éléments de matrice  $V_{\alpha'\beta'}$ , dont l'évaluation est présenté en annexe C. Nous obtenons ainsi les forces, pour un coût qui croît globalement comme le nombre  $N$  d'atomes du système, puisque la dérivation est effectuée sur chaque centre.





## Annexe E

# Calcul des éléments de matrice de la perturbation

Soit  $\hat{V}$  une perturbation quelconque dont nous savons calculer les éléments de matrice  $V_{\gamma\delta}$  sur une base de gaussienne cartésienne.

$$V_{\gamma\delta} = \langle \gamma | \hat{V} | \delta \rangle \quad (\text{E.1})$$

### Projection de la perturbation $\hat{V}$ dans le sous-espace dégénéré

La perturbation  $\hat{K}$  définie par l'équation 5.38 page 73 correspond à la projection de la perturbation  $\hat{V}$  dans un sous-espace dégénéré  $E$ , effectuée à l'aide du projecteur  $\hat{P}$ .

$$\hat{K} = \hat{P}\hat{V}\hat{P} = \sum_{a,b \in E} |a\rangle \langle a| \hat{V} |b\rangle \langle b| \quad (\text{E.2})$$

Nous développons les différents bras et kets sur la base atomique. Nous notons  $c_{a\alpha}$  le coefficient de développement de l'état  $|a\rangle$  dans la base atomique  $\{|\alpha\rangle\}$ . Nous pouvons toujours choisir les coefficients réels et  $c_{a\alpha}^* = c_{\alpha a} = c_{a\alpha}$ , qui sont ici égaux.

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \sum_{\alpha} |\alpha\rangle c_{\alpha a} & \langle b| &= \sum_{\beta} c_{b\beta} \langle \beta| \\ \langle a| &= \sum_{\gamma} c_{a\gamma} \langle \gamma| & |b\rangle &= \sum_{\delta} |\delta\rangle c_{\delta b} \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

L'élément de matrice  $K_{\mu\nu}$  de la perturbation  $\hat{K}$  dans la base atomique peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu} &= \sum_{a,b \in E} \langle \mu | a \rangle \langle a | \hat{V} | b \rangle \langle b | \nu \rangle \\ &= \sum_{a,b \in E} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \langle \mu | \alpha \rangle c_{\alpha a} c_{a\gamma} \langle \gamma | \hat{V} | \delta \rangle c_{\delta b} c_{b\beta} \langle \beta | \nu \rangle \\ &= \sum_{\alpha,\beta} S_{\mu\alpha} \left\{ \sum_{a,b \in E} c_{\alpha a} \left( \sum_{\gamma,\delta} c_{a\gamma} V_{\gamma\delta} c_{\delta b} \right) c_{b\beta} \right\} S_{\beta\nu} \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

Nous définissons les deux quantités  $V_{ab}$  et  $Z_{\alpha\beta}$ ,

$$V_{ab} = \sum_{\gamma,\delta} c_{a\gamma} V_{\gamma\delta} c_{\delta b} \quad (\text{E.5})$$

$$Z_{\alpha\beta} = \sum_{a,b \in E} c_{\alpha a} V_{ab} c_{b\beta} \quad (\text{E.6})$$

pour condenser l'écriture de l'élément de matrice  $K_{\mu\nu}$  :

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\alpha,\beta} S_{\mu\alpha} \left( \sum_{a,b \in E} c_{\alpha a} V_{ab} c_{b\beta} \right) S_{\beta\nu} = \sum_{\alpha,\beta} S_{\mu\alpha} Z_{\alpha\beta} S_{\beta\nu} \quad (\text{E.7})$$

## Dérivation des éléments de matrice de la perturbation $\hat{K}$

Nous cherchons maintenant à calculer la dérivée des éléments de matrice de la perturbation  $\hat{K}$ , afin d'obtenir le premier terme du vecteur de couplage non-adiabatique, défini par l'équation 5.41 page 73, que nous rappelons ici :

$$\sum_{\mu\nu} c_{m\mu} S_{\mu\nu} c_{\nu n}^X = \frac{1}{\lambda_n - \lambda_m} \sum_{\mu\nu} c_{m\mu} (K_{\mu\nu}^X - \lambda_n S_{\mu\nu}^X) c_{\nu n} \quad (\text{E.8})$$

Nous introduisons les notations suivantes :

$$u_{mn}^X = \sum_{\mu\nu} c_{m\mu} S_{\mu\nu} c_{\nu n}^X \quad (\text{E.9})$$

$$K_{mn}^X = \sum_{\mu\nu} c_{m\mu} K_{\mu\nu}^X c_{\nu n} \quad (\text{E.10})$$

$$S_{mn}^X = \sum_{\mu\nu} c_{m\mu} S_{\mu\nu}^X c_{\nu n} \quad (\text{E.11})$$

L'équation E.8 s'écrit alors :

$$u_{mn}^X = \frac{1}{\lambda_n - \lambda_m} (K_{mn}^X - \lambda_n S_{mn}^X) \quad (\text{E.12})$$

La quantité  $u_{mn}^X$  que nous cherchons à calculer nécessite l'évaluation des éléments  $S_{mn}^X$  et  $K_{mn}^X$ . Le premier élément dans la base adiabatique  $S_{mn}^X$  fait appel à l'élément  $S_{\mu\nu}^X$  dans la base atomique, dont le calcul est reporté en annexe D. Il nous reste en revanche le second élément  $K_{mn}^X$  à déterminer.

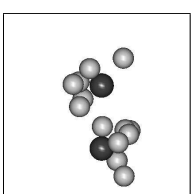
$$\begin{aligned} K_{mn}^X &= \sum_{\mu\nu} c_{m\mu} K_{\mu\nu}^X c_{\nu n} \\ &= \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha,\beta} c_{m\mu} \left( S_{\mu\alpha}^X Z_{\alpha\beta} S_{\beta\nu} + S_{\mu\alpha} Z_{\alpha\beta} S_{\beta\nu}^X + S_{\mu\alpha} Z_{\alpha\beta}^X S_{\beta\nu} \right) c_{\nu n} \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

Nous remplaçons les termes  $Z_{\alpha\beta}$  par la définition de l'équation E.6.

$$\begin{aligned} K_{mn}^X &= \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{a,b \in E} c_{m\mu} S_{\mu\alpha}^X c_{\alpha a} V_{ab} c_{b\beta} S_{\beta\nu} c_{\nu n} \\ &+ \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{a,b \in E} c_{m\mu} S_{\mu\alpha} c_{\alpha a} V_{ab} c_{b\beta} S_{\beta\nu}^X c_{\nu n} \\ &+ \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha,\beta} c_{m\mu} S_{\mu\alpha} Z_{\alpha\beta}^X S_{\beta\nu} c_{\nu n} \end{aligned} \quad (\text{E.14})$$

Nous faisons maintenant apparaître dans les deux premiers termes de cette expression la matrice de recouvrement  $S_{mn}$  dans la base moléculaire, et la définition de  $S_{mn}^X$  donnée par l'équation E.11. Le troisième terme est remplacé par la définition suivante :

$$Z_{mn}^X = \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha,\beta} c_{m\mu} S_{\mu\alpha} Z_{\alpha\beta}^X S_{\beta\nu} c_{\nu n} \quad (\text{E.15})$$



Ceci permet de réécrire :

$$K_{mn}^X = \sum_{a,b \in E} S_{ma}^X V_{ab} S_{bn}^X + \sum_{a,b \in E} S_{ma} V_{ab} S_{bn}^X + Z_{mn}^X \quad (\text{E.16})$$

La base des états adiabatiques étant orthonormée, nous avons  $S_{mn} = \delta_{mn}$ .

$$\begin{aligned} K_{mn}^X &= \sum_{a,b \in E} S_{ma}^X V_{ab} \delta_{bn} + \sum_{a,b \in E} \delta_{ma} V_{ab} S_{bn}^X + Z_{mn}^X \\ &= \sum_{a \in E} S_{ma}^X V_{an} + \sum_{a \in E} V_{mb} S_{bn}^X + Z_{mn}^X \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

Par construction des états adiabatiques, la perturbation est diagonale dans le sous-espace dégénéré  $E$ , de sorte que  $V_{mn} = \lambda_m \delta_{mn}$ .

$$\begin{aligned} K_{mn}^X &= \sum_{a \in E} S_{ma}^X \lambda_n \delta_{an} + \sum_{a \in E} \lambda_m \delta_{mb} S_{bn}^X + Z_{mn}^X \\ &= S_{mn}^X \lambda_n + \lambda_m S_{mn}^X + Z_{mn}^X \\ &= (\lambda_m + \lambda_n) S_{mn}^X + Z_{mn}^X \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

Le terme  $S_{mn}^X$  étant déjà calculé, il nous reste donc à évaluer le terme  $Z_{mn}^X$ .

## Calcul des éléments de matrice $Z_{mn}^X$

Nous allons tout d'abord développer les éléments de matrice  $Z_{\alpha\beta}^X$  sur la base atomique, en utilisant les définitions données par les équations E.5 et E.6.

$$\begin{aligned} Z_{\alpha\beta}^X &= \sum_{a,b \in E} (c_{aa}^X V_{ab} c_{b\beta} + c_{\alpha a} V_{ab} c_{b\beta}^X) \\ &+ \sum_{a,b \in E} \left\{ c_{\alpha a} \sum_{\gamma,\delta} (c_{a\gamma}^X V_{\gamma\delta} c_{\delta b} + c_{a\gamma} V_{\gamma\delta} c_{\delta b}^X) c_{b\beta} \right\} \\ &+ \sum_{a,b \in E} c_{\alpha a} \sum_{\gamma,\delta} c_{a\gamma} V_{\gamma\delta}^X c_{\delta b} c_{b\beta} \end{aligned} \quad (\text{E.19})$$

Pour simplifier cette relation, nous partons de la définition de  $u_{mn}^X$  donnée par l'équation E.9, et nous développons son expression en introduisant une relation de fermeture dans la base moléculaire. L'indice  $p$  couvre l'espace moléculaire complet.

$$\begin{aligned} \sum_{\mu,\nu} c_{m\mu} S_{\mu\nu} c_{\nu n}^X &= u_{mn}^X \\ &= \sum_p \delta_{mp} u_{pn}^X = \sum_p S_{mp} u_{pn}^X = \sum_p \sum_{\mu,\nu} c_{m\mu} S_{\mu\nu} c_{\nu p} u_{pn}^X \\ &= \sum_{\mu,\nu} c_{m\mu} S_{\mu\nu} \sum_p c_{\nu p} u_{pn}^X \end{aligned} \quad (\text{E.20})$$

Nous pouvons ainsi exprimer le coefficient  $c_{\nu n}^X$  en fonction de  $u_{pn}^X$  :

$$c_{\nu n}^X = \sum_p c_{\nu p} u_{pn}^X \quad (\text{E.21})$$

Nous faisons de même pour le coefficient  $c_{n\nu}^X$ , en utilisant la propriété que  $c_{n\nu}$  est égal à son complexe conjugué :

$$c_{n\nu}^X = \frac{\partial}{\partial X} c_{n\nu} = \frac{\partial}{\partial X} c_{n\nu}^* = \frac{\partial}{\partial X} c_{\nu n} = c_{\nu n}^X \quad (\text{E.22})$$

Ces deux expressions sont introduites dans les deux premiers termes de l'équation E.19 :

$$\begin{aligned} Z_{\alpha\beta}^X &= \sum_{a,b \in E} \sum_p (c_{\alpha p} u_{pa}^X V_{ab} c_{b\beta} + c_{\alpha a} V_{ab} u_{pb}^X c_{p\beta}) \\ &+ \sum_{a,b \in E} \sum_p \left\{ c_{\alpha a} \sum_{\gamma,\delta} (u_{pa}^X c_{p\gamma} V_{\gamma\delta} c_{\delta b} + c_{a\gamma} V_{\gamma\delta} c_{\delta p} u_{pb}^X) c_{b\beta} \right\} \\ &+ \sum_{a,b \in E} c_{\alpha a} V_{ab}^X c_{b\beta} \end{aligned} \quad (\text{E.23})$$

avec :

$$V_{ab}^X = \sum_{\gamma,\delta} c_{a\gamma} V_{\gamma\delta}^X c_{\delta b} \quad (\text{E.24})$$

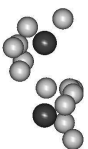
Maintenant que nous avons obtenu l'expression de  $Z_{\alpha\beta}^X$ , nous pouvons développer les éléments de matrice  $Z_{mn}^X$  :

$$\begin{aligned} Z_{mn}^X &= \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha,\beta} c_{m\mu} S_{\mu\alpha} Z_{\alpha\beta}^X S_{\beta\nu} c_{\nu n} \\ &= \sum_{a,b \in E} \sum_p \left( \sum_{\mu,\alpha} c_{m\mu} S_{\mu\alpha} c_{\alpha p} \right) u_{pa}^X V_{ab} \left( \sum_{\beta,\nu} c_{b\beta} S_{\beta\nu} c_{\nu n} \right) \\ &+ \sum_{a,b \in E} \sum_p \left( \sum_{\mu,\alpha} c_{m\mu} S_{\mu\alpha} c_{\alpha a} \right) V_{ab} u_{pb}^X \left( \sum_{\beta,\nu} c_{p\beta} S_{\beta\nu} c_{\nu n} \right) \\ &+ \sum_{a,b \in E} \sum_p \left( \sum_{\mu,\alpha} c_{m\mu} S_{\mu\alpha} c_{\alpha a} \right) \sum_{\gamma,\delta} (u_{pa}^X c_{p\gamma} V_{\gamma\delta} c_{\delta b} + c_{a\gamma} V_{\gamma\delta} c_{\delta p} u_{pb}^X) \left( \sum_{\beta,\nu} c_{b\beta} S_{\beta\nu} c_{\nu n} \right) \\ &+ \sum_{a,b \in E} \left( \sum_{\mu,\alpha} c_{m\mu} S_{\mu\alpha} c_{\alpha a} \right) V_{ab}^X \left( \sum_{\beta,\nu} c_{b\beta} S_{\beta\nu} c_{\nu n} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.25})$$

Nous utilisons ensuite la relation d'orthogonalité entre les états adiabatiques :

$$\sum_{\mu,\alpha} c_{m\mu} S_{\mu\alpha} c_{\alpha p} = S_{mp} = \delta_{mp} \quad (\text{E.26})$$

$$\begin{aligned} Z_{mn}^X &= \sum_{a,b \in E} \sum_p (\delta_{mp} u_{pa}^X V_{ab} \delta_{bn} + \delta_{ma} V_{ab} u_{pb}^X \delta_{pn}) \\ &+ \sum_{a,b \in E} \sum_p \delta_{ma} (u_{pa}^X V_{pb} + V_{ap} u_{pb}^X) \delta_{bn} \\ &+ \sum_{a,b \in E} \delta_{ma} V_{ab}^X \delta_{bn} \\ &= \sum_{a \in E} u_{ma}^X V_{an} + \sum_{b \in E} V_{mb} u_{nb}^X + \sum_p (u_{pm}^X V_{pn} + V_{mp} u_{pn}^X) + V_{mn}^X \end{aligned} \quad (\text{E.27})$$



La somme sur l'indice  $p$  est séparée selon que l'indice  $p$  appartienne ou non au sous-espace dégénéré  $E$ . Nous renommons  $a$  l'indice  $b$  et l'indice  $p$  qui appartient à  $E$ .

$$\begin{aligned} Z_{mn}^X &= \sum_{a \in E} (u_{ma}^X V_{an} + V_{ma} u_{na}^X + u_{am}^X V_{an} + V_{ma} u_{an}^X) \\ &+ \sum_{p \notin E} (u_{pm}^X V_{pn} + V_{mp} u_{pn}^X) + V_{mn}^X \end{aligned} \quad (\text{E.28})$$

Nous utilisons le fait que la perturbation  $\hat{V}$  est diagonale dans le sous-espace dégénéré  $E$ .

$$\begin{aligned} Z_{mn}^X &= \sum_{a \in E} (u_{ma}^X \lambda_n \delta_{an} + \lambda_m \delta_{ma} u_{na}^X + u_{am}^X \lambda_n \delta_{an} + \lambda_m \delta_{ma} u_{an}^X) \\ &+ \sum_{p \notin E} (u_{pm}^X V_{pn} + V_{mp} u_{pn}^X) + V_{mn}^X \\ &= u_{mn}^X \lambda_n + \lambda_m u_{nm}^X + u_{nm}^X \lambda_n + \lambda_m u_{mn}^X + \sum_{p \notin E} (u_{pm}^X V_{pn} + V_{mp} u_{pn}^X) + V_{mn}^X \\ &= (\lambda_m + \lambda_n) (u_{mn}^X + u_{nm}^X) + \sum_{p \notin E} (u_{pm}^X V_{pn} + V_{mp} u_{pn}^X) + V_{mn}^X \end{aligned} \quad (\text{E.29})$$

## Calcul des éléments de matrice $K_{mn}^X$

Nous intégrons l'expression que nous venons de trouver dans le développement des éléments  $K_{mn}^X$  donné par l'équation E.18.

$$K_{mn}^X = (\lambda_m + \lambda_n) (S_{mn}^X + u_{mn}^X + u_{nm}^X) + \sum_{p \notin E} (u_{pm}^X V_{pn} + V_{mp} u_{pn}^X) + V_{mn}^X \quad (\text{E.30})$$

Le premier terme est en réalité nul. Nous allons le démontrer en partant de l'expression de  $S_{mn}$ ,

$$\sum_{\mu\nu} c_{m\mu} S_{\mu\nu} c_{\nu n} = S_{mn} = \delta_{mn} \quad (\text{E.31})$$

que nous dérivons selon la coordonnée  $X$  :

$$\sum_{\mu\nu} c_{m\mu}^X S_{\mu\nu} c_{\nu n} + \sum_{\mu\nu} c_{m\mu} S_{\mu\nu}^X c_{\nu n} + \sum_{\mu\nu} c_{m\mu} S_{\mu\nu} c_{\nu n}^X = 0 \quad (\text{E.32})$$

$$\sum_{\mu\nu} c_{\nu n} S_{\mu\nu} c_{m\mu}^X + S_{mn}^X + u_{mn}^X = 0 \quad (\text{E.33})$$

Nous utilisons le fait que les éléments de matrice  $S_{\mu\nu}$  et  $c_{\nu n}$  soient égaux à leur complexe conjugué, et la relation E.22.

$$\sum_{\mu\nu} c_{n\nu} S_{\nu\mu} c_{\mu m}^X + S_{mn}^X + u_{mn}^X = 0 \quad (\text{E.34})$$

$$u_{nm}^X + S_{mn}^X + u_{mn}^X = 0 \quad (\text{E.35})$$

Le premier terme de l'équation E.30 est bien nul, et nous obtenons finalement l'expression de  $K_{mn}^X$  :

$$K_{mn}^X = \sum_{p \notin E} (u_{pm}^X V_{pn} + V_{mp} u_{pn}^X) + V_{mn}^X \quad (\text{E.36})$$

Tous les termes de cette relation sont bien définis, puisque l'état  $p$  n'est pas dégénéré avec les états  $m$  et  $n$ . De ce fait, nous pouvons utiliser la relation 5.35 page 72, pour calculer l'élément de matrice  $u_{mp}^X$ , puis obtenir ensuite  $K_{mn}^X$ .

## Construction d'une perturbation adaptée à la levée de dégénérescence

Nous avons discuté à la section 5.4.3 page 72 du problème existant dans le choix de notre perturbation. Elle possède une géométrie qui est fixe dans le repère choisi. Nous la branchons quand des états du système tendent à devenir dégénérés, et nous la débranchons quand la dégénérescence se lève. Le branchement ou le débranchement introduisent une discontinuité dans la fonction d'onde des états considérés, ce qui peut conduire à un saut artificiel de leur population. Ces événements sont très peu probables car nous considérons que des états sont dégénérés quand leur différence d'énergie est inférieure à  $10^{-8}$  unités atomiques. De ce fait, les dynamiques que nous avons présentées ne sont pas remises en cause. Il est cependant souhaitable de concevoir une perturbation qui ne souffre pas de ce problème de discontinuité.

Nous allons présenter maintenant une méthode qui répond à ce critère dans le cas où le système évolue vers des états dégénérés. Ceci est le cas dans les dynamiques que nous étudions, lorsque la molécule alcaline se débarasse de tous les atomes de néon, et lorsque que les états moléculaires tendent à devenir des états atomiques dans le cas de la dissociation de la molécule. La méthode que nous proposons reprend l'approche proposée par Krylov et al. [119] pour deux états dégénérés, d'une manière à la fois plus générale et plus simple. Malheureusement, cette approche ne convient pas dans le cas inverse, où l'évolution du système lève la dégénérescence des états.

Nous considérons l'instant  $t - \delta t$ , correspondant au dernier pas de temps où les états adiabatiques  $|\alpha\rangle$  ne sont pas encore dégénérés. L'instant  $t$  est le pas de temps suivant où les états adiabatiques  $|a\rangle$  sont devenus dégénérés à l'intérieur d'un sous-espace  $E$ . Nous construisons une perturbation  $\hat{V}$ , qui est diagonale dans ce sous-espace, mais au pas de temps précédent la dégénérescence. Ceci va nous permettre de maximiser le recouvrement des orbitales d'un pas de temps à l'autre. La perturbation est choisie avec la forme suivante :

$$\hat{V} = \sum_{\alpha \in D} |\alpha\rangle V_{\alpha\alpha} \langle\alpha| \quad (\text{E.37})$$

Son expression permet un calcul très simple des éléments de matrice, ne faisant intervenir que le recouvrement des orbitales.

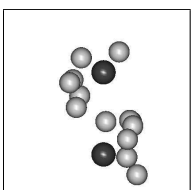
$$V_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} \langle\mu|\alpha\rangle V_{\alpha\alpha} \langle\alpha|\nu\rangle \quad (\text{E.38})$$

$$V_{\mu\nu}^X = \sum_{\alpha} \langle\mu^X|\alpha\rangle V_{\alpha\alpha} \langle\alpha|\nu\rangle + \sum_{\alpha} \langle\mu|\alpha\rangle V_{\alpha\alpha} \langle\alpha|\nu^X\rangle \quad (\text{E.39})$$

Il faut et il suffit que les valeurs de  $V_{\alpha\alpha}$  soient toutes différentes, comme par exemple  $V_{nn} = n$ . En effet, si les états adiabatiques  $|a\rangle$  à l'instant  $t$  n'ont pas évolué, ils sont alors identiques aux états  $|\alpha\rangle$ . Si les valeurs de  $V_{\alpha\alpha}$  sont toutes les mêmes, n'importe quelle combinaison de vecteur propre est alors acceptable, et les problèmes de dégénérescence et de discontinuité subsistent. Par contre, en choisissant des valeurs différentes, nous imposons une direction préférentielle, déterminée par les valeurs de  $V_{\alpha\alpha}$ . Dans ce cas, nous obtenons effectivement le bon jeu d'orbitales, identiques à l'ensemble  $\{|\alpha\rangle\}$ .

Si au contraire, les états ont évolué, la matrice  $\hat{V}$  n'est plus diagonale dans le sous-espace  $E$  engendré par les états adiabatiques  $|a\rangle$ .

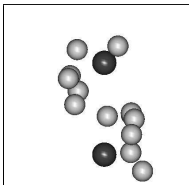
$$V_{aa} = \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} |\langle a|\alpha\rangle|^2 \quad (\text{E.40})$$



$$V_{ab} = \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \langle a | \alpha \rangle \langle \alpha | b \rangle \quad (\text{E.41})$$

Les éléments hors-diagonaux  $V_{ab}$  traduisent la rotation des orbitales entre  $t - \delta t$  et  $t$ . La diagonalisation de  $\hat{V}$  permet d'obtenir un nouveau jeu d'orbitales  $|a'\rangle$  qui minimisent ces éléments hors-diagonaux, maximisant ainsi le recouvrement des orbitales  $\langle a' | \alpha \rangle$  pour chaque valeur de  $a'$  et de  $\alpha$ . Cette maximisation du recouvrement assure la continuité de la fonction d'onde des orbitales, et n'engendre pas de saut de population artificiel d'un pas de temps à l'autre.





## Annexe F

# Bases des pseudo-potentiels

Nous donnons ici en u.a. les exposants des gaussiennes cartésiennes, définies page 66 et portées par les différents pseudo-potentiels. Ces bases sont optimisées pour bien reproduire les états moléculaires issus des orbitales  $ns$  et  $np$  des alcalins, avec  $n=2, 3$  et  $4$  respectivement pour le lithium, le sodium et le potassium.

Pour le néon, nous utilisons deux bases différentes. La première est complète, et a servi pour les relaxations au chapitre 6. La seconde, qualifiée de dynamique, est plus petite et décrit légèrement moins bien les états  $\Pi$  de la molécule  $\text{Li}\cdot\text{Ne}$ . Nous effectuons avec cette base les dynamiques du chapitre 7 afin de gagner du temps de calcul. Cette réduction de la base ne porte pas à conséquence sur le résultat des dynamiques.

s	p	d
3.00	2.080	0.240
0.90	0.880	0.073
0.62	0.330	0.028
0.31	0.125	
0.16	0.061	
0.08	0.028	
0.04	0.012	
0.02		

TAB. F.1: Lithium  
47 fonctions 8s7p3d

s	p	d
5.000	2.0000	0.292
2.500	0.8000	0.063
1.250	0.3200	0.023
0.625	0.1280	
0.362	0.0512	
0.181	0.0205	
0.090	0.0082	
0.045	0.0033	
0.022		
0.011		
0.005		
0.002		

TAB. F.2: Sodium  
54 fonctions 12s8p3d

s	p	d
10.000	4.0000	1.000
5.0000	2.0000	0.300
2.5000	1.0000	0.090
1.2500	0.5000	0.027
0.6250	0.2560	0.008
0.3620	0.1280	
0.1810	0.0640	
0.0900	0.0320	
0.0450	0.0160	
0.0220	0.0080	
0.0110	0.0040	
0.0050	0.0020	
0.0020	0.0010	
0.0010	0.0005	
0.0005		

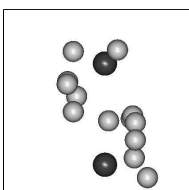
TAB. F.3: Potassium  
87 fonctions 15s14p5d

s	p	d
0.604	0.764	0.700
0.121	0.160	

TAB. F.4: Base complète du néon  
14 fonctions 2s2p1d

s	p	d
0.270	0.350	—

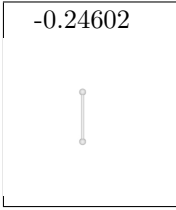
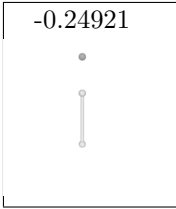
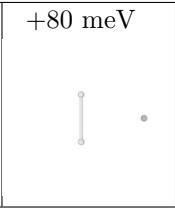
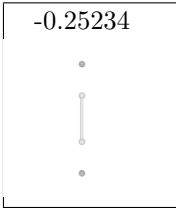
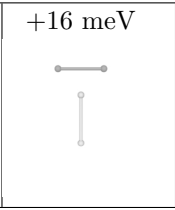
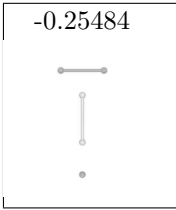

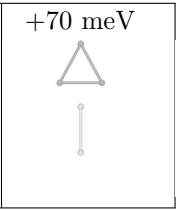
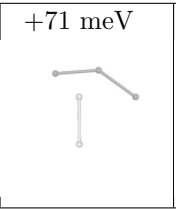


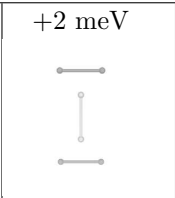
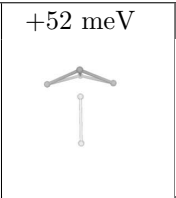
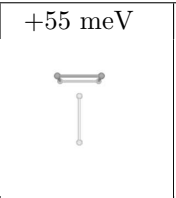
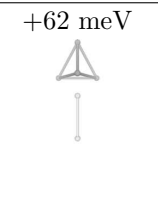
TAB. F.5: Base dynamique du néon  
4 fonctions 1s1p






































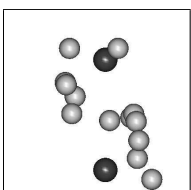
## Annexe G

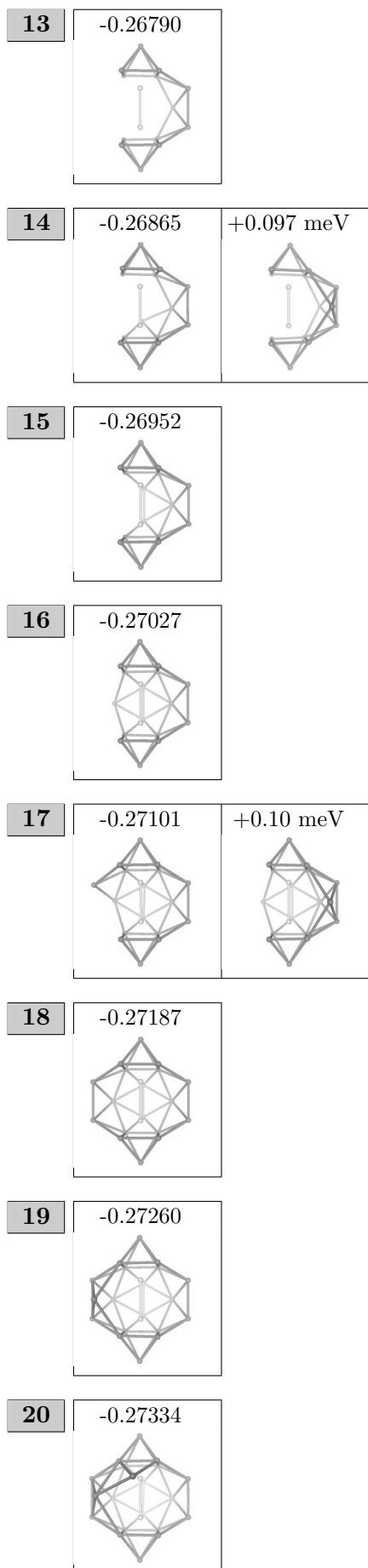
# Isomères des systèmes $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$

Cette annexe présente les isomères des systèmes  $\text{Li}_2^+\text{Ne}_n$ , pour  $n$  allant de 0 à 22. Pour chaque taille de système, le premier isomère est le plus stable, et son énergie est donnée en u.a.. Pour les autres isomères, d'énergie plus élevée, nous indiquons la différence d'énergie en meV par rapport à la structure la plus stable.

<b>00</b>	-0.24602				
<b>01</b>	-0.24921	+80 meV			
					
<b>02</b>	-0.25234	+16 meV			
					
<b>03</b>	-0.25484	+15 meV	+70 meV	+71 meV	+77 meV
					
<b>04</b>	-0.25731	+2 meV	+52 meV	+55 meV	+62 meV
					

<b>05</b>	-0.25965	+34 meV	+38 meV	+84 meV	+98 meV
					
<b>06</b>	-0.26198	+36 meV	+40 meV	+131 meV	+136 meV
					
<b>07</b>	-0.26292	+3.9 meV	+5.8 meV	+16 meV	+33 meV
					
<b>08</b>	-0.26394	+2.9 meV	+8.7 meV	+11.9 meV	+13.6 meV
					
<b>09</b>	-0.26481	+4.1 meV	+4.6 meV	+6.5 meV	+7.2 meV
					
<b>10</b>	-0.26578	+8.5 meV	+10.8 meV		
					
<b>11</b>	-0.26640	+1.21 meV	+3.94 meV		
					
<b>12</b>	-0.26715	+3.90 meV	+6.05 meV	+8.13 meV	
					



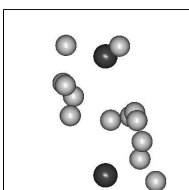


**21**

-0.27421

**22**

-0.27515



## Annexe H

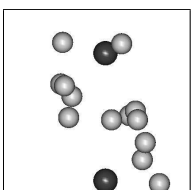
# Isomères des systèmes $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$

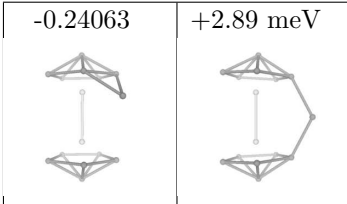
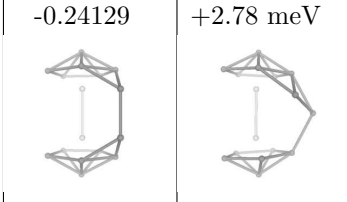
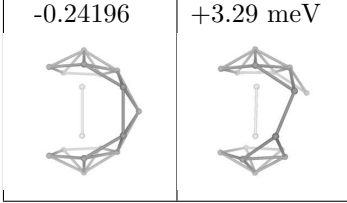
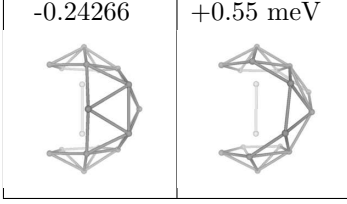
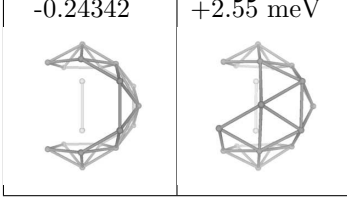
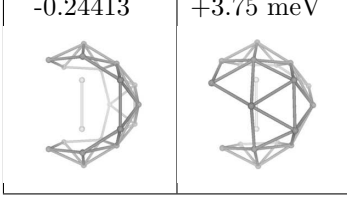
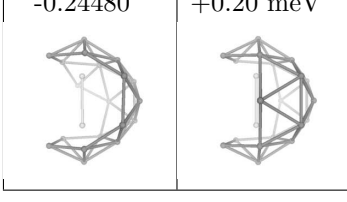
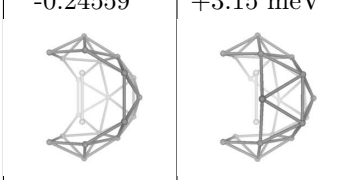
Cette annexe présente les isomères des systèmes  $\text{Na}_2^+\text{Ne}_n$ , pour  $n$  allant de 0 à 27. Pour chaque taille de système, le premier isomère est le plus stable, et son énergie est donnée en u.a.. Pour les autres isomères, d'énergie plus élevée, nous indiquons la différence d'énergie en meV par rapport à la structure la plus stable.











<b>00</b>	-0.22251					
<b>01</b>	-0.22655	+35 meV				
<b>02</b>	-0.22799	+0.68 meV				
<b>03</b>	-0.22954	+4.64 meV	+19.9 meV	+31.4 meV		
<b>04</b>	-0.23092	+3.65 meV	+5.42 meV	+6.05 meV	+20.4 meV	

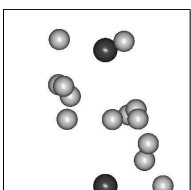


<b>05</b>	-0.23223	+2.90 meV	+5.37 meV	+11.2 meV	+13.9 meV	+14.3 meV
<b>06</b>	-0.23370	+8.35 meV	+10.9 meV	+13.0 meV	+18.6 meV	+19.1 meV
<b>07</b>	-0.23484	+2.60 meV	+9.73 meV	+13.3 meV		
<b>08</b>	-0.23594	+5.10 meV	+5.37 meV	+6.50 meV	+6.89 meV	
<b>09</b>	-0.237005	+6.36 meV	+7.32 meV	+9.11 meV	+10.0 meV	
<b>10</b>	-0.23809	+2.79 meV	+11.5 meV	+12.7 meV	+13.8 meV	
<b>11</b>	-0.23890	+0.043 meV	+7.69 meV	+10.6 meV		
<b>12</b>	-0.24010	+18.0 meV				



<b>13</b>	-0.24063	+2.89 meV	
<b>14</b>	-0.24129	+2.78 meV	
<b>15</b>	-0.24196	+3.29 meV	
<b>16</b>	-0.24266	+0.55 meV	
<b>17</b>	-0.24342	+2.55 meV	
<b>18</b>	-0.24413	+3.75 meV	
<b>19</b>	-0.24480	+0.20 meV	
<b>20</b>	-0.24559	+3.15 meV	

<b>21</b>	-0.24627	
		
<b>22</b>	-0.24694	+0.71 meV
		
<b>23</b>	-0.24774	
		
<b>24</b>	-0.24839	
		
<b>25</b>	-0.24910	+0.21 meV
		
<b>26</b>	-0.24992	+0.61 meV
		
<b>27</b>	-0.25081	
		



# Annexe I

## Isomères des systèmes $K_2^+Ne_n$

Cette annexe présente les isomères des systèmes  $K_2^+Ne_n$ , pour  $n$  allant de 0 à 36. Pour chaque taille de système, le premier isomère est le plus stable, et son énergie est donnée en u.a.. Pour les autres isomères, d'énergie plus élevée, nous indiquons la différence d'énergie en meV par rapport à la structure la plus stable.

<b>00</b>	-0.18968					
<b>01</b>	-0.19055	+20.4 meV				
<b>02</b>	-0.19152	+3.44 meV	+40.0 meV			
<b>03</b>	-0.19266	+7.81 meV	+8.11 meV	+20.5 meV		
<b>04</b>	-0.19373	+2.23 meV	+6.79 meV	+7.01 meV	+11.5 meV	+14.7 meV

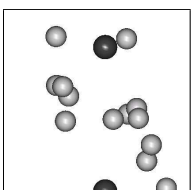
<b>05</b>	-0.19476	+4.00 meV	+4.76 meV	+5.76 meV	+8.00 meV	+9.09 meV

<b>06</b>	-0.19601	+10.1 meV	+12.6 meV	+13.4 meV	+14.0 meV	+14.8 meV
	+15.7 meV					








<b>07</b>	-0.19679	+2.58 meV	+5.68 meV	+6.53 meV	+7.55 meV	+8.77 meV
	+9.07 meV	+10.1 meV				










<b>08</b>	-0.19769	+0.80 meV	+3.19 meV	+4.33 meV	+6.18 meV	+7.71 meV
	+8.31 meV	+8.35 meV	+9.20 meV	+10.2 meV	+10.9 meV	











<b>09</b>	-0.18875	+5.80 meV	+9.30 meV	+10.2 meV	+10.6 meV	+11.0 meV











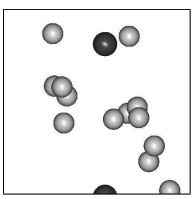
<b>10</b>	-0.19973	+2.29 meV	+9.01 meV	+9.49 meV	+12.7 meV	
<b>11</b>	-0.20065	+4.01 meV	+8.23 meV	+10.0 meV	+19.9 meV	
<b>12</b>	-0.20182	+15.2 meV	+15.8 meV	+24.2 meV		
<b>13</b>	-0.20241	+0.91 meV	+7.72 meV	+14. meV		
<b>14</b>	-0.20326	+7.19 meV	+14.3 meV	+14.3 meV		
<b>15</b>	-0.20385	+0.60 meV	+0.64 meV	+1.23 meV	+4.26 meV	+12.5 meV
<b>16</b>	-0.20463	+3.32 meV	+6.38 meV	+6.82 meV	+9.36 meV	+16.3 meV
	+19.8 meV					

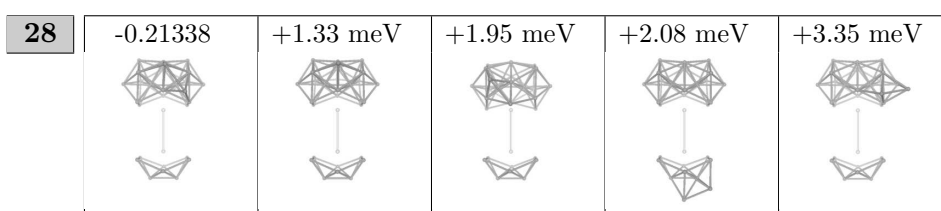
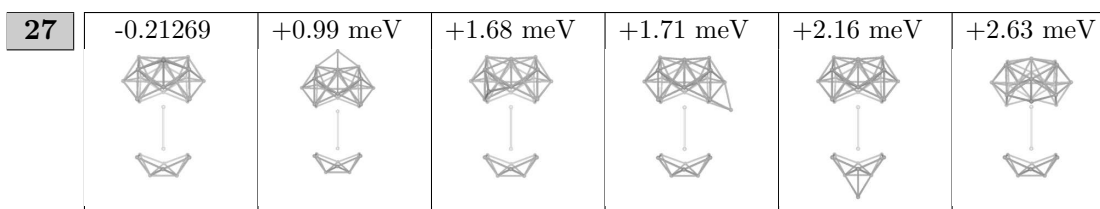
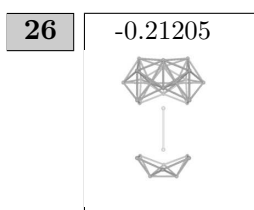
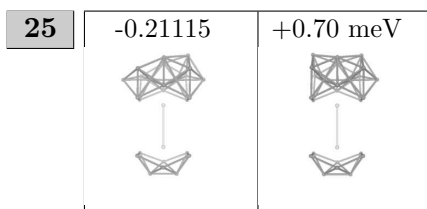
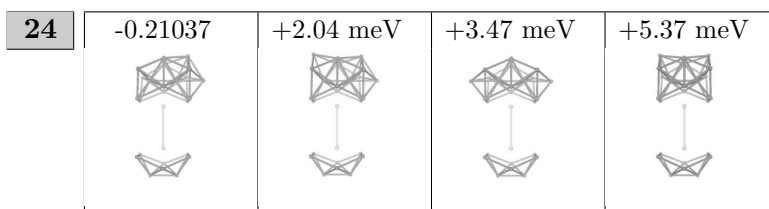
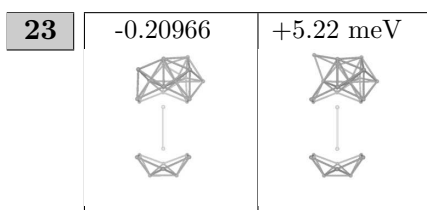
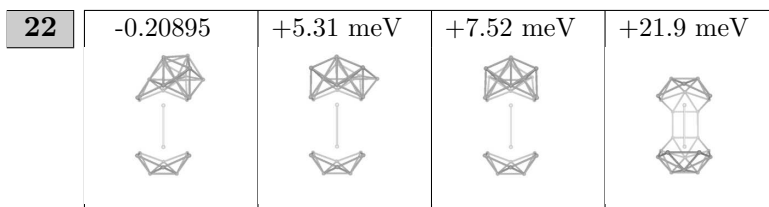
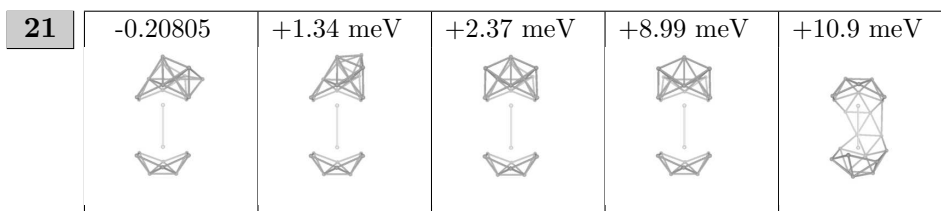
<b>17</b>	-0.20250	+0.13 meV	+0.25 meV	+0.58 meV	+3.31 meV	+5.22 meV
						
	+13.4 meV					
						

<b>18</b>	-0.20588	+064 meV	+0.90 meV	+3.39 meV	+3.52 meV	+3.91 meV
						
	+6.44 meV	+7.45 meV	+13.4 meV			
						






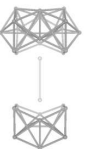

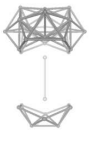
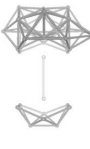



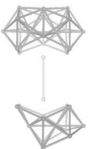
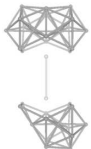



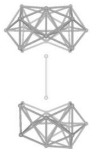

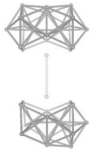


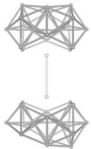
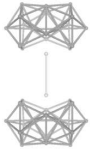
<b>19</b>	-0.20658	+0.59 meV	+0.61 meV	+1.53 meV	+3.51 meV	+4.24 meV
						
	+7.30 meV	+7.68 meV	+7.96 meV	+8.21 meV		
						

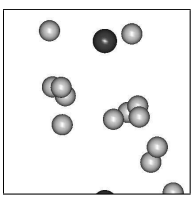
<b>20</b>	-0.20726	+0.010 meV	+0.70 meV	+0.74 meV	+2.04 meV	+3.19 meV
						
	+6.74 meV	+3.76 meV				
						







<b>29</b>	-0.21412 	+1.23 meV 	+1.59 meV 	+2.80 meV 	+3.15 meV 	+3.35 meV 
<b>30</b>	-0.21498 	+6.06 meV 	+6.79 meV 	+8.17 meV 		
<b>31</b>	-0.21560 	+1.02 meV 	+3.79 meV 			
<b>32</b>	-0.21637 	+2.07 meV 	+39.6 meV 	+47.0 meV 		
<b>33</b>	-0.21707 	+1.43 meV 				
<b>34</b>	-0.21779 	+7.12 meV 	+37.2 meV 			
<b>35</b>	-0.21856 					
<b>36</b>	-0.21947 					



## Annexe J

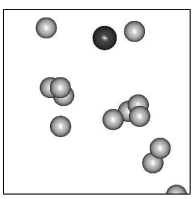
# Énergies des états de $M_2^+Ne_n$

Nous présentons ici les énergies des structures d'équilibre des systèmes  $M_2^+Ne_n$ , avec M représentant le lithium, le sodium et le potassium. Ces énergies sont données pour les quatre premiers états moléculaires,  $1^2\Sigma_g^+$ ,  $1^2\Sigma_u^+$ ,  $1^2\Pi_u$  et  $1^2\Pi'_u$ , en fonction du nombre  $n$  d'atome de néon. Leurs valeurs en u.a. sont résumées dans les tableaux J.1, J.2 et J.3, et tracées sur les figures J.1, J.2 et J.3. Dans les tableaux, nous avons enlevé le signe des énergies, mais elles sont bien toutes négatives.

$n$	$1^2\Sigma_g^+$	$1^2\Sigma_u^+$	$1^2\Pi_u$	$1^2\Pi'_u$
0	.24602	.13364	.13619	.13619
1	.24921	.13177	.13979	.13979
2	.25234	.12243	.14332	.14332
3	.25484	.11987	.14679	.14318
4	.25731	.12023	.14680	.14680
5	.25965	.11128	.14997	.14516
6	.26198	.10482	.14853	.14853
7	.26292	.10360	.15064	.14629
8	.26394	.10309	.14902	.14902
9	.26481	.10024	.15093	.14611
10	.26578	.09847	.14880	.14880
11	.26640	.09873	.14965	.14833
12	.26715	.09901	.15065	.14796
13	.26790	.09975	.15107	.14771
14	.26865	.10023	.15089	.14841
15	.26952	.10067	.15127	.14894
16	.27027	.10136	.15030	.15001
17	.27101	.10172	.15116	.14932
18	.27187	.10217	.15213	.14921
19	.27260	.10253	.15244	.14848
20	.27334	.10280	.15199	.14906
21	.27421	.10316	.15226	.14942
22	.27515	.10395	.15060	.15060

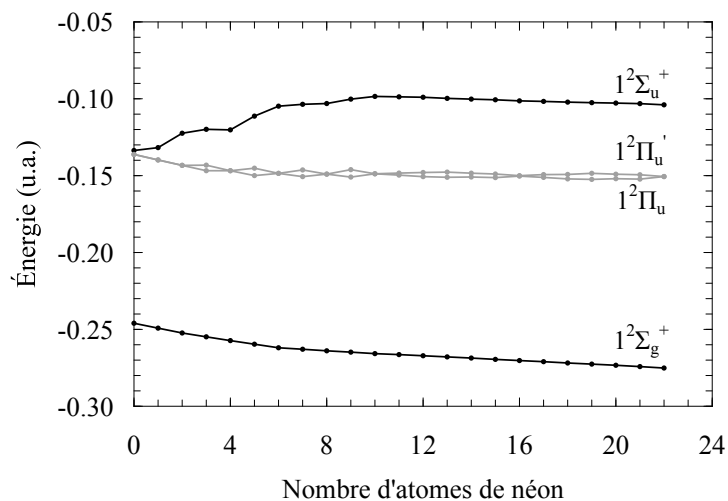
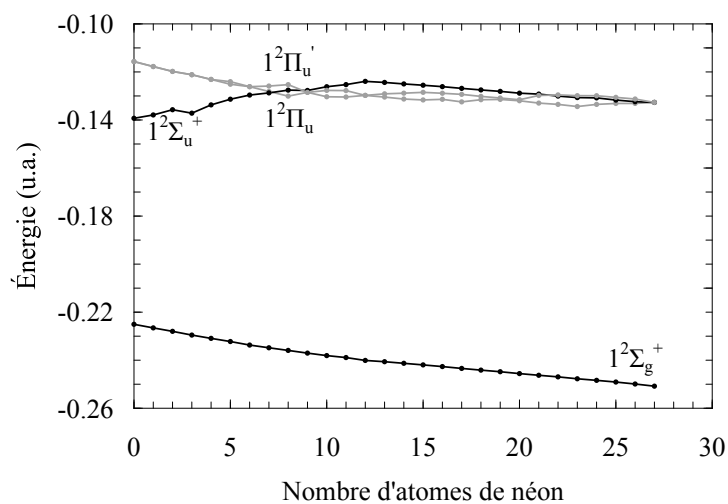
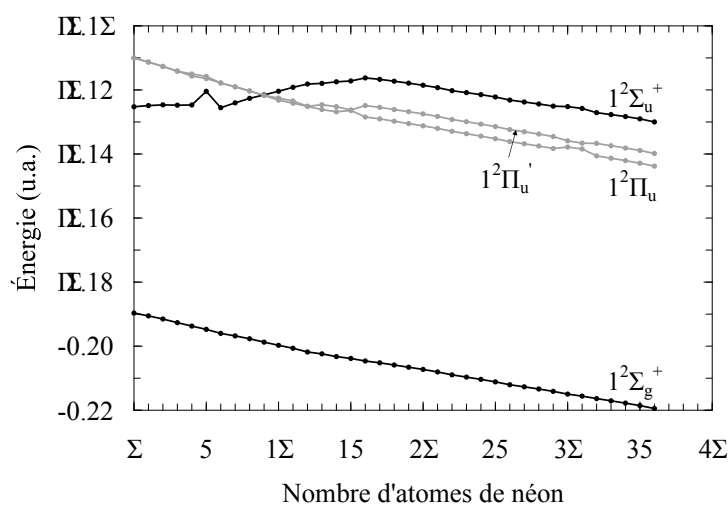
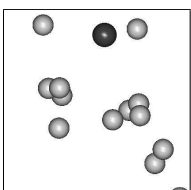
TAB. J.1: Énergie en u.a. des premiers états pour les structure d'équilibres de  $Li_2^+Ne_n$

$n$	$1^2\Sigma_g^+$	$1^2\Sigma_u^+$	$1^2\Pi_u$	$1^2\Pi'_u$
0	.22506	.13931	.11568	.11568
1	.22655	.13791	.11775	.11775
2	.22799	.13573	.11979	.11979
3	.22954	.13716	.12116	.12116
4	.23092	.13372	.12312	.12312
5	.23223	.13136	.12512	.12405
6	.23370	.12963	.12614	.12614
7	.23484	.12872	.12814	.12587
8	.23594	.12757	.13008	.12529
9	.23705	.12771	.12851	.12851
10	.23809	.12615	.13034	.12770
11	.23890	.12528	.13043	.12777
12	.24010	.12393	.12977	.12977
13	.24063	.12437	.13047	.12911
14	.24129	.12500	.13128	.12885
15	.24196	.12554	.13166	.12850
16	.24266	.12613	.13140	.12888
17	.24343	.12685	.13246	.12933
18	.24413	.12750	.13157	.13018
19	.24480	.12809	.13145	.13086
20	.24559	.12885	.13200	.13158
21	.24627	.12923	.13297	.12981
22	.24694	.13005	.13351	.12957
23	.24774	.13067	.13440	.12988
24	.24839	.13080	.13351	.12990
25	.24910	.13171	.13312	.13058
26	.24992	.13238	.13311	.13128
27	.25081	.13270	.13270	.13270

TAB. J.2: Énergie en u.a. des premiers états pour les structure d'équilibres de  $Na_2^+ Ne_n$ 

$n$	$1^2\Sigma_g^+$	$1^2\Sigma_u^+$	$1^2\Pi_u$	$1^2\Pi'_u$
0	.18968	.12525	.11004	.11004
1	.19055	.12488	.11129	.11129
2	.19152	.12467	.11268	.11264
3	.19266	.12477	.11413	.11413
4	.19373	.12470	.11567	.11502
5	.19476	.12044	.11644	.11578
6	.19601	.12554	.11783	.11783
7	.19679	.12404	.11902	.11902
8	.19769	.12263	.12033	.12032
9	.19874	.12155	.12172	.12172
10	.19973	.12041	.12319	.12253
11	.20065	.11918	.12416	.12344
12	.20182	.11816	.12511	.12511
13	.20241	.11795	.12613	.12460
14	.20326	.11747	.12683	.12522
15	.20385	.11721	.12640	.12625
16	.20463	.11625	.12845	.12487
17	.20520	.11669	.12903	.12545
18	.20588	.11728	.12976	.12612
19	.20658	.11788	.13051	.12680
20	.20726	.11854	.13121	.12747
21	.20805	.11928	.13202	.12827
22	.20895	.12023	.13292	.12922
23	.20966	.12084	.13367	.12994
24	.21037	.12147	.13442	.13067
25	.21115	.12220	.13523	.13144
26	.21205	.12317	.13614	.13239
27	.21269	.12377	.13682	.13307
28	.21338	.12438	.13752	.13378
29	.21412	.12506	.13829	.13456
30	.21498	.12520	.13783	.13589
31	.21560	.12578	.13844	.13662
32	.21637	.12709	.14058	.13670
33	.21707	.12769	.14132	.13741
34	.21779	.12831	.14207	.13813
35	.21856	.12903	.14288	.13889
36	.21947	.13000	.14379	.13984

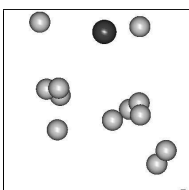
TAB. J.3: Énergie en u.a. des premiers états pour les structure d'équilibres de  $K_2^+Ne_n$

FIG. J.1: Énergie des premiers états pour les structure d'équilibres de  $Li_2^+Ne_n$ FIG. J.2: Énergie des premiers états pour les structure d'équilibres de  $Na_2^+Ne_n$ FIG. J.3: Énergie des premiers états pour les structure d'équilibres de  $K_2^+Ne_n$ 

# Bibliographie

- [1] R. Alimi, R. B. Gerber, J. G. McCaffrey, H. Kunz, and N. Schwentner. Delayed and direct cage exit in photodissociation of  $\text{Cl}_2$  in solid Ar. *Phys. Rev. Lett.*, 69(5) :856, 1992.
- [2] R. Alimi and V. A. Apkarian R. B. Gerber. Effect of pressure on molecular photodissociation in matrices : Molecular dynamics simulations of  $\text{Cl}_2$  in Xe. *J. Chem. Phys.*, 98(1) :331, 1993.
- [3] H. Kunz, J. G. McCaffrey, R. Schrieffer, and N. Schwentner. Spectroscopy and photodissociation of molecular chlorine in argon matrices. *J. Chem. Phys.*, 94(2) :1039, 1991.
- [4] J. G. McCaffrey, H. Kunz, and N. Schwentner. Spectroscopy and photodissociation of chlorine monomers and clusters in argon matrices. *J. Chem. Phys.*, 96(1) :155, 1992.
- [5] I. H. Gersonde and H. Gabriel. Molecular dynamics of photodissociation in matrices including nonadiabatic processes. *J. Chem. Phys.*, 98(3) :2094, 1993.
- [6] Frank O. Ellison. A method of diatomics in molecules. I. General theory and application to  $\text{H}_2\text{O}$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 85 :3540, 1963.
- [7] Frank O. Ellison, Norman T. Huff, and Jashbhai C. Patel. A method of diatomics in molecules. II.  $\text{H}_3$  and  $\text{H}_3^+$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 85 :3544, 1963.
- [8] M. Groß and F. Spiegelmann. Theoretical study of spectroscopical properties of Na and  $\text{Na}_2$  in argon clusters and matrices. *J. Chem. Phys.*, 108(10) :4148, 1998.
- [9] B. Gervais, E. Giglio, E. Jacquet, A. Ipatov, P.-G. Reinhard, and E. Suraud. Simple DFT model of clusters embedded in rare gas matrix : Trapping sites and spectroscopic properties of Na embedded in Ar. *J. Chem. Phys.*, 121(17) :8466, 2004.
- [10] B. Gervais, E. Giglio, E. Jacquet, A. Ipatov, P.-G. Reinhard, F. Fehrer, and E. Suraud. Spectroscopic properties of Na clusters embedded in a rare-gas matrix. *Phys. Rev. A*, 71 :015201, 2005.
- [11] K. J. H. Giesbertz and E. J. Baerends. Failure of time-dependent density functional theory for excited state surfaces in case of homolytic bond dissociation. *Chem. Phys. Lett.*, 461 :338, 2008.
- [12] V. S. Batista and D. F. Coker. Nonadiabatic molecular dynamics simulations of the photofragmentation and geminate recombination dynamics in size-selected  $\text{I}_2^- \text{Ar}_n$  cluster ions. *J. Chem. Phys.*, 106(17) :7102, 1997.
- [13] Vasil Vorsa, Paul J. Campagnola, Sreela Nandi, Mats Larsson, and W. C. Lineberger. Photofragmentation of  $\text{I}_2^- \cdot \text{Ar}_n$  clusters : Observation of metastable isomeric ionic fragments. *J. Chem. Phys.*, 105(6) :2298, 1996.
- [14] J. Douady, E. Jacquet, E. Giglio, D. Zanuttini, and B. Gervais. Solvation of  $\text{Na}_2^+$  in  $\text{Ar}_n$  clusters. I. Structures and spectroscopic properties. *J. Chem. Phys.*, 129 :184303, 2008.

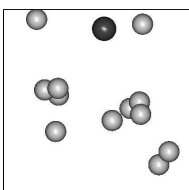
- [15] J. Douady, E. Jacquet, E. Giglio, D. Zanuttini, and B. Gervais. Non-adiabatic molecular dynamics of excited  $\text{Na}_2^+$  solvated  $\text{Ar}_{17}$  clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 476 :163, 2009.
- [16] D. Babikov, E. A. Gislason, M. Sizun, F. Aguillon, and V. Sidis. Theory for the nonadiabatic multichannel fragmentation of the  $\text{Na}_3^+$  cluster ion following collision with a He atom. *J. Chem. Phys.*, 112(16) :7032, 2000.
- [17] Muriel Sizun, François Aguillon, and Victor Sidis. Influence of electronic transitions on the collision-induced multifragmentation dynamics of  $\text{Na}_4^+$  cluster ions. *J. Chem. Phys.*, 119(24) :12805, 2003.
- [18] Muriel Sizun, François Aguillon, and Victor Sidis. Theoretical investigation of nonadiabatic and internal temperature effects on the collision-induced multifragmentation dynamics of  $\text{Na}_5^+$  cluster ions. *J. Chem. Phys.*, 123 :074331, 2003.
- [19] G. A. Worth and S. C. Althorpe (eds.). *Quantum Dynamics at Conical Intersections*. Collaborative Computational Project on Molecular Quantum Dynamics (CCP6), Daresbury, 2004.
- [20] Frank J. Webster, Jurgen Schnitker, Mark S. Friedrichs, and Richard A. Freisner. Solvation dynamics of the hydrated electron : a nonadiabatic quantum simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 66(24) :3172, 1991.
- [21] Peter J. Mohr and Barry N. Taylor. CODATA recommended values of the fundamental physical constants : 1998. *Rev. Mod. Phys.*, 72(2) :351, 2000.
- [22] B. Pouilly, M. Monnerville, F. Gatti, and H.-D. Meyer. Wave packet study of the UV photodissociation of the  $\text{Ar}_2\text{HBr}$  complex. *J. Chem. Phys.*, 122 :184313, 2005.
- [23] Tao Wu, Hans-Joachim Werner, and Uwe Manthe. First-principles theory for the  $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$  reaction. *Science*, 306 :2227, 2004.
- [24] John C. Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.*, 93(2) :1061, 1990.
- [25] O. Chalvet and al. *Localization and delocalization in quantum chemistry*, volume II p. 91-125. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, 1976.
- [26] G. A. Martin and W. L. Wiese. Tables of critically evaluated oscillator strengths for the lithium isoelectronic sequence. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 5(3) :537, 1976.
- [27] W. C. Martin and Romuald Zalubas. Energy levels of sodium, Na I through Na XI. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10(1) :153, 1981.
- [28] Charles Corliss and Jack Sugar. Energy levels of potassium, K I through K XIX. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8(4) :1109, 1979.
- [29] T. F. O'Malley and R. W. Crompton. Electron-neon scattering length and S-wave phaseshifts from drift velocities. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 13 :3451, 1980.
- [30] J. F. Williams. A phaseshift analysis of experimental angular distributions of electrons elastically scattered from He, Ne and Ar over the range 0,5 to 20 eV. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 12(2) :265, 1979.
- [31] Arati Dasgupta and A. K. Bhatia. Scattering of electrons from neon atoms. *Phys. Rev. A*, 30(3) :1241, 1984.
- [32] E. Czuchaj, F. Reibtröst, H. Stoll, and H. Preuss. Semi-local pseudopotential calculations for the adiabatic potentials of alkali-neon systems. *Chem. Phys.*, 136 :79, 1989.
- [33] R. A. Bernheim, L. P. Gold, T. Tipton, and D. D. Konowalow. The ionization potential of  $^7\text{Li}_2$  and bond energy of  $^7\text{Li}_2^+$ . *Chem. Phys. Lett.*, 105(2) :201, 1984.



- [34] R. Poteau and F. Spiegelmann. Calculation of the electronic spectrum of  $\text{Li}_2$  using effective core pseudopotentials and  $l$ -dependent core polarization potentials. *J. Mol. Spectrosc.*, 171 :299, 1995.
- [35] S. Magnier, S. Rousseau, A. R. Allouche, G. Hadinger, and M. Aubert-Frécon. Potential energy curves of 58 states of  $\text{Li}_2^+$ . *Chem. Phys.*, 246 :57, 1999.
- [36] Li Li, S. F. Rice, and R. W. Field. The  $\text{Na}_2$   $a^3\Sigma_u^+$  state. Rotationally resolved OODR  $^3\Pi_g-a^3\Sigma_u^+$  fluorescence spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 82(3) :1178, 1985.
- [37] S. Magnier, Ph. Millié, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. Potential curves for the ground and excited states of the  $\text{Na}_2$  molecule up to the  $(3s+5p)$  dissociation limit : Results of two different effective potential calculations. *J. Chem. Phys.*, 98(9) :7113, 1993.
- [38] Sylvie Magnier and Françoise Masnou-Seeuws. Model potential calculations for the excited and Rydberg states of the  $\text{Na}_2^+$  molecular ion : Potential curves, dipole and quadrupole transition moments. *Mol. Phys.*, 89(3) :711, 1996.
- [39] Feng Xie, Dan Li, and Li Li. Relabeling of the  $\text{K}_2$  Rydberg states. *Chin. J. Chem. Phys.*, 20(4) :339, 2007.
- [40] Ephraim Ilyabaev and Uzi Kaldor. Ground and excited states of  $\text{K}_2$  and  $\text{K}_2^+$  by the open-shell coupled cluster method. *J. Chem. Phys.*, 98(9) :7126, 1993.
- [41] S. Magnier and Ph. Millié. Potential curves for the ground and numerous highly excited electronic states of  $\text{K}_2$  and  $\text{NaK}$ . *Phys. Rev. A*, 54(1) :204, 1996.
- [42] Ronald A. Aziz and M. J. Slaman. The Ne-Ne interatomic potential revisited. *Chem. Phys.*, 130 :187, 1989.
- [43] Slawomir M. Cybulski and Rafal R. Toczyłowski. Ground state potential energy curves for  $\text{He}_2$ ,  $\text{Ne}_2$ ,  $\text{Ar}_2$ , He-Ne, He-Ar, and Ne-Ar : A coupled-cluster study. *J. Chem. Phys.*, 111(23) :10520, 1999.
- [44] Fu-Ming Tao and Yuh-Kang Pan. An accurate *ab initio* calculation of the  $\text{Ne}_2$  potential. *Chem. Phys. Lett.*, 194(3) :162, 1992.
- [45] A. Grimpe, J. Grosser, O. Hoffmann, and F. Rebentrost. Laser excitation of  $\text{NaNe}$  collision pairs probing the  $\text{A}^2\Pi$  potential. *J. Chem. Phys.*, 122 :071103, 2005.
- [46] F. E. Budenholzer, E. A. Gislason, and A. D. Jorgensen. Comment on “recent determination or potassium ion-rare gas potentials”. *J. Chem. Phys.*, 78(8) :5279, 1983.
- [47] Erich Goll, Hans-Joachim Werner, Hermann Stoll, Thierry Leininger, Paola Gori-Giorgi, and Andreas Savin. A short-range gradient-corrected spin density functional in combination with long-range coupled-cluster methods : Application to alkali-metal rare-gas dimers. *Chem. Phys.*, 329 :276, 2006.
- [48] Gunnar Karlström, Roland Lindh, Per-Åke Malmqvist, Björn O. Roos, Ulf Ryde, Valera Veryazov, Per-Olof Widmark, Maurizio Cossi, Bernd Schimmelpfennig, Pavel Neogady, and Luis Seijo. MOLCAS : a program package for computational chemistry. *Comput. Mat. Sc.*, 28 :222, 2003.
- [49] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Dover publications Inc., Minoela, New York, 1996.
- [50] Stephen R. Langhoff and Ernest R. Davidson. Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule. *Int. J. Quantum Chem.*, 8(1) :61, 1974.
- [51] Jan Geertsen, Magnus Rittby, and Rodney J. Barlett. The equation-of-motion coupled-cluster method : excitation energies of Be and CO. *Chem. Phys. Lett.*, 164(1) :57, 1989.

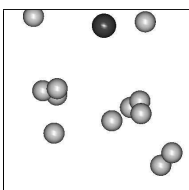


- [52] George D. Purvis III and Rodney J. Barlett. A full couple-cluster singles and doubles model : The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.*, 76(4) :1910, 1982.
- [53] John D. Watts, Jürgen Gauss, and Rodney J. Bartlett. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients. *J. Chem. Phys.*, 98(11) :8718, 1993.
- [54] O. Roos, V. Veryazov, and P.-O. Widmark. Relativistic atomic natural orbital type basis sets for the alkaline and alkaline-earth atoms applied to the ground-state potentials for the corresponding dimers. *Theor. Chem. Acc.*, 111 :345, 2003.
- [55] Björn O. Roos, Roland Lindh, Per-Åke Malmqvist, Valera Veryazov, and Per-Olof Widmark. Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ano basis set. *J. Phys. Chem. A*, 108 :2851, 2004.
- [56] C. Matsubara, N. C. Dutta, T. Ishihara, and T. P. Das. Brueckner-Goldstone many-body theory for dynamic polarizabilities : application to Ne. *Phys. Rev. A*, 1(3) :561, 1970.
- [57] Yu. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team. Nist atomic spectra database (version 3.1.5), 2008. « <http://physics.nist.gov/asd3> », National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [58] S. F. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19(4) :553, 1970.
- [59] Marvin Douglas and Norman M. Kroll. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. *Annals of Physics*, 82 :89, 1974.
- [60] I. Røeggen and H. R. Skullerud. The interatomic potential for the  $X^1\Sigma^+$  state of  $\text{NeLi}^+$ . *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 25 :1795, 1992.
- [61] Larry A. Viehland. Interaction potentials for  $\text{Li}^+$ -rare-gas systems. *Chem. Phys.*, 78 :279, 1983.
- [62] G. Reza Ahmadi, J. Almlöf, and I. Røeggen. The interatomic potential for the  $X^1\Sigma^+$  state of  $\text{ArNa}^+$ ,  $\text{NeNa}^+$  and  $\text{HeNa}^+$ . *Chem. Phys.*, 199 :33, 1995.
- [63] Pavel Soldán, Edmond P. F. Lee, and Timothy G. Wright. Interatomic potentials for the  $\text{Na}^+$ -Rg complexes (Rg=He, Ne and Ar). *Mol. Phys.*, 97(1/2) :139, 1999.
- [64] Larry A. Viehland. Interaction potentials for alkali ion-rare-gas systems. *Chem. Phys.*, 85 :291, 1984.
- [65] Larry A. Viehland, Jérôme Lozeille, Pavel Soldán, Edmond P. F. Lee, and Timothy G. Wright. Spectroscopy of  $\text{K}^+\text{Rg}$  and transport coefficients of  $\text{K}^+$  in Rg (Rg=He-Rn). *J. Chem. Phys.*, 121(1) :341, 2004.
- [66] H. R. Skullerud, T. H. Løvaas, and K. Tsurugida. Diffusion and interaction potentials for  $\text{K}^+$  ions in the noble gases. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 32 :4509, 1999.
- [67] Erhard W. Rothe, P. K. Rol, and Richard B. Bernstein. Interaction potentials from the velocity dependence of total atom-atom scattering cross sections. *Phys. Rev.*, 130(6) :2333, 1963.
- [68] Patricia Dehmer and Lennard Wharton. Absolute total scattering cross sections for  $^7\text{Li}$ , Ne, Kr, and Xe. *J. Chem. Phys.*, 57(11) :4821, 1972.
- [69] Jussi Ahokas, Toni Kiljunen, Jussi Eloranta, and Kenrik Kunttu. Theoretical analysis of alkali metal trapping sites in rare gas matrices. *J. Chem. Phys.*, 112(5) :2420, 2000.



- [70] Ioannis S. K. Kerkines and Aristides Mavridis. An accurate description of the LiNe  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$  states. *J. Phys. Chem. A*, 105 :1983, 2001.
- [71] Jr. Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 80(2) :1007, 1989.
- [72] C. J. Lee and M. D. Havey. Laser spectroscopy of the  $3s\ 2\Sigma^+ \leftarrow 2p\ 2\Pi$  transition in LiNe. *Phys. Rev. A*, 43(11) :6066, 1991.
- [73] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, et al. MOLPRO, version 2008.1, a package of ab initio programs, 2008. « <http://www.molpro.net> », Cardiff, UK.
- [74] Walter P. Lapatovich, Riad Ahmad-Bitar, Philip E. Moskowitz, Ingemar Renhorn, Richard A. Gottscho, and David E. Pritchard. Laser spectroscopy of the diatomic van der Waals molecule NaNe. *J. Chem. Phys.*, 73(11) :5419, 1980.
- [75] Richard A. Gottscho, Riad Ahmad-Bitar, Walter P. Lapatovich, Ingemar Renhorn, and David E. Pritchard. Global analysis of the NaNe excimer band systems : A molecule between Hund's cases. *J. Chem. Phys.*, 75(6) :2546, 1981.
- [76] J. Grosser, O. Hoffmann, and F. Rebernst. Accurate probing of the repulsive  $X^2\Sigma$  and  $B^2\Sigma$  potentials of NaNe and NaAr by differential optical collision experiments. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 33 :L577, 2000.
- [77] R. Düren, E. Hasselbrink, and H. Tischer. Potential parameters for the  $K(4P$ -rare gas  $\pi$  interaction. *J. Chem. Phys.*, 77(6) :3286, 1982.
- [78] Chemia J. Kleinman, Yukap Hahn, and Larry Spruch. Dominant nonadiabatic contribution to long-range electron-atom interaction. *Phys. Rev.*, 165(1) :53, 1968.
- [79] A. Dalgarno, G. W. F. Drake, and G. A. Victor. Nonadiabatic long-range forces. *Phys. Rev.*, 176(1) :194, 1968.
- [80] W. E. Baylis. Semiempirical, pseudopotential calculation of alkali-noble-gas interatomic potentials. *J. Chem. Phys.*, 51(6) :2665, 1969.
- [81] Luis R. Kahn, Paul Baybutt, and Donald G. Truhlar. *ab initio* effective core potentials : Reduction of all-electron molecular structure calculations to calculations involving only valence electrons. *J. Chem. Phys.*, 65(10) :3826, 1976.
- [82] M. B. El Hadj Rhouma, H. Berriche, Z. B. Lakhdar, and F. Spiegelman. One-electron pseudopotential calculations of excited states of LiAr, NaAr, and KAr. *J. Chem. Phys.*, 116(5) :1839, 2002.
- [83] D. Zanuttini, E. Jacquet, E. Giglio, J. Douady, and B. Gervais. An accurate model potential for alkali neon systems. Publié prochainement dans *J. Chem. Phys.*.
- [84] D. Maynau and J. P. Daudey. Alkali dimers ground-state calculations using pseudopotentials. *Chem. Phys. Lett.*, 81(2) :273, 1981.
- [85] Patricio Fuentealba. On the reliability of semiempirical pseudopotentials : dipole polarisability of the alkali atoms. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 15 :L555, 1982.
- [86] I. Schmidt-Mink, W. Müller, and W. Meyer. Ground- and excited- state properties of  $\text{Li}_2$  and  $\text{Li}_2^+$  from *ab initio* calculations with effective core polarization potentials. *Chem. Phys.*, 92 :263, 1985.
- [87] M. Broyer, J. Chevaleyre, G. Delacrétaz, and S. Martin and L. Wöste.  $\text{K}_2$  rydberg state analysis by two- and three-photon ionization. *Chem. Phys. Lett.*, 99(3) :206, 1983.
- [88] D. Eisel, W. Demtröder, W. Müller, and P. Botschwina. Autoionization spectra of  $\text{Li}_2$  and the  $X^2\Sigma_g^+$  ground state of  $\text{Li}_2^+$  : Experimental and theoretical investigations. *Chem. Phys.*, 80 :329, 1983.

- [89] A. Bähring, I. V. Hertel, E. Meyer, W. Meyer, N. Spies, and H. Schmidt. Excitation of laser state-prepared  $\text{Na}^*(3p)$  to  $\text{Na}^*(3d)$  in low-energy collisions with  $\text{Na}^+$  : experiment and calculations of the potential curves of  $\text{Na}_2^+$ . *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 17 :2859, 1984.
- [90] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, Paris, 1976.
- [91] H. P. Saha. Low-energy elastic scattering of electrons from neon atoms. *Phys. Rev. A*, 39(10) :5048, 1989.
- [92] H. P. Saha. Erratum : Low-energy elastic scattering of electrons from neon atoms. *Phys. Rev. A*, 40(10) :6111, 1989.
- [93] H. P. Saha. Accurate *ab initio* calculation of scattering length and phase shifts at very low energies for electron-neon scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 65(16) :2003, 1990.
- [94] Heinz Peter Berg. The  $X_\alpha$  potential in electron-neon scattering. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 15 :3769, 1982.
- [95] Jingyan Wang, Shih-I Chu, and Cecil Laughlin. Multiphoton detachment of  $\text{H}^-$ . II. Intensity-dependent photodetachment rates and threshold behavior—complex-scaling generalized pseudospectral method. *Phys. Rev. A*, 50(4) :3208, 1994.
- [96] Mario E. Fajardo. Matrix isolation spectroscopy of metal atoms generated by laser ablation. II . The Li/Ne, Li/D<sub>2</sub>, and Li/H<sub>2</sub> systems. *J. Chem. Phys.*, 98(1) :110, 1993.
- [97] Cornelius Lanczos. An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 45(4) :255, 1950.
- [98] Ernest R. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.*, 17 :87, 1975.
- [99] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes In C*. Cambridge university press, Cambridge, 1988.
- [100] Oriol Vendrell, Fabien Gatti, David Lauvergnat, and Hans-Dieter Meyer. Full-dimensional (15-dimensional) quantum-dynamical simulation of the protonated water dimer. I. Hamiltonian setup and analysis of the ground vibrational state. *J. Chem. Phys.*, 127 :184302, 2007.
- [101] Oriol Vendrell, Michael Brill, Fabien Gatti, David Lauvergnat, and Hans-Dieter Meyer. Full-dimensional (15-dimensional) quantum-dynamical simulation of the protonated water dimer. III. Mixed Jacobi-valence parametrization and benchmark results for the zero point energy, vibrationally excited states, and infrared spectrum. *J. Chem. Phys.*, 130 :234305, 2009.
- [102] Albert Messiah. *Mécanique quantique*. Dunod, Paris, 1969.
- [103] D. Beeman. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *J. Comput. Phys.*, 20 :130, 1976.
- [104] William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens, and Kent R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76(1) :637, 1982.
- [105] R. W. Hockney. *Methods in Computational Physics vol. 9, p. 135-211*. Academic Press, New York, 1970.
- [106] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56 :340, 1939.



- [107] P. Pulay. *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory. *Mol. Phys.*, 17(2) :197, 1969.
- [108] Alexander Moskovsky and Alexander Nemukhin. Modeling the solvation sites in rare-gas matrices with the simulated annealing Monte Carlo technique. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 39 :370, 1999.
- [109] José Luís Martins, Jean Buttet, and Roberto Car. Electronic and structural properties of sodium clusters. *Phys. Rev. B*, 31(4) :1804, 1985.
- [110] F. Calvo, J. P. K. Doye, and D. J. Wales. Quantum partition functions from classical distributions : Application to rare-gas clusters. *J. Chem. Phys.*, 114(17) :7312, 2001.
- [111] V. S. Batista and D. F. Coker. Erratum « Nonadiabatic molecular dynamics simulations of the photofragmentation and geminate recombination dynamics in size-selected  $I_2^- Ar_n$  cluster ions » [J. Chem. Phys. 106, 7102 (1997)]. *J. Chem. Phys.*, 110(13) :6583, 1999.
- [112] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.*, 23(10) :1833, 1955.
- [113] M. Bargheer, A. Cohen, R. B. Gerber, M. Gühr, M. V. Korolkov, J. Manz, M. Y. Niv, M. Schrodler, and N. Schwentner. Dynamics of electronic states and spin-flip for photodissociation of dihalogens in matrices : Experiment and semiclassical surface-hopping and quantum model simulations for  $F_2$  and  $ClF$  in solid Ar. *J. Phys. Chem. A*, 111 :9573, 2007.
- [114] J.M. Mestdagh, M. Berdah, N. Auby, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard-Barra, D. Solgadi, and J.P. Visticot. Photodissociation dynamics of  $Cl_2$  in a xenon cluster. *Eur. Phys. J. D.*, 4 :291, 1998.
- [115] Larry E. McMurchie and Ernest R. Davidson. One- and two-electron integrals over cartesian gaussian functions. *J. Comput. Phys.*, 26 :218, 1978.
- [116] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik. *Table of Integrals, Series and Products*. Academic Press Limited, London, 1994.
- [117] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun. *Handbook of mathematical functions*. Dover publications Inc., Minoela, New York, 1965.
- [118] Chris-Kriton Skylaris, Laura Gagliardi, Nicholas C. Handy, Andrew G. Ioannou, Steven Spencer, Andrew Willetts, and Adrian M. Simper. An efficient method for calculating effective core potential integrals which involve projection operators. *Chem. Phys. Lett.*, 296 :445, 1998.
- [119] A. I. Krylov, R. B. Gerber, and R. D. Coalson. Nonadiabatic dynamics and electronic energy relaxation of  $Cl(^2P)$  atoms in solid Ar. *J. Chem. Phys.*, 105(11) :4626, 1996.

## Simulation des molécules de métaux alcalins $M_2^+$ immergées dans des agrégats de néon : Structures, propriétés spectroscopiques, dynamiques non-adiabatiques.

### Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier les propriétés des molécules de métaux alcalins  $M_2^+$  immergées dans des agrégats de néon, par le biais de simulations numériques. Nous développons une approche globale dans laquelle la détermination de la structure électronique se réduit à un problème à un électron. Ce dernier évolue dans un potentiel modélisé par des pseudo-potentiel semi-locaux à cœur polarisable. Nous les avons paramétrés après avoir calculé les courbes de potentiel des dimères  $MNe$  et  $M^+Ne$  de manière *ab initio*. Nous effectuons une dynamique moléculaire classique, en y incorporant un traitement des couplages non-adiabatiques grâce à un algorithme de saut de surface. Nous avons trouvé les géométries d'équilibre des systèmes  $M_2^+Ne_n$  jusqu'à la première couche de solvatation de la molécule. Nous en avons déduit les propriétés statiques de ces systèmes en examinant les énergies de liaison, les distances d'équilibre, et les spectres optiques d'absorption. Nous avons ensuite étudié la dynamique de ces systèmes placés initialement sur un état excité. Nous avons établi que le taux de photodissociation dépend fortement du nombre d'atomes de néon et de l'ordre des transitions électroniques. Nous avons observé un effet de cage pour les systèmes  $Li_2^+Ne_n$  à partir de 18 atomes de néon. Nous avons également effectué des analyses sur la distribution des fragments produits, sur les états moléculaires stabilisés, et sur la localisation de la charge dans les systèmes asymétriques.

## Simulation of $M_2^+$ alkali molecules embedded in neon clusters : Structures, spectroscopic properties, nonadiabatic dynamics.

### Abstract

The purpose of this thesis is to study the properties of  $M_2^+$  alkali molecules embedded in neon clusters, by means of numerical simulations. We developed a comprehensive approach in which the electronic structure determination is reduced to a one-electron problem. The electron evolves in a potential modelled by semi-local core polarization potentials. Their parametrization was completed after we performed *ab initio* calculations of the potential energy curves of  $MNe$  and  $M^+Ne$  dimers. We carry out a classical molecular dynamic, including a nonadiabatic coupling treatment, by means of a surface hopping algorithm. We found equilibrium geometries of the  $M_2^+Ne_n$  systems, up to the first solvation shell of the molecule. We deduced the static properties of these systems, investigating binding energies, equilibrium distances and optical absorption spectra. Then, we studied the dynamics of these systems, initially promoted to an excited state. We established that photofragmentation yield highly depends on the number of neon atoms and on electronic transition ordering. We observed a cage effect for  $Li_2^+Ne_n$  systems for  $n > 18$ . We also performed analysis of product fragment distribution, stabilized molecular states and electronic charge localization in asymmetrical systems.

### **Mots-clefs**

Dynamique moléculaire - Méthode *ab-initio* (chimie quantique) - Pseudopotentiel - Optimisation des structures - Spectroscopie d'absorption - Photodissociation - Métaux alcalins - Néon

### **Discipline**

Milieus denses, matériaux et composants

### **Laboratoire**

Centre de Recherche sur les Ions, les MATériaux et la Photonique  
CIMAP, ENSICAEN, CNRS, CEA/IRAMIS, Université de Caen, 14070 CAEN cedex 05