



HAL
open science

Étude de la croissance des nanotubes de carbone catalysée par le fer

Amira Maatouk

► **To cite this version:**

Amira Maatouk. Étude de la croissance des nanotubes de carbone catalysée par le fer. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1147 . tel-00788329

HAL Id: tel-00788329

<https://theses.hal.science/tel-00788329>

Submitted on 15 Feb 2013

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.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Chimie

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

Docteur de la Faculté des Sciences de Tunis

Spécialité : Physique

par

Amira Maatouk

*Étude de la croissance des nanotubes de carbone
catalysée par le fer*

Thèse soutenue le 17 septembre 2012 devant le jury composé de :

Pr Nouredine Meskini
Pr Manef Abderraba
Dr Jean-Michel Mestdagh
Dr Nadia Ben Amor
Pr Majdi Hochlaf
Pr Nejmeddine Jaïdane
Pr Gilberte Chambaud

Président de jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Invité



MSME UMR 8208



À ma merveilleuse famille

*À mon père Lassaâd pour tout ce qu'il a fait de moi, pour son amour
son soutien moral et pour toute la confiance qu'il m'a toujours
témoignée.*

*À ma mère Sihem pour ses sacrifices, ses encouragements et ses
prodigieux conseils.*

*À ma soeur Meriam pour les moments agréables à tout instant que
l'on a passé ensemble.*

À mes frères Mahmoud et Sami pour leurs encouragements.

Et à tous ceux que je ne nomme pas, mais qui se reconnaîtront.

Je dédie ce modeste travail

Cette thèse de Doctorat a été réalisée dans le cadre d'une convention de cotutelle entre la Faculté des Sciences de Tunis et le l'Université Paris Est Marne-La-Vallée avec le soutien financier du **Ministère tunisien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique** et de l'École Doctorale **SIE de l'Université Paris-Est Marne La Vallée** lors de mes séjours en France. Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisées sur deux sites: en France, au sein de Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle MSME UMR 8208 CNRS de l'Université Paris Est Marne-La-Vallée et en Tunisie, dans le laboratoire de spectroscopie Atomique Moléculaire et Applications de la Faculté des Sciences de Tunis.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne...

Je tiens à remercier spécialement mon directeur de thèse français Pr **Mejdi Hochlaf** Professeur des Universités à l'Université Paris-Est Marne-La-Vallée. Je vous remercie d'avoir dirigé cette thèse. **Mejdi**, j'ai pu bénéficier de ta profonde connaissance du domaine, de tes conseils et commentaires toujours constructifs, et qui ont permis de faire avancer les résultats plus loin que je ne l'imaginais. Pour tout ce que vous m'avez donné, je vous remercie très sincèrement.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse tunisien Pr **Nejmeddine Jaïdane** directeur du Laboratoire de spectroscopie Atomique Moléculaire et Applications d'avoir bien assuré la direction et l'encadrement de mes travaux de thèse. Merci pour votre gentillesse, votre patience et vos précieux conseils. J'ai beaucoup apprécié de travailler à vos côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je garde toujours beaucoup de plaisir à discuter avec vous et à bénéficier de vos conseils.

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Pr **Noureddine Meskini** pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Que vous soyez assuré de mon entière reconnaissance.

Je remercie **Pr Manef Abderraba** d'avoir accepté laborieuse tâche de rapporteur : je ne saurais que trop le remercier du temps et de l'attention qu'il a consacrée à la lecture de ce manuscrit.

Je remercie **Dr Jean-Michel Mestdagh** d'avoir bien voulu être rapporteur de ce travail. Ses remarques pertinentes et ses vos conseils précieux m'ont beaucoup aidé à améliorer la qualité de ce travail. Soyez assurés, cher professeur, de mon estime et de ma profonde gratitude.

De nos jours, aucun travail de thèse ne peut être mené sans de nombreuses collaborations, surtout sur un sujet aussi compliqué que les nanotubes de carbone.

Je voudrais particulièrement remercier des membres du Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques UMR5626 de l'Université Paul Sabatier, dirigé par **Pr Fernand Speigelman**, pour leur franche et amicale collaboration.

Je voudrais particulièrement remercier **Aude SIMON**, pour l'intérêt et le soutien qu'elle a apporté à ce travail. Qu'elle trouve ici ma profonde reconnaissance et mes profonds respects.

Je remercie doublement **Nadia BEN AMOR** tout d'abords pour son accueil à Toulouse, sa constante disponibilité et pour sa patience, mais aussi pour sa participation active à mon jury de thèse, pour avoir examiné et évalué ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Gilberte CHAMBAUD**, directrice de l'équipe de Chimie Théorique et Professeur à l'Université Paris Est Marne la Vallée, qui a eu l'amabilité de participer à ce jury et de juger ce travail. Je vous remercie pour les discussions aussi instructives qu'agréables que nous avons eues ensemble. Je tiens aussi à saluer votre gentillesse.

Je voudrai adresser ma reconnaissance à **Dr Adel BEN HOURIA et à Dr Ounaies YAZIDI** pour le temps et la patience que vous m'avez accordés tout au long de ces années. Je les remercie également pour leurs encouragements incessants ainsi que la confiance qu'ils ont eue en moi jusqu'à la fin

C'est avec une infinie reconnaissance que je m'adresse maintenant à Madame **Zohra Ben Lakhdar**. Vous avez marqué mon parcours d'étudiante puis de chercheur. Vos conseils si

précieux ont toujours éclairé ma voie. Vous m'avez appris les valeurs de base de la recherche, à savoir l'intégrité et le dévouement pour le savoir.

Je tiens à adresser ma gratitude à l'ensemble des membres du laboratoire de spectroscopie Atomique Moléculaire et Applications pour la chaleureuse ambiance qui règne dans ce laboratoire. Une mention particulière à Dr **Hassen GHALILA** et Dr **Youssef MEJDI** pour les discussions très constructives qu'ils m'ont apportées et les conseils encourageants qu'ils m'ont prodigués.

Introduction Générale 1

Références Introduction Générale..... 4

Partie I Cadre Théorique

Chapitre 1 : Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

I. Introduction..... 6

II. Équation de Schrödinger 6

III. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer 8

III.1. Approximation de Born-Oppenheimer 8

III.2. Approximation adiabatique..... 9

III.3. Limites de l'approximation adiabatique et de Born-Oppenheimer. 11

IV. Résolution de l'équation de Schrödinger électronique..... 11

IV.1. La méthode Hartree-Fock, SCF 12

IV.2. L'interaction de configurations 19

IV.3. Méthode des Clusters Couplés (CC) 25

IV.4. La méthode "Complete Active space with Second-order Perturbation Theory" (CASPT (2))..... 29

IV.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... 30

IV.6. Les fonctions de base d'orbitales atomiques 36

Classification des bases..... 37

- Pseudopotentiels 41

V. Brefs rappels sur les calculs relativistes..... 42

VI. Conclusion 43

Chapitre 2 : Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire

I. Introduction.....	45
II. Outils théorique.....	45
II.1. Potentiel harmonique.....	44
II.1.1. Energie de vibration(oscillateur harmonique)	44
II.1.2. Energie de rotation(rotateur rigide).....	46
II.2. Potentiel anharmonique.....	47
II.2.1. Energie de vibration(oscillateur anharmonique).....	48
II.2.2. Energie de rotation(rotateur non rigide)	49

Chapitre 3 : Prédissociation dans les molécules diatomiques

Références Partie I.....	53
--------------------------	----

Partie II Application: Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

I. Introduction.....	59
II. Méthodes de calculs.....	60
III. Résultats	62
A. Courbes d'énergie potentielle de MgO.....	61
B. Constantes spectroscopique.....	74
C. Couplage spin-orbite de MgO.....	60

<i>IV. Discussion</i>	83
<i>A. Durées de vie radiatives des niveaux de vibration les plus bas de MgO(A¹Π, B¹Σ⁺)</i> ...	82
<i>B. Prédissociation induite par le couplage spin-orbite des niveaux supérieurs de vibration de MgO(A¹Π)</i>	86
<i>C. Chimie froide</i>	91
<i>1. La production de la molécule froide MgO</i>	91
<i>2. La production des atomes Mg et O froids</i>	92
<i>3. Collisions froides entre les atomes Mg et O</i>	95
<i>V. Conclusion</i>	96
<i>Références Partie II</i>	96
<u>Partie III</u> Structure électronique de FeC₂, FeC₂⁻ et FeC₂⁺	
<i>I. Introduction</i>	103
<i>II. État des connaissances</i>	104
<i>III. Détails de calcul</i>	114
III.1. Calculs DFT	114
III.2. Calculs post-Hartree-Fock.....	124
<i>Références Partie III</i>	144

<i>Conclusion Générale</i>	145
<i>Références Conclusion Générale</i>	150
<i>Publications</i>	151
<i>ANNEXE</i>	152

Introduction

L'étude de réactions chimiques, tout comme le calcul de propriétés thermodynamiques, sont des enjeux capitaux de la chimie moderne. L'évolution des instruments et techniques expérimentales permet des mesures de plus en plus précises de ces grandeurs, pour des systèmes de plus en plus complexes. L'intérêt croissant pour l'étude du milieu interstellaire et des atmosphères planétaires se révèle également être un défi très important dans les décennies à venir. Les difficultés rencontrées lors de l'analyse de ces expériences (ou mesures), nécessitent souvent l'intervention de simulations numériques de manière à éclairer ces observations. Une autre utilisation du calcul est de prédire des paramètres moléculaires et spectroscopiques d'espèces instables difficiles à produire au laboratoire.

Les outils actuels de la chimie théorique *ab initio* sont des moyens précieux pour la prédiction et l'interprétation de résultats expérimentaux ou de mesures astrophysiques et atmosphériques. Ces techniques de simulation ont connu des développements importants au cours des dernières décennies. Les progrès récents en matière de calculs d'interaction de configurations de grande taille permettent d'inclure une grande partie de l'énergie de corrélation. Le temps de calcul et la taille mémoire des ordinateurs restent cependant des limites importantes qui ne permettent pas d'effectuer des interactions de configurations totales dans une base suffisamment grande pour contenir la physique des systèmes étudiés au delà de petites molécules. Cet état de fait conduit à s'intéresser à des méthodes moins coûteuses comme celles des perturbations, les interactions de configurations tronquées et le Coupled Cluster, permettant d'inclure une partie de la corrélation électronique à un coût moins élevé en temps de calcul. Ce sont ces méthodes qui ont été utilisées dans ce travail pour déterminer théoriquement les paramètres moléculaires et spectroscopiques des systèmes MgO , MgO^+ , FeC_2 , FeC_2^+ et FeC_2^- avec le maximum de précision possible.

Dans un premier temps, nous avons étudié la molécule MgO . C'est un système de choix car, il permet de s'initier aux méthodes de calcul *ab initio* sur les systèmes moléculaires les plus simples (diatomiques), de tester et de comprendre ces méthodes (différentes approximations, validité, précision, ...) et de bien interpréter les résultats obtenus (formation de la liaison chimique et des états moléculaires, leur symétrie, leurs couplages, leur stabilité, leur spectroscopie, ...) surtout qu'il a fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales. Pour profiter de notre savoir-faire pour les molécules diatomiques nous avons étudié le système MgO^+ qui a fait l'objet de notre deuxième article que sera présenté en annexe.

Introduction

Dans un second temps, nous avons visé les systèmes moléculaires de type Fe_nC_m afin de comprendre la croissance et la dynamique des nanotubes de carbone catalysée par le Fer. Le système diatomique FeC fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales. La plus récente est celle fourni par Demeter Tzeli et Aristides Mavridi [1]. Cette étude théorique a caractérisé son état fondamental ainsi que les 40 états électroniques les plus bas, à toutes les distances internucléaires jusqu'à la dissociation, et d'autre part de fournir des données spectroscopiques d'une précision comparable à celle donnée par l'expérience. Pour les systèmes d'ordre supérieur, confronté par le problème que ces petits systèmes moléculaires constitués de Fer et de Carbone ont des structures électroniques très compliquées, notre étude s'est limitée à l'étude des systèmes FeC_2 , FeC_2^+ et FeC_2^- .

Plan de la thèse

◆ Première partie

Ce mémoire va donc, dans un premier temps, s'articuler autour de l'ensemble des méthodes de calculs électroniques utilisées dans ce travail. Après l'explication des approximations employées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, nous présenterons dans un premier chapitre les méthodes Hartree-Fock, post-Hartree-Fock nécessaires à la résolution du problème électronique ainsi que les méthodes reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans un second chapitre, nous présentons les méthodes utilisées pour étudier le mouvement nucléaire. Finalement, dans le troisième chapitre Nous insisterons plus particulièrement sur la prédissociation induite par couplage spin-orbite : règle d'or de Fermi.

◆ Deuxième partie

La deuxième partie de ce manuscrit est dédiée à l'étude du système diatomique MgO. Nous présenterons les courbes d'énergie potentielle avec inclusion du couplage spin-orbite. Ces courbes ont ensuite été utilisées pour étudier la structure et la spectroscopie de cette molécule. Ces valeurs sont comparées avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. Par la suite, nos courbes d'énergie potentielle, les moments de transition et les couplages spin-orbite sont utilisés pour déduire les durées de vie radiative des niveaux rovibrationnels des états MgO($A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$) et la durée de vie de prédissociation induit par couplage spin-orbite des hauts niveaux de vibration de l'état MgO ($A^1\Pi$, v) corrélé à Mg(1S_g)+O(3P_g). Enfin, nous avons discuté la possibilité de production des molécules froides MgO et des atomes froids Mg et O par la photodissociation de MgO.

◆ Troisième partie

Dans cette partie dédiée à l'étude du système triatomique FeC₂ ainsi que ces ions (FeC₂⁺ et FeC₂⁻) nous avons commencé par optimiser les géométries d'équilibre de ces systèmes afin de reproduire les structures fournies par Wulue Zhu et Guoliang Li [2]. Afin de s'assurer de la nature de l'état fondamental des ces systèmes, nous avons pensé à faire des coupes des surfaces de potentiel de l'état fondamental et des états excités pour la structure linéaire des trois systèmes suivant les modes de dissociation Fe-C₂. Pour le faire, nous avons rencontré des problèmes de convergence, de description du métal de transition ainsi que des problèmes liés à la taille de l'espace actif et au choix des orbitales moléculaires qui le constitue ainsi qu'à la forte densité des états électroniques même à basse énergie. Ainsi, une grande partie des discussions portera sur les méthodes de calcul électronique utilisées pour surmonter tous ces problèmes et pour fournir une coupe linéaire de ces molécules suivant l'élongation Fe-C₂. Pour la première fois, ces coupes unidimensionnelles des surfaces de potentiel vont nous permettre d'interpréter le spectre de détachement électronique fourni par les expérimentateurs Xi Li et Lai-Sheng Wang en 1999 [3].

Références bibliographiques Introduction

- [1] Demeter Tzeli and Aristides Mavridis JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS vol. **116**, no. 12, 4901 (2002)
- [2] Wulue Zhu, Guoliang Li International Journal of Mass Spectrometry vol. **281**, 63 (2009)
- [3] Xi Li and Lai-Sheng Wang, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS vol. **111**, no 18, 8389 (1999)

Cadre Théorique

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les fondements théoriques, les principes fondamentaux, les approximations et les outils nécessaires à la résolution du problème électronique que nous avons utilisé dans notre étude. Après avoir introduire l'approximation de Born-Oppenheimer, une première partie sera consacrée à la méthode Hartree-Fock et aux méthodes d'interaction de configurations. Ensuite, nous abordons une autre famille de calculs quantiques, les méthodes de DFT¹. Enfin, nous exposons les modes de traitement des effets relativistes dans nos calculs (introduction du couplage spin-orbite).

Nous utilisons les codes MOLPRO [1], MOLCAS [2] et GAUSSIAN [3] pour l'ensemble des calculs électroniques.

II. Équation de Schrödinger

Dans une description quantique, un système moléculaire isolé constitué de n électrons et de N noyaux, est décrit par la fonction d'onde Ψ solution de l'équation de Schrödinger [4].

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit:

$$H\Psi = E_T\Psi \quad (1.1)$$

Où E_T est l'énergie de l'état stationnaire. L'opérateur Hamiltonien total de la molécule, H , s'écrit en fonction des opérateurs énergies cinétique et potentielle des électrons et des noyaux de la façon suivante:

$$H(\vec{r}, \vec{R}) = T_N(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{eN}(r, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

Où \vec{r} le vecteur position pour les électrons et \vec{R} le vecteur position pour les noyaux. Les termes de l'hamiltonien sont, en unités atomiques ($m_e=1, \hbar = 1, e=1, 4\pi\epsilon_0 = 1$):

¹ Density Functional Theory

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

$T_N(\vec{R})$ est l'opérateur énergie cinétique des noyaux:

$$T_N(\vec{R}) = - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2$$

$T_e(\vec{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons:

$$T_e(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$V_{NN}(\vec{R})$ représente l'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux:

$$V_{NN}(\vec{R}) = \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$$

Où R_{kl} est la distance entre les noyaux k et l de charges respectives $Z_k e$ et $Z_l e$.

$V_{eN}(\vec{r}, \vec{R})$ est l'énergie d'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux:

$$V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{d_{ik}}$$

Où d_{ik} représente la distance entre l'électron i de coordonnée r_i et le noyau k de charge $Z_k e$ et de coordonnée R_k .

$V_{ee}(\vec{r})$ est l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons:

$$V_{ee}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Où r_{ij} représente la distance entre les électrons i et j .

La résolution analytique exacte de l'équation (1.1) est impossible pour la plupart des systèmes moléculaires. Il faut donc recourir à des approximations pour pouvoir résoudre numériquement cette équation. Ceci est décrit en partie dans la suite. Toute la

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

qualité d'un raisonnement en chimie théorique repose sur le niveau de raffinement de ces approximations.

III. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

III.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [5] est utilisée pour simplifier le problème moléculaire en séparant les mouvements électroniques et nucléaires. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons, beaucoup moins lourds que les noyaux, peuvent s'adapter quasi instantanément aux déplacements nucléaires. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de résoudre les problèmes nucléaires et électroniques de façon indépendante. On écrit la fonction d'onde totale sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique avec une fonction d'onde nucléaire:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \times \Psi_N(\vec{R}) \quad (1.3)$$

On décompose alors l'hamiltonien H en deux termes : un Hamiltonien électronique H_e et un terme nucléaire.

$$H = H_e(\vec{r}, \vec{R}) + T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) \quad (1.4)$$

Où l'hamiltonien électronique:

$$H_e(\vec{r}, \vec{R}) = T_e(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r})$$

Notons que H_e dépend des coordonnées nucléaires \vec{R} dans les termes V_{eN} .

En l'absence d'approximation, les mouvements des noyaux et des électrons ne sont pas séparables, l'interaction coulombienne entre noyaux et électrons entraînant des couplages entre mouvements électroniques et nucléaires.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

L'équation (1.1) peut s'écrire :

$$[T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) + H_e(\vec{r}, \vec{R})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_T \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.5)$$

En revanche, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde s'écrit comme le produit d'une fonction d'onde électronique $\Psi_{ei}(\vec{r}, \vec{R})$, où les coordonnées nucléaires \vec{R} agissent comme des paramètres pour la fonction d'onde électronique, et d'une fonction d'onde nucléaire $\Psi_{Ni}(\vec{R})$ ne dépendant pas des coordonnées électroniques \vec{r} :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ei}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{Ni}(\vec{R}) \quad (1.6)$$

Où i étant l'indice de l'électron considéré.

III.2. Approximation adiabatique

L'approximation adiabatique, consiste à négliger les interactions entre les différents états électroniques. En remplaçant dans l'équation (1.1) la fonction d'onde Ψ par son expression (1.6), en utilisant l'orthogonalité des fonctions d'onde et en multipliant à gauche par $\langle \Psi_{ej} |$, on obtient un système d'équations couplées pour les fonctions d'onde nucléaires.

$$\nabla_N^2 \Psi_{Nj}(\vec{R}) + E_{ej}(\vec{R}) + \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ 2 \langle \Psi_{ej} | \nabla_N | \Psi_{ei} \rangle (\nabla_N \Psi_{Ni}(\vec{R})) + \langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ei} \rangle \Psi_{Ni}(\vec{R}) \right\} = E_T \Psi_{Nj}(\vec{R}) \quad (1.7)$$

Nous avons un couplage par l'opérateur énergie cinétique des noyaux à l'ordre 1 et 2 entre deux états électroniques différents. Les termes $\langle \Psi_{ej} | \nabla_N | \Psi_{ei} \rangle$ et $\langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ei} \rangle$ sont des éléments de matrice non diagonaux. Négliger ces couplages, constitue une approximation dite approximation adiabatique et suppose que la fonction d'onde électronique Ψ_{ei} varie peu avec \mathbf{R} .

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

L'équation (1.7) s'écrit alors

$$[\langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ej} \rangle + \nabla_N^2 + E_{ej}] \Psi_{Ni}(\vec{R}) = E_T \Psi_{Ni}(\vec{R}) \quad (1.8)$$

Le terme, $\langle \Psi_{ej} | \nabla_N^2 | \Psi_{ej} \rangle$ est appelé correction diagonale. Il est négligé dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Il reste donc :

$$[\nabla_N^2 + E_{ej}] \Psi_{Ni} = E_T \Psi_{Ni} \quad (1.9)$$

Soit $[T_N^2 + V_j(\vec{R})] \Psi_{Ni} = E_T \Psi_{Ni}$. Cette équation décrit les états moléculaires dans une énergie électronique $E_{ej}(\vec{R})$ donnée, que l'on note en général $V_j(\vec{R})$ et que l'on appelle énergie potentielle.

Quand l'approximation adiabatique et de Born-Oppenheimer sont valables, le calcul procède donc en deux étapes:

- Dans un premier temps, on aura à résoudre l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde électronique pour chaque configuration nucléaire \vec{R} .

$$H_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.10)$$

Nous pouvons alors déterminer l'énergie électronique E_e pour chaque état électronique. L'ensemble des valeurs obtenues pour différentes coordonnées nucléaires considérées constitue la courbe d'énergie potentielle (dans le cas d'un système diatomique) ou une surface d'énergie potentielle (dans le cas d'un système poly-atomique).

- Dans un second temps on traite le problème du mouvement des noyaux (1.11) dans la surface d'énergie potentielle générée $E_e(\vec{R})$.

$$[T_N(\vec{R}) + E_e(\vec{R})] \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}) \quad (1.11)$$

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

III.3. Limites de l'approximation adiabatique et de Born-Oppenheimer.

L'approximation adiabatique n'est valable que si les fonctions d'onde électroniques varient lentement avec la configuration des noyaux. Elle peut s'avérer insuffisante pour des systèmes à évolution rapide tels que les zones de collisions ou les régions des croisements évités de surface d'énergie potentielle, autrement dit quand il existe un couplage assez fort entre les états électroniques.

L'approximation de Born-Oppenheimer cesse d'être valable quand la molécule est dans les états électroniques, de vibration et de rotation élevés c'est-à-dire les mouvements des noyaux sont rapides et leurs vitesses ne sont pas négligeables devant le temps de réarrangement des électrons et dans les états électroniques dégénérés (pour les systèmes polyatomiques).

Dans la pratique, et c'est ce que nous nous proposons de faire dans la suite, on commence par résoudre l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Ceci revient à traiter le problème électronique pour des configurations fixes de noyaux et à construire point par point des surfaces de potentiel. Puis l'examen des surfaces de potentiel nous permet d'identifier les zones où l'approximation est valable et celles où elle ne l'est plus et qui nécessite à un autre traitement.

IV. Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer l'étude d'un système moléculaire débute par la résolution de l'équation de Schrödinger électronique pour chaque configuration de noyaux.

Le problème électronique est également un problème à N corps. En effet, à cause des termes en $\frac{1}{r_{ij}}$, il est impossible de traiter séparément les différents électrons. La résolution de l'équation (1.10) reste donc approximative.

Nous donnons dans ce qui suit un exposé succinct des méthodes ab-initio utilisées dans ce travail permettant la résolution numérique de l'équation (1.10).

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

IV.1. La méthode Hartree-Fock, SCF

Dans le cadre du modèle proposé par Hartree [6], la fonction d'onde polyélectronique Ψ_e dans l'état fondamental est décrite sous la forme d'un produit de toutes les fonctions mono-électroniques dites spin-orbitales est écrite Φ_i .

Les spin-orbitales Φ_i s'écrivent sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace φ_i relative à l'électron i et d'une fonction de spin $\alpha(S)$ ou $\beta(S)$ suivant que le spin de l'électron vaut $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$:

$$\Phi_i(\mu) = \varphi_i(\mu) \alpha(S) \text{ ou } \Phi_i(\mu) = \varphi_i(\mu) \beta(S) \quad (1.12)$$

La fonction d'onde électronique associée est alors:

$$\Psi_e = \Phi_1(1)\Phi_2(2) \cdots \cdots \cdots \Phi_n(n) \quad (1.13)$$

La fonction d'onde électronique Ψ_e (1.13) de Hartree n'est pas antisymétrique vis-à-vis d'une permutation des coordonnées spatiales et de spin des électrons et ne satisfait pas le principe de Pauli [7]. Pour résoudre ce problème Fock [8] a proposé d'écrire la fonction d'onde électronique d'ordre zéro comme un déterminant de Slater.

Pour un système à n électrons, ce déterminant est donné par :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \cdots & \Phi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(n) & \cdots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

Avec $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$

C'est l'approximation Hartree-Fock. Le déterminant de Slater s'annule si 2 électrons ont les mêmes nombres quantiques (n, l, m_l et m_s).

Ce déterminant ne décrit que le cas où seules les n spin-orbitales $\Phi_1 \Phi_2 \cdots \Phi_n$ sont occupées.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Dans le cadre d'un calcul HF, la fonction Ψ_e qui est un déterminant de Slater, représente une configuration électronique donnée. Ce calcul se limite à celui de l'énergie électronique E_0 du niveau le plus bas pour la configuration électronique représentée par Ψ_0 pour une symétrie donnée. Pour effectuer le calcul au delà du niveau fondamental plusieurs méthodes sont possibles.

IV.1.1. Équations de Hartree-Fock

L'opérateur H_e peut être écrit comme une somme d'opérateurs mono-électroniques et biélectroniques:

$$H_e = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + V_{NN} \quad (1.15)$$

où h_i est l'opérateur mono-électronique de Fock associé à l'électron i , donné par :

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{d_{ik}} \quad (1.16)$$

Les opérateurs h_i ne font appel qu'à un seul électron à la fois. Ces opérateurs sont donc appelés hamiltoniens monoélectroniques.

V_{NN} est l'énergie de répulsion coulombienne des noyaux. Elle est introduite dans H_e comme paramètre.

Le terme biélectronique $\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)$, qui provoque le couplage de tous les mouvements des électrons, constitue la difficulté et le défi de toutes les méthodes de chimie quantique. On ne peut pas résoudre exactement le terme biélectronique. Toutes les méthodes de la chimie quantique diffèrent par leur façon de l'approcher.

La méthode Hartree-Fock ou méthode du champ auto-cohérent permet d'approcher la solution en introduisant l'opérateur de Fock F_i monoélectronique. Elle consiste à écrire la contribution biélectronique comme une somme d'opérateurs monoélectroniques. Chacun des n opérateurs

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

monoélectroniques représente l'influence moyenne du champ électrostatique des $n-1$ autres électrons. On définit ainsi l'opérateur monoélectronique de Fock F_i :

$$F_i = h_i + \left\langle \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (1.17)$$

L'opérateur de Fock ainsi défini se met sous la forme:

$$F_i = h_i + \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.18)$$

La quantité J_{ij} est l'intégrale de coulomb, et correspond à la répulsion entre les distributions de charge de l'électron 1 et celles de l'électron 2 et peut être interprétée comme une répulsion électrostatique classique. Elle s'exprime sous la forme suivante:

$$J_{ij} = \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_i(1)\Phi_j(2) \right\rangle \quad (1.19)$$

En revanche, la quantité K_{ij} ne possède pas d'équivalent classique. Elle est la conséquence du principe d'antisymétrie et est appelée intégrale d'échange:

$$K_{ij} = \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_i(2)\Phi_j(1) \right\rangle \quad (1.20)$$

L'énergie Hartree-Fock totale du système devient alors:

$$E_e = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (1.21)$$

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Où ε_i est l'énergie de la spin-orbitale Φ_i .

Le signe (-) provient de l'anti-symétrisation de la fonction d'onde Ψ_e par échange de deux électrons (pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli).

Sa minimisation avec la contrainte d'orthonormalisation de l'ensemble des spin-orbitales $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$ conduit au système d'équations dit de Hartree-Fock [9]:

$$F_i |\Phi_i\rangle = \varepsilon_i |\Phi_i\rangle \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.22)$$

Les équations de Hartree-Fock (HF) peuvent s'exprimer dans un jeu des orbitales d'espace doublement occupées (couches complètes) φ_i (pour un système moléculaire contenant n électrons, seules les $\frac{n}{2}$ orbitales d'espace φ_i sont occupées) par:

$$F(i) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1.23)$$

Les orbitales φ_i sont les fonctions propres de l'opérateur monoélectronique F_i .

L'énergie électronique est donné par:

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle}$$

La méthode Hartree-Fock consiste à minimiser l'énergie E_e avec un procédé itératif jusqu'à convergence. On dit qu'on a obtenu l'auto-cohérence ou encore la self-consistance.

Cette énergie électronique s'approche de la valeur exacte par valeurs supérieures jusqu'à une limite fixée par la taille de la base utilisée pour décrire les atomes.

IV.1.2. Approximation LCAO/SCF

Les équations de base de la théorie du champ Self-consistant ont été établies par Hartree et Fock dans le cas particulier des atomes.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Un traitement numérique analogue est souvent impossible dans le cas d'une molécule, car il n'existe plus de systèmes de coordonnées "naturelles" dans lequel l'orbitale moléculaire (Φ_i) est séparable.

Pour les molécules, la méthode la plus efficace et la plus utilisée est celle qui consiste à approximer les orbitales moléculaires Φ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO "Linear Combination of Atomic Orbitals") centrées sur les noyaux présents dans la molécule: c'est la méthode LCAO [10].

$$\Phi_i = \sum_{r=1}^M C_{ir} \chi_r \quad (1.24)$$

M est le nombre de fonctions de base $M \geq n$, n est le nombre d'orbitales moléculaires et χ_r sont les fonctions de base appelées orbitales atomiques.

IV.1.3. Méthodes R(O)HF et UHF "Restricted and Unrestricted Hartree-Fock"

On peut distinguer deux types de systèmes moléculaires, en fonction de leurs nombres d'électrons et de leurs configurations électroniques. Les systèmes dits à couches fermées pour lesquels tous les électrons sont appariés, sont décrits avec des orbitales moléculaires doublements occupées. Dans le déterminant de Slater de ces systèmes, les deux spin-orbitales correspondants aux électrons appariés ne diffèrent que par la fonction de spin.

$$\begin{aligned} \Phi_i^{(\alpha)}(x) &= \alpha(\sigma) \varphi_i(r) \\ \Phi_i^{(\beta)}(x) &= \beta(\sigma) \varphi_i(r) \end{aligned} \quad (1.25)$$

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Lors du calcul SCF, pour n électrons, on optimise $K=n/2$ orbitales. On parle alors de calcul Restricted Hartree-Fock (ou RHF). On peut utiliser ce formalisme uniquement dans les systèmes avec un nombre pair d'électrons, tous appariés. Les systèmes à couche ouverte représentent tous les autres cas, ceux pour lesquels, il y a au moins un électron non apparié. Ils englobent les systèmes à nombre impair d'électrons, mais également certains états électroniques des systèmes à nombre pair d'électrons (triplets, quintets, singulets antiferromagnétiques). Pour ces systèmes, on doit prendre des spin-orbitales indépendantes les unes des autres, avec pour chaque spin-orbitale, une orbitale qui lui est propre.

$$\Phi_i^{(\alpha)}(x) = \alpha(\sigma)\varphi_i^{(\alpha)}(r)$$

$$\Phi_i^{(\beta)}(x) = \beta(\sigma)\varphi_i^{(\beta)}(r)$$

On parle alors de formalisme Unrestricted Hartree-Fock (ou UHF). Les calculs UHF permettent une meilleure description de la fonction d'onde, pour les cas à couches ouvertes. Ils permettent également de mieux traiter les cas de dissociations homolytiques des systèmes à couches fermées. L'inconvénient majeur des calculs UHF vient de la contamination de spin. Comme $\varphi_i^{(\alpha)}$ et $\varphi_i^{(\beta)}$ sont optimisés indépendamment, ils peuvent être légèrement différents. Le déterminant n'est plus fonction propre de l'opérateur de spin \widehat{S}^2 . Si la valeur moyenne $\langle \widehat{S}^2 \rangle$ est trop différente de la valeur propre attendue, le calcul n'a plus aucun sens. La figure 1 montre une représentation des énergies d'orbitales en RHF et en UHF. On utilise parfois des déterminants Restricted Open shell Hartree-Fock (ou ROHF), qui consiste, à utiliser le formalisme RHF pour décrire les électrons appariés, et UHF pour les autres. Ce type de calcul sert à obtenir une fonction d'onde facile à interpréter. On règle le problème de contamination de spin, mais l'énergie obtenue n'est pas l'énergie minimale. Dans la méthode Hartree-Fock, l'hamiltonien s'écrit comme une somme d'opérateurs de Fock qui sont monoélectroniques. Cela étant dit, les électrons subissent quand même l'influence des autres sous la forme d'un potentiel effectif. Cette vision est très répandue dans les différentes méthodes de chimie quantique, et notamment dans l'approche de la fonctionnelle de la densité que l'on développera plus loin.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

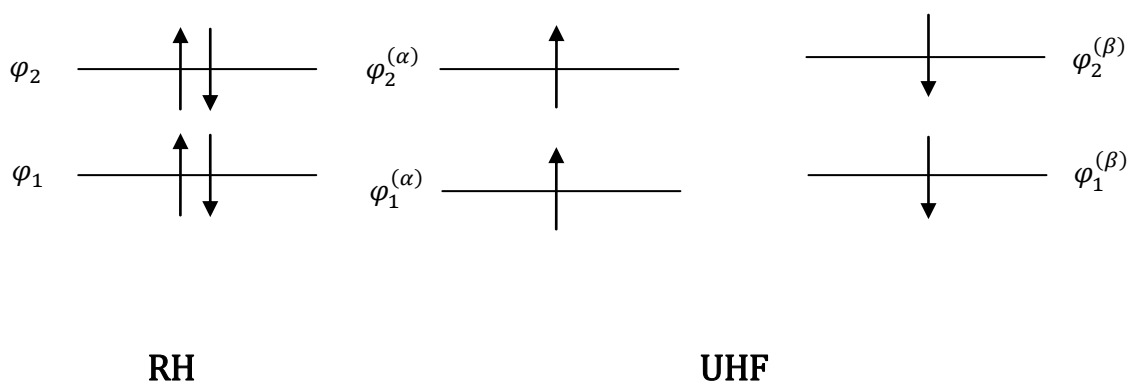


FIG. 1.1 Représentation Schématique d'un même déterminant en RHF et UHF

IV.1.4. De la méthode HF au traitement de la corrélation électronique

Le modèle Hartree-Fock permet d'obtenir une fonction d'onde construite à partir d'une seule configuration électronique, en ne tenant compte des interactions électroniques que par l'intermédiaire d'un champ moyen. Cependant, ce modèle sous-estime les interactions électroniques puisqu'il néglige toutes les interactions instantanées entre les électrons, et ainsi toute corrélation entre les mouvements des électrons.

Bien que l'énergie Hartree-Fock représente une partie importante de l'énergie totale exacte, la différence qui subsiste peut être capitale pour une bonne description des propriétés chimiques d'un système et est appelée énergie de corrélation.

La méthode Hartree-Fock connaît une autre limite puisque c'est une méthode variationnelle qui minimise l'énergie et donc ne permet de calculer que l'état le plus bas dans chaque symétrie.

Pour aller au delà de cette approximation, il faut donc tenir compte des effets d'interaction individuelle des électrons les uns vis-à-vis des autres, c'est-à-dire des effets de corrélation électronique.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

La corrélation électronique peut être prise en compte dans une bonne mesure par plusieurs types de méthodes.

IV.2. L'interaction de configurations

Pour récupérer la plus grande partie de l'énergie de corrélation et aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock, il faut une fonction d'onde qui décrit les électrons aussi bien dans la configuration Φ_{HF} que dans les configurations excitées. Cette représentation multiconfigurationnelle de la fonction d'onde totale s'écrit comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater :

$$\Psi_{CI} = C_0\Phi_{HF} + \sum_S C_S\Phi_S + \sum_D C_D\Phi_D + \sum_T C_T\Phi_T + \dots = \sum_{I=0} C_I\Phi_I \quad (1.26)$$

Où Φ_{HF} est le déterminant SCF de référence. Φ_S , Φ_D et Φ_T représentent les déterminants de Slater obtenus respectivement par excitation simple, double et triple à partir du déterminant Hartree-Fock.

Les méthodes de traitement de la corrélation électronique diffèrent par la façon avec laquelle on détermine les coefficients C_I du développement précédent, qui représentent les composantes de la fonction d'onde dans une base de déterminants de Slater et par le degré d'excitation par rapport à la référence SCF.

L'interaction de configurations est basée sur le principe variationnel, les coefficients C_I sont déterminés de manière variationnelle et l'énergie associée à la fonction d'onde Ψ_{CI} doit être minimale. Les orbitales moléculaires ne sont pas ré-optimisées.

L'énergie est minimisée et la fonction d'onde optimisée en introduisant les multiplicateurs de Lagrange, avec la contrainte de normalisation de la fonction Ψ_{CI} . Le système d'équations à résoudre s'écrit :

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

$$c_i \lambda + \sum_j a_j \langle \Phi_i | H_e | \Phi_j \rangle = 0 \quad (1.27)$$

Où λ est un multiplicateur de Lagrange. Il s'agit donc de résoudre un système d'équations séculaires que nous pouvons exprimer sous la forme matricielle :

$$(H - \lambda I_d)c = 0 \quad (1.28)$$

Pour un spin donné, la diagonalisation de ce système matriciel donne des énergies propres dont la plus basse correspond à l'énergie de l'état fondamental; la valeur suivante est l'énergie du premier état excité et ainsi de suite.

Remarque :

Comme la plupart des déterminants excités ne sont pas fonctions propres de S_2 , il est préférable de construire des combinaisons linéaires de ces déterminants, qui sont fonctions propres à la fois de \widehat{S}^2 et de \widehat{S}_z , appelées **Configurationnal State Functions (CSFs)**. Ceci nous permet de travailler sur de petites matrices plus faciles à diagonaliser.

La suite de ce paragraphe est consacrée aux méthodes d'interaction de configurations que nous avons utilisées au cours de cette thèse: La méthode MCSCF [11], la méthode CASSCF [12], la méthode MRCI [13] et CASPT (2) [14].

IV.2.1. La méthode Multi-Configuration Self Consistent Field (MCSCF)

La méthode MCSCF [11] peut être considérée comme une généralisation des méthodes SCF pour un système dont la fonction d'onde est dominée par plus d'une configuration électronique. C'est un modèle qui nous permet la description de la structure électronique des systèmes moléculaires, plus particulièrement celle des états excités. Elle offre aussi une bonne description pour les processus de dissociation moléculaire.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Dans la procédure MCSCF, la fonction d'onde à N électrons Ψ_e s'écrit en une combinaison linéaire de toutes les CSFs Φ_I possibles pour la symétrie qui nous intéresse, construites à partir des OMs de l'espace actif :

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I C_I \Phi_I \quad (1.29)$$

Elle permet plus de flexibilité à une fonction d'onde vu qu'elle peut inclure des OMs partiellement occupées. L'énergie sera alors déterminée de manière variationnelle avec optimisation à la fois des coefficients C_I et des OMs servant à la construction des déterminants de Slater Φ_I . Cette optimisation simultanée des orbitales et des configurations de référence est nécessaire pour le traitement de la corrélation.

Le point capital pour la méthode MCSCF est la sélection des configurations nécessaires pour la description des états désirés. L'application de cette méthode est possible seulement si le nombre de déterminants utilisés n'est pas trop important. Le choix des déterminants à prendre en compte doit être réfléchi et repose sur une bonne connaissance de la structure électronique du système étudié. La solution la plus répandue est d'utiliser la méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) [12] dans laquelle les orbitales moléculaires issues d'un traitement HF sont partitionnées en espace inactif, actif et externe.

Le premier sous espace (inactif) correspond aux orbitales qui sont occupées par deux électrons dans toutes les configurations. Ce sont les orbitales de cœur dont une partie peut être gelée et l'autre optimisée.

Le sous espace actif est constitué par des orbitales moléculaires de valence dont le nombre d'occupation électronique peut prendre les valeurs 0, 1 ou 2.

La fonction d'onde Ψ_{CASSCF} s'exprime sur les déterminants ou CSF obtenus par toutes les excitations possibles des électrons actifs dans l'ensemble des orbitales actives. Ainsi la corrélation électronique dans l'espace de valence est bien traitée par cette méthode. Elle est appelée corrélation non dynamique.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Le sous espace externe correspond aux orbitales virtuelles externes à la couche de valence, qui ne sont jamais occupées et donc ne figurent dans aucune configuration.

La méthode CASSCF, implémentée dans le code MOLPRO, permet de calculer plusieurs états électroniques de même symétrie ou de symétries différentes. Elle assure aussi une bonne description des liaisons chimiques. Elle est destinée à fournir une forme correcte de la fonction d'onde et des orbitales moléculaires. Mais elle ne tient compte que de ~40 % de l'énergie de corrélation électronique.

Pour accroître la précision il faut faire appel à la méthode MRCI qui prend comme référence les résultats MCSCF et qui permet de tenir compte d'une partie de la corrélation dynamique électronique.

IV.2.2. La méthode Mutli-Reference Configuration Interaction (MRCI)

Pour décrire efficacement la corrélation électronique dynamique, on peut choisir une fonction d'onde MCSCF comme référence dans un calcul d'interaction de configurations qui implique des excitations de 1 ou 2 électrons par rapport à tous les déterminants : il s'agit de la méthode MR-MRCI [15-19]. Elle est très coûteuse en temps de calcul mais peut générer des fonctions d'onde plus précises que les méthodes d'IC tronquées qui n'utilisent qu'un seul déterminant comme référence et le même type d'excitations (CISD). La méthode MRCI permet de décrire correctement la dissociation des systèmes moléculaires.

De façon analogue à la méthode MCSCF, la fonction d'onde s'écrit comme combinaison linéaire de CSFs Φ_I . Les CSFs sont (Configurational State Functions) ont la symétrie spatiale et la multiplicité adaptées au problème et sont combinaisons linéaires de déterminants, construits au départ sur les orbitales moléculaires ou atomiques issues d'un calcul Hartree- Fock. La fonction d'onde s'écrit de la façon suivant :

$$\Psi_{MRCI} = \sum_I C_I \Phi_I + \sum_S \sum_a C_S^a \Phi_S^a + \sum_P \sum_{ab} C_P^{ab} \Phi_P^{ab} \quad (1.30)$$

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

en prenant comme fonction de référence la fonction MCSCF :

$$\Psi_0 = \sum_R C_R \Phi_R \quad (1.31)$$

Les CSFs Φ_R sont les configurations de référence. L'espace des configurations de référence est un sous-ensemble de l'espace interne total. a et b correspondent aux orbitales de l'espace externe (non-occupées dans toutes les configurations de référence), S et P aux excitations simples et doubles des configurations de référence. Φ_I , Φ_S^a et Φ_P^{ab} sont respectivement des configurations internes, des configurations mono-excitées et des configurations di-excitées par rapport à Φ_R . Les excitations simples et doubles des déterminants générateurs forment l'espace d'interaction de la fonction de référence puisque l'hamiltonien électronique n'implique que des termes à 1 et 2 électrons.

La partition CASSCF de l'espace interne est reprise au niveau MRCI : les orbitales de "coeur" sont toujours doublement occupées et donc non-corrélées. Les orbitales "closed shell" sont corrélées au sein de l'espace interne et les orbitales "actives" forment la référence MCSCF. Le traitement concernant l'excitation des électrons à partir d'orbitales "closed shell" est aussi sujet à des simplifications.

Contrairement à la méthode MCSCF, les orbitales moléculaires ne sont pas optimisées au cours du processus variationnel. On utilise les orbitales moléculaires naturelles issues du calcul MCSCF. Seuls les coefficients C_I sont des paramètres variationnels.

Si les configurations correspondant aux excitations simples vers l'espace externe étaient prises en compte dans l'algorithme de Werner et Knowles, le nombre de paramètres variationnels serait indépendant de la taille de l'espace de référence et serait principalement fixé par le nombre des excitations externes possibles (donc par la taille de la base des orbitales moléculaires). On pourrait utiliser une fonction de référence CASSCF incluant le nombre de configurations que l'on souhaite. Cependant, la structure des éléments de couplage est très compliquée pour les configurations contractées et la complexité grandit si on contracte les excitations simples. Comme ces excitations simples ne sont pas contractées dans le programme MOLPRO [1], le nombre de paramètres variationnels croît avec la taille de

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

l'espace de référence. Il est donc indiqué dans beaucoup de cas (surtout pour le calcul de molécules avec des atomes lourds) d'utiliser un sous-espace de l'espace CASSCF comme espace de référence et le résultat énergétique dépend fortement du choix de ce sous-espace.

Après contraction, la fonction MRCI s'écrit :

$$\Psi_{MRCI} = \sum_I C_I \Phi_I + \sum_S \sum_a C_S^a \Phi_S^a + \sum_D \sum_{ab} \sum_P C_{DP}^{ab} \Phi_{DP}^{ab} \quad (1.32)$$

Les coefficients C_I sont obtenus par un calcul d'IC direct itératif qui permet comme nous l'avons déjà précisé ci-dessus d'éviter la construction explicite et la diagonalisation de la matrice hamiltonienne.

La méthode MRCI qui vient d'être décrite n'est pas extensive en taille car c'est une méthode IC tronquée. L'énergie de corrélation n'est pas bien décrite quand le nombre de particules augmente. Davidson [20] a proposé de corriger ce mauvais comportement en introduisant un terme correctif :

$$\Delta E_Q = \left(1 - \sum_R C_R^2 \right) \Delta E_{SD} \quad (1.33)$$

ΔE_{SD} représente la contribution à l'énergie de corrélation des excitations simples et doubles prise en compte dans la fonction de référence. C_R sont les coefficients associés à cette même fonction.

A l'aide de la correction de Davidson l'énergie de corrélation est typiquement prise en compte dans le résultat des calculs à environ 99 %. [21]

IV.3. Méthode des Clusters Couplés (CC)

Cette méthode a été introduite par Čížek [22-23], Barlett et Purvis [24] et par Pople et al. [25] en 1966. L'idée principale de cette méthode [26-28] est de tenir compte de la corrélation électronique par une correction perturbative d'ordre infini par rapport au calcul HF. La fonction d'onde totale est alors générée à partir de la fonction de référence HF, Φ_0 à l'aide d'un opérateur d'excitation de la façon suivante :

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

$$\Psi_{cc} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (1.34)$$

Où \hat{T} est l'opérateur "cluster" qui peut être écrit : $\hat{T} = \sum_{p=1}^N \widehat{T}_p$ où N est le nombre d'électrons du système et $e^{\hat{T}}$ s'écrit sous la forme d'un développement de Taylor :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\widehat{T}^2}{2!} + \frac{\widehat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\widehat{T}^k}{k!} \quad (1.35)$$

L'intérêt d'utiliser une fonction exponentielle est compréhensible du point de vue de la théorie des perturbations, car cela revient à avoir toutes les corrections dues à un type d'excitation \widehat{T}_i donné à un ordre infini. De fait que $\langle \Phi_0 | \Psi_{cc} \rangle = 1$, on dit que la fonction d'onde des clusters couplés est un intermédiaire normalisé.

L'opérateur \widehat{T}_i agit sur la fonction d'onde de référence Hartree-Fock et génère tous les déterminants de Slater excités i fois.

$$\widehat{T}_1 = \sum_a^{\text{virt}} \sum_b^{\text{occ}} t_a^i \widehat{E}_{a1} \quad (1.36)$$

\widehat{T}_1 donne toutes les excitations simples (S).

$$\widehat{T}_2 = \sum_a^{\text{virt}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_{b>a}^{\text{virt}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} t_{ab}^{ij} \widehat{E}_{a1} \widehat{E}_{bj} \quad (1.37)$$

\widehat{T}_2 donne toutes les excitations doubles (D).

\widehat{E}_{a1} est l'opérateur d'excitation d'un électron d'une spin-orbitale i occupée vers une spin-orbitale a virtuelle. t_a^i est le coefficient associé au déterminant de Slater correspondant à cette excitation dans la fonction d'onde Ψ_{cc} . De la même manière, on peut construire les opérateurs pour les excitations triples (T), quadruples (Q), etc....

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

On peut remarquer que :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_2 \right) + \left(\frac{\hat{T}_1^3}{6} + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \hat{T}_3 \right) + \dots \quad (1.38)$$

Le premier terme génère la configuration de référence HF , le deuxième terme donne toutes les configurations simplement excitées. La première parenthèse donne toutes les configurations doublement excitées et peut être séparée en deux groupes : les états connectés générés par \hat{T}_2 et les états déconnectés obtenus d'après \hat{T}_1^2 .

Avec la fonction d'onde "clusters" couplés, l'équation de Schrödinger devient :

$$\widehat{H}_e e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (1.39)$$

Si on projette cette équation sur la fonction d'onde de référence HF , en développant l'opérateur $e^{\hat{T}}$, et en se souvenant que \widehat{H}_e ne fait intervenir que des termes mono et bi-électronique, on peut trouver que :

$$E_{CC} = E_0 + \sum_a \sum_i^{\text{virt occ}} t_i^a \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_i^a \rangle + \sum_a \sum_i^{\text{virt occ}} \sum_{b>a}^{\text{virt occ}} \sum_{j>i}^{\text{virt occ}} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \quad (1.40)$$

La détermination de E_{CC} , revient à remplacer les amplitudes "t" des excitations simples et doubles par leur valeur numérique. Ces amplitudes peuvent être déterminées en projetant l'équation de Schrödinger sur toutes les excitations.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

$$\left\langle \Phi_t^a \left| \widehat{H}_e \left(1 + \widehat{T}_1 + \frac{\widehat{T}_1^2}{2!} + \widehat{T}_2 + \frac{\widehat{T}_1^3}{3!} + \widehat{T}_1\widehat{T}_2 + \widehat{T}_3 \right) \right| \Phi_0 \right\rangle = E_{CC} t_t^a \quad (1.41)$$

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \widehat{H}_e \left(1 + \widehat{T}_1 + \frac{\widehat{T}_1^2}{2!} + \widehat{T}_2 + \frac{\widehat{T}_1^3}{3!} + \widehat{T}_1\widehat{T}_2 + \widehat{T}_3 + \frac{\widehat{T}_1^4}{4!} + \frac{\widehat{T}_1^2}{2!}\widehat{T}_2 + \frac{\widehat{T}_1^2}{2!} + \widehat{T}_1\widehat{T}_3 + \widehat{T}_4 \right) \right| \Phi_0 \right\rangle = E_{CC} t_{ij}^{ab} \quad (1.42)$$

Ces équations sont appelées équations des “clusters” couplés et sont résolues de façon itérative en utilisant $E_{CC} = E_0$ comme point de départ. Avec l'ensemble des opérateurs de CC, on construit tous les déterminants excités possibles, ce qui rend la fonction d'onde Ψ_{CC} résultante équivalente à une fonction d'onde “Full CI”. En pratique, si l'on veut garder des temps de calcul raisonnables, on tronque l'opérateur T à un certain ordre. La méthode CCSD (coupled cluster simple et double excités) inclut uniquement les termes T_1 et T_2 ainsi que leurs produits, dans les expressions des amplitudes. Cependant, la principale limite de la méthode CCSD est de négliger le terme T_3 . Sa participation dans l'opérateur T conduit à la méthode CCSDT, souvent trop coûteuse en temps de calcul pour être utilisée. Pour remédier à cette limite, on évalue la contribution des excitations triples par la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) et on l'ajoute aux résultats du niveau CCSD(T). Cette méthode est suffisamment peu coûteuse en temps de calcul pour être appliquée à des systèmes jusqu'à une cinquantaine d'électrons et avec des bases relativement grandes (de l'ordre de 200 fonctions de base). L'évaluation de la corrélation des triplés (T) utilise les termes de la forme :

$$W_{abc}^{ijk} = \frac{1}{4} \sum_d g_{back} T_{ij}^{ad} - \sum_m g_{mjck} T_{im}^{ab} + \text{permutations} \quad (1.43)$$

dans les deux termes de correction suivants :

À l'ordre quatre :

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

$$T(4) = \sum_{i>j>k} \sum_{a>b>c} (D_{abc}^{ijk})^{-1} |W_{abc}^{ijk}|^2 \quad (1.44)$$

Avec $D_{abc}^{ijk} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c$ où ε_i est la valeur propre de l'opérateur de Fock associé à la spin-orbitale i .

À l'ordre cinq.

$$T(5) = \sum_{i>j>k} \sum_{a>b>c} (D_{abc}^{ijk})^{-1} V_{adc}^{ijk} W_{adc}^{ijk} \quad (1.45)$$

Avec $V_{adc}^{ijk} = g_{bcik} t_i^a$

L'aspect important dans les méthodes de type CC est que les équations des amplitudes contiennent des termes d'excitation d'ordre plus élevé que dans celui de la troncature. C'est l'inclusion de ces produits d'excitation qui rend la théorie des CC cohérente en taille. De plus, les méthodes CC sont maintenant réputées pour donner une excellente description de la corrélation électronique dans les molécules à condition qu'une approximation convenable de la fonction d'onde électronique soit fournie par un seul déterminant de référence.

IV.4. La méthode "Complete Active space with Second-order Perturbation Theory" (CASPT (2))

Devant l'impossibilité de traiter variationnellement tout l'espace des configurations, on est amené à utiliser des méthodes qui allient le traitement perturbatif au traitement variationnel. Dans ces méthodes, les configurations supposées les plus importantes sont traitées variationnellement, et les configurations de moindre importance sont traitées par un calcul perturbatif. Parmi ces méthodes, la méthode CASPT2 [29].

La méthode CASPT2 [29] est une méthode multi-configurationnelle perturbative de deuxième ordre. Elle permet de récupérer la partie de corrélation dynamique liée aux di-excitations sur la fonction d'onde d'ordre zéro obtenue à l'issue d'un calcul CASSCF.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

$$\Psi_{CASPT2} = \Phi_{CASSCF} + \sum_S a_S \Phi_{CASSCF}^a + \sum_D a_D \Phi_{CASSCF}^{ab} \quad (1.46)$$

a_S et a_D sont évalués perturbativement. L'espace actif du CAS doit contenir les déterminants prédominants pour la physique du problème, de sorte que la perturbation ne sert qu'à estimer la corrélation manquante.

La méthode CASPT2 a fait ses preuves pour ce qui est de l'étude des états excités des complexes des métaux de transition. Dans certains cas des états intrus non physiques apparaissent. Les composés impliquant des métaux de transition ont souvent beaucoup d'orbitales virtuelles de basse énergie. Afin d'éviter l'apparition d'états intrus, il est possible de les éliminer par un shift énergétique approprié. Cette méthode est implémentée dans le code MOLCAS [2].

Cependant, les fonctions d'onde finales issues d'un calcul CASPT2 sont contractées car l'approche perturbative ne revisite pas la fonction d'onde d'ordre zéro. D'autre part, le traitement perturbatif est gênant car les états intrus très proches en énergie peuvent prendre un rôle artificiellement trop important.

IV.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Toutes les méthodes précédemment citées sont fondées sur la fonction d'onde. Une autre approche utilisée en chimie quantique comprend les méthodes utilisant la densité électronique plutôt que sa fonction d'onde.

Le passage de la fonction d'onde à la densité électronique simplifie le traitement numérique. Dans le cadre de cette thèse, elle n'a donc été utilisée que pour optimiser des structures notamment celles des systèmes Fer-carbone.

La fonction d'onde d'une molécule à N électrons dépend de $3N$ coordonnées d'espace et de N coordonnées de spin. La densité électronique d'une molécule dépend simplement de trois coordonnées $\vec{r} = (x, y, z)$, vecteur position d'un point donné de l'espace. Autrement dit, il y a une correspondance entre la densité électronique d'un système et l'énergie. Il existe un principe variationnel pour la densité. En 1964 Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont prouvé

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

que les propriétés de l'état fondamental sont définies de façon univoque par la densité électronique $\rho(r)$ [30]. $\rho(r)$ est la densité de probabilité électronique totale, i.e., le nombre d'électrons par unité de volume en un point donné de l'espace repéré par le vecteur position r . Cette démonstration marque le début du développement des méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le but de ces méthodes est de produire des fonctionnelles mettant en relation la densité avec l'énergie de l'état électronique fondamental.

IV.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont prouvé que :

- Chaque observable d'un système en mécanique quantique peut être calculé, en principe de façon exacte, à partir de la densité électronique de l'état fondamental du système. Chaque observable peut être écrit comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental.

- La densité électronique de l'état fondamental peut être exactement calculée grâce à un principe variationnel sur la densité.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie E_0 de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité, $E_0 = E_0[\rho]$. On peut l'écrire

$$E_0[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.47)$$

Où T_e est l'énergie cinétique des électrons, V_{ee} est l'énergie de répulsion entre électrons.

V_{ext} est le potentiel extérieur dû aux noyaux. Connaître le potentiel extérieur détermine le système. Mais Hohenberg et Kohn posent la question inverse : V_{ext} est-il déterminé de façon univoque par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$? Ils montrent alors qu'il y a une équivalence entre connaître la densité électronique et connaître le potentiel Extérieur. Pour faire de la relation formelle de l'équation (1.47) un outil pratique, on a besoin du second théorème de Hohenberg et Kohn et d'une approche développée par Kohn et Sham en 1965 [31]. D'abord, le principe variationnel sur la densité électronique de Hohenberg et Kohn nous

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

permet de prouver que, pour une densité d'essai $\rho_{essai}(r)$ telle que $\int \rho_{essai}(r) dr = N$ et $\rho_{essai}(r) \geq 0$ pour tout r , l'inégalité suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\rho_{essai}]$$

Où $E[\rho_{essai}]$ est la fonctionnelle de l'énergie. En d'autres termes, si la densité représente le nombre correct d'électrons N , l'énergie totale calculée à partir de cette densité ne peut pas être plus basse que l'énergie exacte de l'état fondamental. Les théorèmes de Hohenberg- Kohn ne nous renseignent pas comment calculer l'énergie E_0 à partir de ρ . C'est pourquoi Kohn et Sham ont présenté en 1965 une méthode pratique pour trouver ρ et déterminer ensuite E_0 . Ils répartissent la fonctionnelle de l'énergie totale en divers termes :

$$E_0[\rho] = T_s[\rho] + \int [V_{ext}(r) + V_{coul}(r)] dr + E_{xc}[\rho] \quad (1.48)$$

Où :

- T_s est l'énergie cinétique du système d'électrons ayant la même densité électronique dans l'état fondamental que le système réel mais au sein duquel il n'y a pas d'interactions électron-électron;
- V_{coul} est le terme usuel d'interaction de Coulomb entre les électrons :

$$V_{coul} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (1.49)$$

- V_{ext} est le terme dû au potentiel extérieur venant des noyaux :

$$V_{ext} = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} \quad (1.50)$$

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

- La fonctionnelle E_{xc} est appelée fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation. Elle est définie par l'équation (1.47). E_{xc} inclut les contributions énergétiques non prises en compte dans les autres termes : l'échange électronique, la corrélation électronique, une partie de l'énergie cinétique, des corrections du potentiel classique de Coulomb.

IV.5.2. Equations de Kohn et Sham

Des approximations de plus en plus fines de la fonctionnelle d'échange-corrélation continuent d'être publiées. Si on considère qu'on a une approximation raisonnable de cette fonctionnelle, on peut envisager de dériver les équations de Kohn-Sham suivantes:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_{coul}(r) + V_{xc}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(r) \quad (1.51)$$

où V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation défini comme une dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation, E_{xc} :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

L'équation aux valeurs propres (1.51) est très similaire à l'équation aux valeurs propres de la méthode Hartree-Fock. Cependant, l'opérateur de Fock est un opérateur non-local. Il diffère pour chaque électron, alors que l'opérateur de Kohn-Sham dépend seulement de r . Il est le même pour tous les électrons. On résout le système d'équations de Kohn-Sham à l'aide de la procédure itérative du champ autocohérent ou SCF. Les orbitales issues de cette résolution permettent de calculer la densité totale :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(r)|^2$$

Il est à noter que les orbitales $\phi_i^{KS}(r)$ ne sont pas de réelles orbitales. La fonction d'onde totale Kohn-Sham est une fonction mono-déterminantale et ne permet pas une bonne

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

représentation des situations où plus d'un déterminant est nécessaire pour décrire le système. Par exemple, dans les cas où les molécules se dissocient. Cependant, elles sont toujours très proches des orbitales Hartree-Fock et elles sont utilisées souvent au même titre. Il nous reste alors à approximer de façon raisonnable la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$.

IV.5.3. Différents types de fonctionnelles

Approximation de la densité locale

Les premières mises en œuvre de la méthode Kohn-Sham utilisaient des approximations locales de l'énergie d'échange-corrélation. Ces fonctionnelles sont issues de l'analyse du gaz homogène d'électrons :

$$E_{xc} = \int \rho(r) V_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1.52)$$

Il existe deux approches de cette méthode : la version Local Density Approximation (LDA) et la version polarisée de spin Local Spin Density Approximation (LSDA) où les densités électroniques $\rho_\alpha(r)$ et $\rho_\beta(r)$ remplacent la densité totale $\rho(r)$. Les fonctionnelles locales dérivées du gaz d'électrons donnent des résultats corrects car elles sous-estiment l'énergie d'échange et surestiment l'énergie de corrélation. Les fonctionnelles LDA et LSDA sont connues de calculer des longueurs de liaison trop courtes, de surestimer les énergies de liaison et de produire des liaisons hydrogène trop faibles. Cependant, si l'hypothèse du gaz homogène d'électrons peut se justifier dans certains cas, ce n'est pas la méthode de choix pour traiter les systèmes moléculaires.

Approximation du gradient généralisée

Les approximations LDA et LSDA sont appropriées pour des systèmes dont la densité varie lentement en fonction du vecteur position. Un moyen d'améliorer la fonctionnelle de corrélation est de la rendre dépendante à la fois de la densité locale ρ et des variations locales de cette densité, c'est-à-dire du gradient de la densité (cf. équation **1.53**).

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

$$E_{xc} = \int \rho(r) V_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (1.53)$$

La plupart des fonctionnelles corrigées de gradient sont construites comme l'addition d'une correction à une fonctionnelle LDA. La plus populaire des fonctionnelles d'échange a été développée par Becke en 1988 [32]. Usuellement abrégée "B", elle contient un paramètre empirique ajustée sur les énergies d'échange connues des six atomes de gaz rares. Les corrections à l'énergie de corrélation les plus usitées sont P86 de Perdew (1986) [33], PW91 de Perdew et Wang (1991) [34] ou LYP de Lee, Yang et Parr (1988) [35]. Les fonctionnelles de types GGA ont prouvé leur efficacité pour les calculs moléculaires de structures par rapport aux LDA. Cependant des problèmes persistent sur des données énergétiques très utiles en chimie quantique, telles que les énergies d'atomisation, les énergies de liaison, les hauteurs de barrière des états de transition.

Fonctionnelles hybrides

A grande distance, les fonctionnelles de type LDA et GGA décroissent de façon exponentielle au lieu d'être en $-1/r$. Ce mauvais comportement est corrigé pour les fonctionnelles hybrides. Cette approche permet de mieux rendre compte de l'énergie d'échange. En effet, on calcule ici un terme d'échange exact comparable à l'échange Hartree-Fock mais calculée à partir des orbitales Kohn-Sham. Les fonctionnelles hybrides contiennent un terme d'échange LDA et le terme d'échange exact. Les plus utilisées sont celles dites B3 [36] pour leurs trois paramètres a ; b ; c ajustés sur des énergies d'atomisation que contient leur forme générale

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_{xc}^{HF} + (1 - a)E_x^{LSDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{LSDA} + cE_c^{GGA} \quad (1.54)$$

Prenons comme exemple la fonctionnelle B3LYP: ses performances sont bonnes, ce qui fait d'elle une des plus populaires. Le bon comportement de la fonctionnelle B3LYP est attribué aux compensations d'erreurs entre les composantes HF et BLYP de la fonctionnelle [37]. Le modèle B3LYP est défini par:

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{HF} + 0.8E_x^{LSDA} + 0.72 E_x^B + 0.19 E_c^{VWN} + 0.81 E_c^{LYP} \quad (1.55)$$

IV.5.4. Performances de la DFT

La méthode DFT (Density Functional Theory) ne permet pas d'étudier des états multiréférentiels. Cependant, elle peut être utilisée pour étudier la structure géométrique des systèmes qui sont généralement de grande taille et où le calcul ab initio est difficilement réalisable vu le nombre d'orbitales à prendre en compte.

IV.6. Les fonctions de base d'orbitales atomiques

Une orbitale est une fonction d'onde monoélectronique qui décrit une partie de l'espace où peut se trouver l'électron.

Les orbitales peuvent être développées en un ensemble de fonctions analytiques - nécessairement fini pour pouvoir résoudre l'hamiltonien projeté sur ces fonctions. Cela correspond donc à une approximation mais permet d'effectuer des calculs pratiques. Ces fonctions analytiques peuvent être des orbitales de Slater (STOs) [38-39], dont la partie radiale est une exponentielle en e^{-sr} , caractérisées par une discontinuité à l'origine et qui donnent une densité électronique correcte.

Les calculs que nous serons amenés à faire par la suite (calcul des intégrales biélectroniques) sont très lourds avec de telles orbitales; pour les simplifier, Boys [40] a proposé l'utilisation de fonctions gaussiennes GTO (Gaussian Type Orbitals). Les gaussiennes cartésiennes, centrées sur les atomes comme les Slater, sont définies par :

$$\chi_{\alpha,n,l,m}(x,y,z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}exp(-\alpha r^2)$$

Avec $l_x + l_y + l_z = l$, nombre quantique azimutal. Il détermine le type d'orbitale (par exemple $l_x + l_y + l_z = 0$ représente une orbitale de type s).

Où α est une constante qui spécifie la taille ou l'extension spatiale de la fonction appelée exposant et N est une constante de normalisation. Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Les gaussiennes sont plus éloignées de la réalité physique que les Slater. Comme le montre la **FIG. 1.2**, le développement des orbitales moléculaires en série de fonctions de Slater nécessite moins de fonctions qu'un calcul utilisant des gaussiennes, à qualité égale. En particulier, les gaussiennes ne présentent pas la discontinuité voulue au noyau et décroissent trop vite avec la distance électron-noyau. Pour remédier à ce défaut, une solution est d'utiliser une combinaison de plusieurs gaussiennes. Bien que le nombre d'intégrales à calculer soit beaucoup plus important avec des gaussiennes qu'avec des Slater, le calcul proprement dit est beaucoup plus rapide. Effectivement, le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents est égal à une seule gaussienne centrée en un troisième point. Par conséquent, toutes les intégrales bi-électroniques à trois et quatre centres se réduisent à des intégrales à deux centres. Actuellement, la plupart des calculs sont faits avec des gaussiennes. Une présentation plus détaillée de ces orbitales et de leur utilisation est donc nécessaire. Pour décrire une orbitale atomique, nous avons vu qu'il faut plusieurs gaussiennes. Elles sont en général centrées sur l'atome puisque c'est autour de lui que se trouvent les électrons.

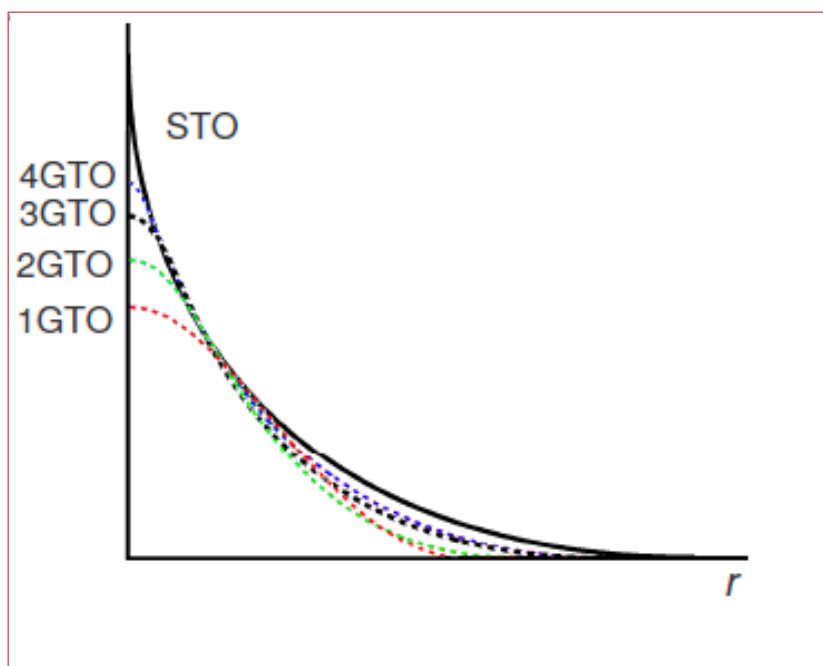


FIG. 1.2. Approximation d'une fonction de Slater par une, deux trois et quatre gaussiennes

Classification des bases

- Bases minimales

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Une base minimale est une base dans laquelle chaque orbitale atomique occupée dans la configuration standard de l'atome est représentée par une seule fonction exponentielle. Dans le cas du carbone (configuration standard : $1s^2 2s^2 2p^2$) on prendra 5 fonctions pour décrire les orbitales 1s, 2s, et les trois orbitales 2p.

Pour obtenir une meilleure description de la fonction d'onde, il faut augmenter le nombre de fonctions de base. Les orbitales décrivant les électrons de cœur nécessitent un grand nombre de fonctions pour que leur comportement près du noyau soit bien représenté. Pour que la description des liaisons entre atomes soit correcte, il faut aussi un nombre important de fonctions pour représenter la valence.

- Bases étendues

Dans la pratique, on utilise des bases étendues faisant intervenir un nombre de fonctions plusieurs fois plus grand qu'en base minimale. Si pour un atome donné on veut représenter les orbitales s, p, d, ... par n_1, n_2, n_3, \dots fonctions (on notera cette base ($n_1s, n_2p, n_3d \dots$)) cela revient à choisir n_1, n_2, n_3, \dots exposants de gaussiennes différents.

Avec des bases étendues il est possible de se rapprocher relativement facilement de la limite HF dans des calculs SCF faits sur des atomes ou des molécules diatomiques à peu d'électrons, mais lorsqu'il s'agit de molécules de taille plus importante, on se heurte à plusieurs problèmes dont :

- ✓ Augmentation du temps de calcul qui est proportionnel au nombre m^4 , qui représente le nombre d'intégrales électroniques à calculer ; m étant le nombre des fonctions introduites pour les différents atomes.
- ✓ Augmentation du nombre d'intégrales et de coefficients nécessitant une grande capacité de stockage sur les ordinateurs.

- Bases contractées

Les raisons citées plus haut font que, pour représenter une OA donnée, on utilise des gaussiennes contractées χ_r^i c'est-à-dire des combinaisons linéaires de n_{gu} gaussiennes χ_g d'une base étendue :

$$\chi_r = \sum_{u=1}^n d_{ur} \chi_{gu}$$

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

où les χ_{gu} sont les gaussiennes primitives définies par l'équation (1.129), centrées sur le même atome et ayant toutes le même moment angulaire (la même somme $l_x + l_y + l_z$) mais des exposants α_u différents. Les coefficients $d_{u,r}$ sont bloqués dès le départ du calcul variationnel. n est le nombre de gaussiennes primitives utilisées. La contraction est particulièrement utile pour les orbitales décrivant les électrons de cœur, car elles sont peu dépendantes de l'environnement extérieur. Les bases de gaussiennes contractées permettent de réduire le nombre de paramètres, ce qui facilite le calcul puisqu'on se place dans un espace de dimension plus petite.

Si pour un atome donné, chaque OA est représentée par n fonctions gaussiennes contractées, la base est appelée n Zêta : Double Zêta (DZ ou bi- ζ) pour $n=2$, Triple Zêta (TZ ou tri- ζ) pour $n=3$, Quadruple Zêta (QZ ou quadri- ζ) pour $n=4$, ...etc.

Dans la pratique, étant donné que les orbitales de cœur, sont peu modifiées lors de la formation d'une liaison chimique, elles sont souvent représentées par une seule gaussienne contractée et seules les orbitales de valence sont représentées par n gaussiennes. La base est alors appelée n -Zeta de valence.

- Orbitales de polarisation ou diffuse.

Afin de bien décrire la fonction d'onde dans la région moléculaire, il est nécessaire de rajouter des fonctions gaussiennes «diffuses» de faible exposant α . Ces fonctions apportent de la flexibilité à la base des gaussiennes contractées.

Il existe un autre raffinement dans la constitution des bases. Les fonctions de polarisation représentent des orbitales atomiques dont le nombre quantique l est supérieur à celui des orbitales de valence. Par exemple, elles sont des orbitales p pour l'atome d'hydrogène, des orbitales d pour les atomes du lithium au néon et des orbitales f pour les métaux de transition.

L'introduction de telles fonctions permet de mieux décrire les déformations moléculaires ce qui conduit à une amélioration considérable de la qualité des résultats. Une base utilisant des orbitales de polarisation est préfixée par un p . On peut voir une illustration de ce principe sur la **FIG.1.3**. En haut de cette figure, on montre les orbitales p des atomes séparés. Lors de la

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

formation de liaison, ces dernières se courbent pour former une liaison π , comme illustré en bas à droite. Ceci illustre bien le fait que pour décrire ce type d'interactions, le caractère directionnel apporté par des fonctions de type d est appréciable.

Les bases à corrélations consistantes polarisées [41] (en anglais correlation consistent polarized basis sets) sont largement employées. Le nom de ces bases commencent avec *cc-p*, pour 'correlation consistent polarized'. Ces bases incluent des couches de fonctions de polarisation de plus en plus grandes (d, f, g, etc.) permettant la convergence de l'énergie électronique vers la limite de base complète. Ces bases peuvent également être augmentées par des fonctions diffuses servant à décrire des interactions à plus longues portées. En général, les fonctions diffuses sont utilisées pour les anions où l'électron est très faiblement lié au noyau par la force de coulomb. Le préfixe aug est alors ajouté au nom de la base

Le programme MOLPRO [1] que nous utilisons pour les calculs des structures électroniques possède une bibliothèque de bases de différentes qualités pour les atomes des trois premières périodes. Elles ont été optimisées pour décrire correctement les états fondamentaux des atomes neutres et chargés. Nous utilisons dans nos calculs les fonctions optimisées par Dunning [42-44].

Les bases que nous avons utilisées dans ce travail sont essentiellement:

- ✓ Aug-cc-pVDZ (augmented correlated consistent polarised Valence 2 ζ).
- ✓ Aug-cc-pVTZ (augmented correlated consistent polarised Valence 3 ζ).

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

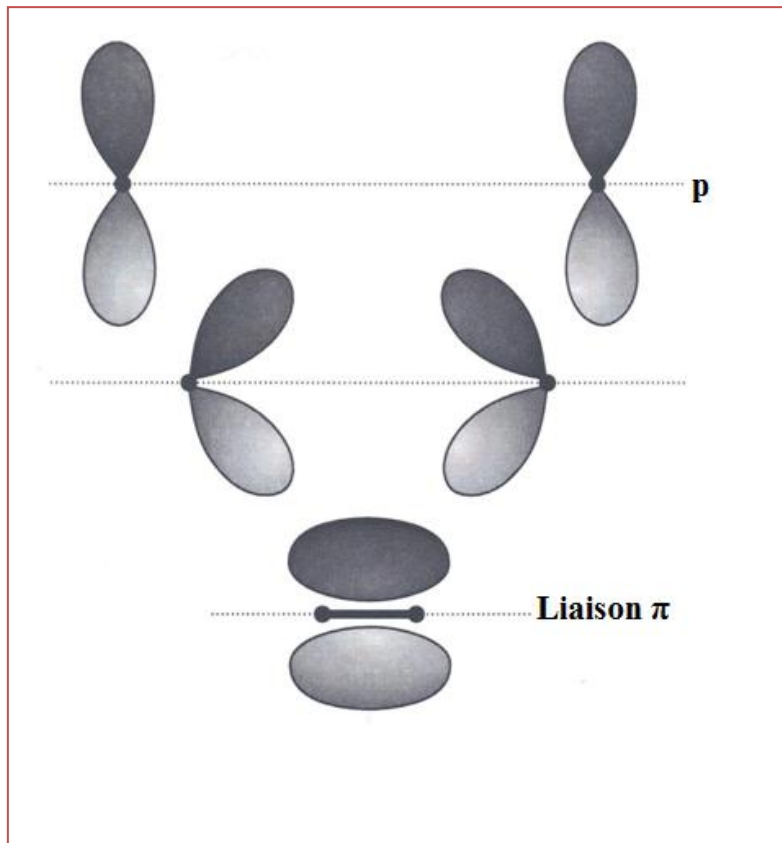


FIG. 1.3 Illustration des orbitales de polarisation

- Pseudopotentiels

Pour les atomes lourds, un problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux à cause du grand nombre d'électrons. Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les propriétés intéressantes des systèmes étudiés. De plus, les électrons de cœur ne sont que légèrement affectés par l'environnement moléculaire. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation des cœurs gelés. [45]

Ainsi, le nombre d'électron à traiter explicitement est nettement plus faible que le nombre réel d'électrons et des gros systèmes deviennent accessible aux calculs.

Les interactions entre les électrons de valence et les cœurs atomiques ioniques sont représentées par un pseudopotentiel.

Les principaux avantages de la théorie des pseudopotentiels sont:

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

- La réduction du nombre d'électrons
- La réduction du nombre des fonctions de base et par conséquent un allègement du calcul de la corrélation, mais avec la possibilité d'augmenter la base de valence.

V. Brefs rappels sur les calculs relativistes

Dans une première approximation, nous avons supposé que la vitesse des électrons est suffisamment faible pour permettre une description non relativiste des électrons. Cependant, l'opérateur hamiltonien (éq. 1.2) dans l'équation de Schrödinger n'est valable que pour des particules dont la vitesse n'est pas de l'ordre de celle de la lumière.

Mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons, à commencer par ceux de cœur, devient assez élevée pour que l'approximation non-relativiste cesse d'être valable. Rappelons que l'effet relativiste se manifestent dans la masse d'une particule par:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.56)$$

En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un grand moment orbitalaire donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à un éclatement des niveaux d'énergie dégénérés. On parle de couplage spin-orbite.

Par ailleurs, l'hamiltonien de l'équation (1.2) est remplacé par un hamiltonien à quatre composantes appelé hamiltonien de Dirac. On parle de quatre composantes parce que les trois variables d'espace et la variable de spin sont pris en compte explicitement.

Les manifestations de la partie scalaire des effets relativistes concernent d'abord la localisation des électrons. Le rayon de Bohr, dont l'expression contient la masse électronique au dénominateur, diminue avec l'effet relativiste, on parle de contraction relativiste. La conséquence principale se voit sur la charge effective du noyau. En effet, si les électrons de cœur sont plus proches du noyau, l'effet d'écran est plus important et la charge effective du

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

noyau diminue. Les électrons des couches externes tendent donc, au contraire de ceux de cœur, à être plutôt diffus.

Du point de vue du calcul de chimie quantique, il y a deux façons de tenir compte de ce phénomène. La première consiste à considérer que les électrons de cœur ne participent pas aux recouvrements qui gouvernent la chimie moléculaire et de les décrire uniquement par leurs effets sur la charge effective du noyau. On parle de pseudo-potentiels. Ils ont l'avantage de simplifier les calculs puisqu'on ne considère explicitement que les électrons de valence. L'inclusion des effets relativistes scalaires est plutôt simple puisqu'ils interviennent dans le potentiel effectif du cœur. Les électrons de valence sont traités explicitement à l'aide d'une base atomique optimisée pour l'expression d'un pseudo-potentiel donné. Il existe également des méthodes sans pseudo-potentiel pour lesquelles on explicite tous les électrons. C'est le cas de la transformation de Douglas-Kroll-Hess (DKH) [46-47], qui permet de tenir compte de façon approchée des effets relativistes scalaires (effets de Darwin). Elle donne des résultats très satisfaisants sans augmentation significative du temps de calcul.

Puisque la majorité de nos calculs de la structure électronique ont été faits avec le programme MOLPRO, on a examiné l'approche de molpro pour décrire les effets relativistes. En effet, il permet de tenir compte que des effets relativistes scalaires de trois manières:

1. Utiliser la Transformation de Douglas-Kroll-Hess [48]
2. Calculer une correction perturbative en utilisant l'*opérateur de Cowan-Griffin*.
3. L'emploi d'un des *potentiels effectifs de cœur*.

Vue l'importance de cet effet pour les systèmes étudiés, nous avons calculé les effets spin-orbites pour la molécule MgO et nous avons utilisé des pseudopotentiels relativistes scalaires pour les molécules contenant l'atome de Fer.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, les approximations et toutes les méthodes de calculs électroniques utilisées dans la suite de ce manuscrit ont été présentées. Les codes de calculs électroniques MOLPRO

Chapitre 1: Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

[1], MOLCAS [2] et GAUSSIAN [3] ont été utilisés. Ces codes ne sont pas des boîtes noires, et ils doivent être utilisés de façon raisonnée. L'une des difficultés des calculs électroniques va donc reposer en grande partie dans le choix de la méthode à utiliser en fonction du problème étudié. A cette question, il n'y a pas de réponse standard ou systématique. Le choix de la méthode dépendra de la nature du système (mono-configurationnel ou multi-configurationnel), du type d'études (étude des états excités ou de la spectroscopie d'un état fondamental par exemple), ou encore de la faisabilité des calculs (limitation par la capacité des machines ou temps de calculs dépassant l'entendement).

Le but de toutes ces méthodes de calcul est de déterminer dans une première étape, avec le maximum de précision l'énergie électronique $E_e(R)$ de tout système moléculaire pour différentes géométries nucléaires dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. L'étape suivante consiste à résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire **(1.11)** pour nous permettre de déterminer le spectre théorique et les constantes spectroscopiques.

Chapitre 2: Spectroscopie des molécules diatomiques

I. Introduction

La première partie de cette thèse concerne des calculs de structures électroniques sur des molécules diatomiques. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (1.10). Après avoir déterminé la courbe d'énergie potentielle, pour différentes configurations nucléaires, par les méthodes de calcul de structure électronique présentées dans le chapitre précédent, nous allons passer à la deuxième étape de notre étude.

Dans ce chapitre nous exposons les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire (1.11).

II. Outils théorique

L'énergie totale d'une molécule diatomique dans un état électronique est donnée dans l'approximation de Born Oppenheimer par:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2.1)$$

Où E_e est l'énergie électronique, E_v est l'énergie de vibration et E_r est l'énergie de rotation.

II.1. Potentiel harmonique

II.1.1. *Energie de vibration (oscillateur harmonique)*

Le modèle le plus simple pouvant représenter la vibration d'une molécule est l'oscillateur harmonique. Un tel oscillateur est défini comme un point de masse μ , rappelé vers une position d'équilibre par une force de rappel. Cette force dérive de l'énergie potentielle V :

$$F = -\frac{dV}{d(R - R_e)} = -f \cdot (R - R_e) \quad (2.2)$$

Dans ce modèle on admet que le potentiel électronique V est harmonique:

$$V = \frac{1}{2} f \cdot (R - R_e)^2 \quad (2.3)$$

Où:

- $R - R_e$ désigne l'allongement de la liaison.
- f est la constante de force harmonique.

Chapitre 2 : Spectroscopie des molécules diatomiques

- $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est la masse réduite

L'énergie de vibration pour un état électronique donné est définie par [49]:

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.4)$$

v est un nombre quantique de vibration pouvant prendre les valeurs 0,1,2 ... et ν_{osc} est la fréquence de vibration:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

On remarque ici que l'énergie de la molécule ne peut prendre que certaines valeurs bien définies. On parle alors de valeurs discrètes. Sur le diagramme représentant l'énergie potentielle (FIG. 2.1), les niveaux d'énergie possibles sont représentés par des lignes horizontales équidistantes.

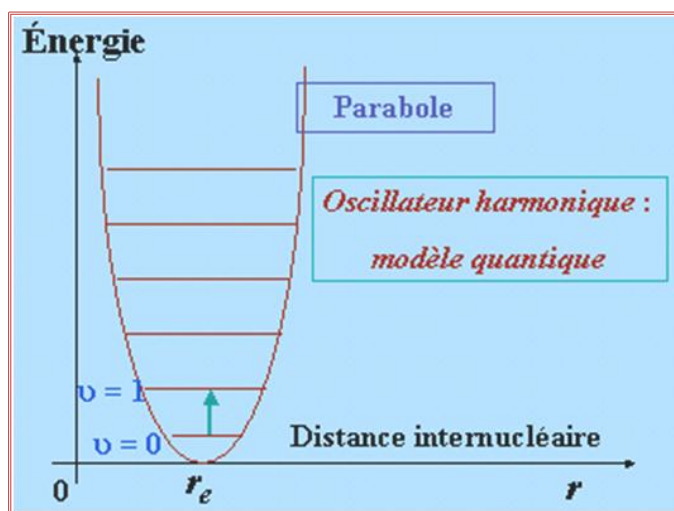


FIG. 2.1 Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique montrant les niveaux d'énergie de vibration.

L'expression qui donne la valeur en cm^{-1} des niveaux d'énergie de vibration est appelée terme spectral noté $G(v)$ [49-51]:

Chapitre 2 : Spectroscopie des molécules diatomiques

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.5)$$

- $\omega_e = \frac{\nu_{osc}}{c}$ est le nombre d'onde de vibration harmonique.
- c est la vitesse de la lumière.
- μ est la masse réduite.
- h la constante de Planck

II.1.2. *Energie de rotation (rotateur rigide)*

Dans le modèle du rotateur rigide l'énergie de rotation d'une molécule diatomique est donnée par: [49]

$$E(J) = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu R_e^2} \quad (2.6)$$

J est le nombre quantique de rotation ($J = 0, 1, 2, \dots$)

R_e est la distance internucléaire à l'équilibre.

Le terme spectral de rotation $F(J)$ s'écrit [49]:

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2} J(J+1) \quad (2.7)$$

On note $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}$ et on l'appelle constante de rotation de la molécule.

L'équation (1.7) devient:

$$F(J) = B_e J(J+1) \quad (2.8)$$

Les niveaux d'énergie du rotateur rigide sont représentés sur la **FIG. 2.2**.

Chapitre 2 : Spectroscopie des molécules diatomiques

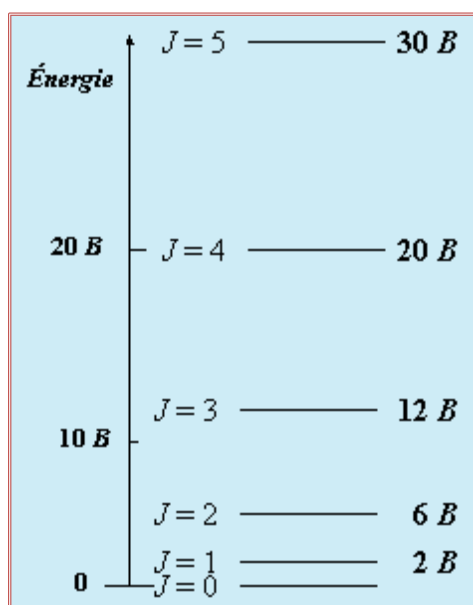


FIG. 2.2 Niveaux d'énergie d'un rotateur rigide.

Finalement l'énergie d'un oscillateur tournant est donnée par la somme des énergies associées à chacun des deux mouvements, soit :

$$E(v, J) = hc[G(v) + F(J)] = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1) \right] \quad (2.9)$$

Le terme spectral correspondant au rotateur vibrant sera :

$$G(v) + F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1) \quad (2.10)$$

II.2. Potentiel anharmonique

Les modèles de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide sont trop simples pour représenter la réalité. Un potentiel électronique réel présente une limite de dissociation pour les grandes distances interatomiques, ce qui implique un resserrement des niveaux quand on monte en énergie. L'énergie potentielle réelle est donc représentée par une courbe qui n'est pas une parabole. La branche droite doit tendre asymptotiquement vers une valeur finie. La

Chapitre 2 : Spectroscopie des molécules diatomiques

branche gauche suit à peu près la forme parabolique, quoique croissant plus vite. Cette courbe de potentiel est caractéristique d'un oscillateur anharmonique (**FIG. 2.3**).

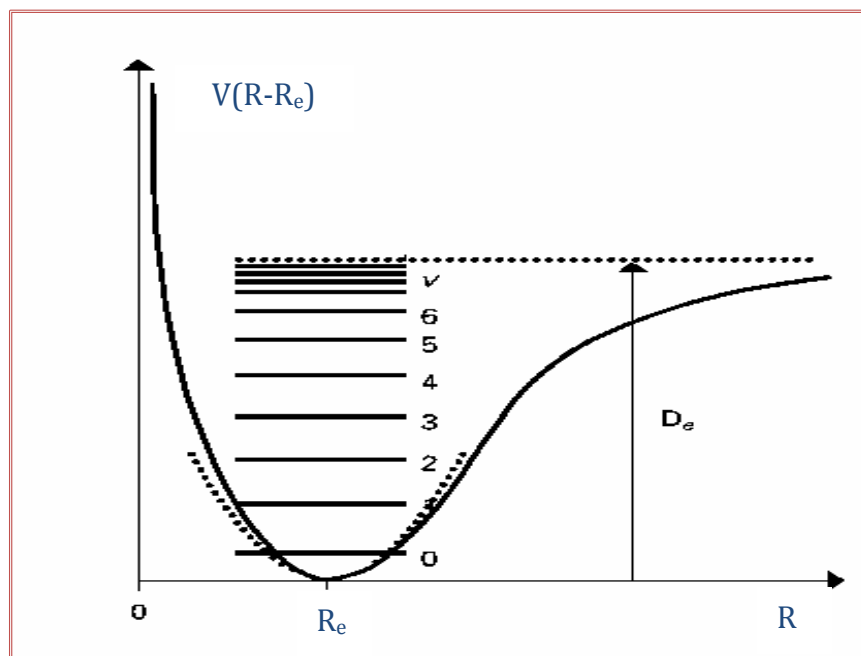


FIG. 2.3 Courbe de potentiel de l'oscillateur anharmonique.

II.2.1. Energie de vibration (oscillateur anharmonique)

On peut décrire l'anharmonicité du potentiel simplement en introduisant dans la formule (2.3) des termes d'ordre supérieur [49]:

$$V = \frac{1}{2}f_2(R - R_e)^2 + \frac{1}{3!}f_3(R - R_e)^3 + \frac{1}{4!}f_4(R - R_e)^4 + \dots \quad (2.11)$$

La nouvelle valeur du potentiel, portée dans l'équation de Schrödinger, donne les niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique. Ces niveaux sont donnés par un développement en série de la forme [49]:

$$E(v) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.12)$$

Chapitre 2 : Spectroscopie des molécules diatomiques

Où :

- ω_e est le nombre d'onde de vibration harmonique.
- La quantité $\omega_e x_e$ est appelée constante d'anharmonicité et le terme qui la contient est nommé correction d'anharmonicité.
- x_e est une constante sans dimension beaucoup plus petite que l'unité. Les termes suivants, en puissance croissante de $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ et qui font intervenir des constantes analogues y_e, z_e, \dots de plus en plus petites, deviennent rapidement négligeables. En pratique, les deux premiers termes suffisent à représenter les résultats expérimentaux avec une précision acceptable.

Le terme spectral $G(v)$ est donné par [49]:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.13)$$

II.2.2. Energie de rotation (rotateur non rigide)

La molécule n'est pas réellement un rotateur rigide. La rotation et la vibration ne sont pas complètement indépendantes. Quand la rotation est fortement excitée, les noyaux ont tendance à s'écarter, provoquant une diminution de l'énergie $G(J)$ par rapport à l'approximation du rotateur rigide.

L'expression qui donne la valeur en cm^{-1} des niveaux d'énergie de rotation est appelée terme spectral noté $F(J)$ [49]:

$$F(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 \quad (2.14)$$

Chapitre 2 : Spectroscopie des molécules diatomiques

B_v est la constante rotationnelle, qui dépend de l'excitation vibrationnelle. Plus la vibration augmente plus la distance moyenne entre les noyaux croît pour un potentiel anharmonique.

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.15)$$

où

- B_e est la constante de rotation dans l'approximation du rotateur rigide.
- α_e et γ : sont les constantes d'interaction entre la vibration et la rotation.
- $D_v J^2(J + 1)^2$ représente la correction de distorsion centrifuge.
- D_v est la **constante de distorsion centrifuge**.

Quantitativement, l'énergie d'un niveau en régime anharmonique caractérisé par les nombres quantiques v et J sera donnée par :

$$E(v, J) = hc[G(v) + F(J)] \quad (2.16)$$

Le terme spectral correspondant au rotateur vibrant sera :

$$G(v) + F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + B_e J(J + 1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 \dots \quad (2.17)$$

Le programme NUMEROV [52] permet de calculer les constantes spectroscopiques à partir de l'énergie des niveaux vibrationnels. On peut ainsi déterminer les valeurs de ω_e , $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$, ainsi que α_e et γ . La distance d'équilibre et donc B_e sont données par la position du minimum du puits de potentiel.

Chapitre 3: Prédissociation dans les molécules diatomiques

La prédissociation moléculaire correspond au couplage entre des états discrets d'un état électronique lié d'une molécule, avec le continuum d'un état dissociatif. La figure 1 illustre un cas typique de prédissociation moléculaire. Si l'état 'E' et l'état 'D' sont couplés entre eux, alors l'état 'E' est prédissocié.

Du point de vue théorique, le couplage entre des états discrets et un ou plusieurs continus est bien connu [53]. Soit $|\Psi_e\rangle$ la fonction d'onde électronique de l'état 'E' prédissocié. On s'intéresse à un niveau de vibration ν et de rotation J bien précis de cet état que l'on note $|\Psi_e, \nu, J\rangle$. Soit $|\Psi_d, \nu', J'\rangle = |\Psi_d, J'\rangle$ la fonction d'onde d'un état du continuum de l'état répulsif 'D' (ν' est ici un indice continu).

L'inverse de la durée de vie de prédissociation noté $k_s(\nu, J)$ [51] s'écrit:

$$k_s(\nu, J) = \frac{4\pi^2}{h} |\langle \Psi_d, J'(R) | M_S(R) | \Psi_e, \nu, J(R) \rangle|^2$$

Avec M_S le couplage entre les états 'E' et 'D'. Dans le cas de prédissociation par couplage spin-orbite, M_S correspondra au couplage spin-orbite entre les états 'E' et 'D'.

La durée de vie prédissociation d'un état discret de 'E' sera alors donnée par la règle d'or de Fermi [54].

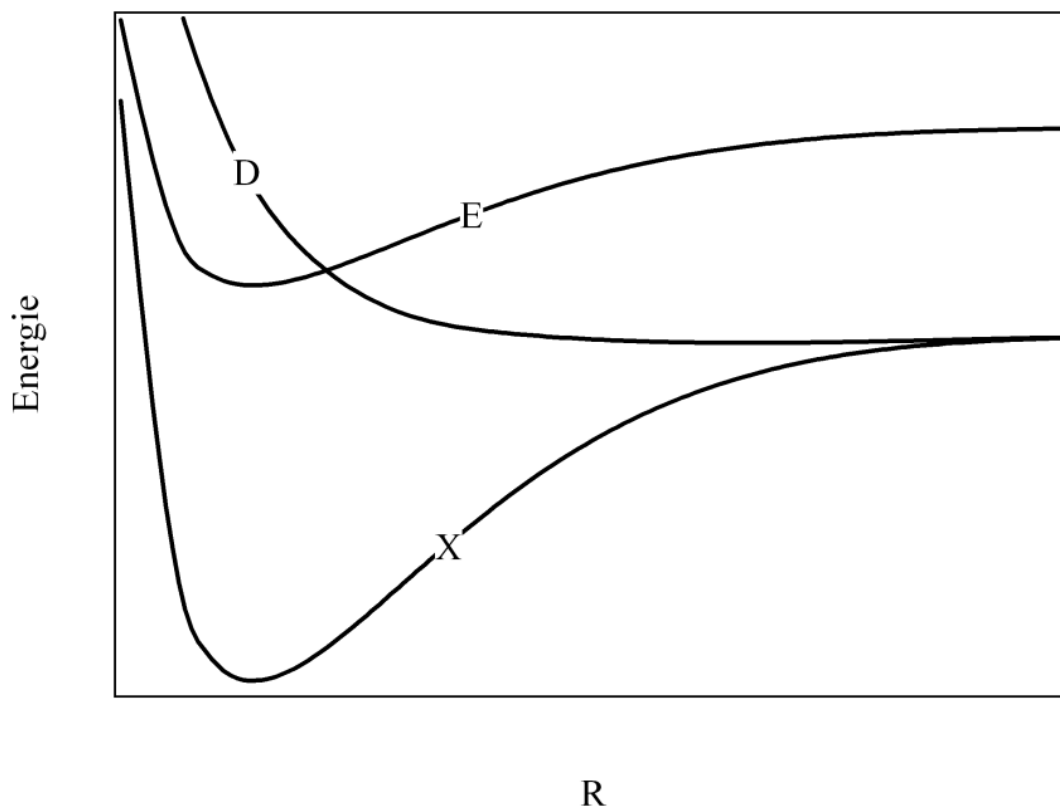


FIG. 3.1: Notre cas typique de prédissociation moléculaire.

Le programme BCONT, développé par R.J. Leroy [55], permet de calculer la durée de vie de prédissociation entre un état discret d'un état électronique lié avec le continuum d'un ou plusieurs états électroniques dissociatifs. Numériquement, le programme BCONT est très semblable à NUMEROV. En effet, la résolution de l'équation de Schrödinger radiale s'effectue en utilisant la méthode de Cooley [56]. Plusieurs types de représentations analytiques peuvent être choisies afin d'extrapoler les points ab initio, et on peut également choisir d'effectuer des splines cubiques. Cette dernière méthode a été choisie pour l'extrapolation de nos points ab initio et de nos couplages spin-orbite dans les travaux présentés dans la suite de ce manuscrit.

Références bibliographiques Partie I

- [1] MOLPRO est une série de programmes écrits par H-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Loyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R. Pitze, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, A.J. Stone, and T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs(2010). Plus de détails //www.molpro.net
- [2] G. Karlström, R. Lindh, P.-O. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrody, L. Seijo, Computational Material Science. **28**, 222 (2003).
- [3] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [4] E. Schrödinger, Ann. Phys. **79**, 361 (1926)
- [5] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927)
- [6] D. R. Hartree, Z; Physik. **61**, 126 (1928)
- [7] W. Pauli, Rev. Mod. Phys. **13**, 203 (1951)
- [8] V. Fock, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1930)
- [9] R. D. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 328 (1928)
- [10] C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69, (1951)

Références bibliographiques Partie I

- [11] P.J. KNOWLES and H.J. WERNER, *J. Chem. Phys.* **73**, 2342 (1980)
- [12] P.J. KNOWLES and H.J. WERNER, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985)
- [13] P.J. KNOWLES and H.J. WERNER, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988)
- [14] K. Anderson and B. O. Roos *Int. J. Quantum Chem.*, vol. **591**, no. 4, (1993)
- [15] H-J. Werner, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II*, Ed. K.P. Lawley, John Wiley and Sons Ltd. (1987)
- [16] P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **25**, 197 (1977)
- [17] P. E. M. Siegbahn, *Proc.5th semin. On Computational Methods in quantum Chemistry*, Eds T. H. van Duinen et W. C. Newpoort, MPI Garching, München, Allemagne (1981)
- [18] W. Meyer, *Methods of Electronics Structure Theory*, Ed. H. F. Schaefer III, Plenum, New-york (1977)
- [19] H-J. Werner, E.-A. Reinsch, *J.Chem. Phys.* **76**, 3144(1982)
- [20] E.R. Davidson and D. W. Silver, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 403 (1977)
- [21] T.Helgaker, P. jorgensen,J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, Ed. wiley, Chicheser (2000)
- [22] J. Čížek, *J. Chem. Phy.*, 45, 4256 (1966)
- [23] J. Čížek, *J. Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969)
- [24] R. J. Barlett, G. D. Purvis, *Int. J. Quantum. Chem.* vol. **14**, no.27, 561 (1968)
- [25] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum. Chem.* **14**, 545 (1978)
- [26] J. Čížek, J. Paldus, *Int. J. Quantum. Chem.* **5**, 359 (1971)
- [27] L. Brillouin, *Actualités scientifiques et industrielles*, **71** (1933)
- [28] L. Brillouin, in *Actualités scientifiques et industrielles*, **159** (1934)

Références bibliographiques Partie I

- [29] K. Anderson and B. O. Roos *Int. J. Quantum Chem.* vol. **591**, no. 4, (1993)
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* **136**, 864 (1964)
- [31] W.Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A.* **140**, 1133 (1965)
- [32] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.* **38**, 3098 (1988)
- [33] J.D. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **33**, 8800 (1986)
- [34] J.D. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **45**, 13244 (1992)
- [35] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37**, 785 (1988)
- [36] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)
- [37] W. Koch, M.C. Holthausen, in *A Chemist's guide to Density Functional Theory*, Oxford University Press, New-York, (1989)
- [38] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930)
- [39] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **38**, 1109 (1931)
- [40] S.F. Boys, *Proc. Soc.* **200**, 542 (1950)
- [41] F. Pauzat, H. Gritli, Y. Ellinger and R. Subra, *J. Phys. Chem.* **88**, 4581 (1984)
- [42] TH. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971)
- [43] TH. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [44] D.E. Woon et T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [45] Grotendorst, J.; "Effective core potentials by M. Dolg in *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*"; John von Neumann Institute for Computing; NIC series; (2000)
- [46] G. Jansen and B. A. Hess, *Phys. Rev. A.* **39**, 6016, (1989)
- [47] R. Samzow, B. A. Hess and G. Jansen, *J. Chem. Phys.* **96**, 1227, (1992)

Références bibliographiques Partie I

- [48] M. Douglas and N. M. Kroll, Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974)
- [49] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure vol. 1*, VNR New York (1950)
- [50] H. Lefebvre-Brion and R.W. Field, '*The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*', Elsevier, (2004)
- [51] D. Papousek et M.R. Aliev, "Molecular Vibrational-Rotational Spectra", Eds. Elsevier (1982)
- [52] Le programme NUMEROV a été écrit par J. Senekowitsch *et al.*, Johan Wolfgang Goethe- Universität, Frankfurt
- [53] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloe, "Mécanique quantique – tome 2", Hermann, Paris (1973)
- [54] E. Fermi, *Nuclear Physics*, University of Chicago Press (1950)
- [55] R. J. Le Roy and G. T. Kraemer, BCONT 2.2. Computer Program for Calculating Absorption Coefficients, Emission Intensities or (Gold Rule) Predissociation Rates, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-650R2 (2004). The source code and manual for this program may be obtained from "Computer Programs" link at <http://leroy.uwaterloo.ca>.
- [56] J.W. Cooley, *Math. Comput.* **15**, 363 (1961)

Application :

*Structure électronique de
Mg O: Spectroscopie,
prédissociation et la
production des atomes froids
Mg et O.*

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

I. Introduction

A l'échelle cosmique, le magnésium est le métal le plus abondant. C'est l'un des principaux constituants des chondrites [1] et un flux important d'atomes de magnésium pénètre dans l'atmosphère terrestre grâce à l'ablation des météores [2]. Le cation Mg^+ est 30 fois plus abondant que le neutre Mg dans l'atmosphère de la terre [3]. Mg^+ joue un rôle important dans la chimie atmosphérique (les réactions ion-molécule) [4,5]. La réaction du transfert de charge du magnésium avec l'oxygène moléculaire provoque la transformation du magnésium neutre en magnésium chargé [6].

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'oxyde de magnésium qui est d'une grande importance dans la chimie atmosphérique et planétaire. Dreyer et al [7] ont souligné l'importance de MgO dans les processus de combustion. Par conséquent, MgO a fait l'objet de plusieurs études expérimentales. Beaucoup d'entre elles ont déterminé le spectre de MgO en utilisant plusieurs techniques, tel que, la spectroscopie optique, la LMR (laser-magnetic-resonance), la fluorescence induite par laser (LIF) et l'ionisation biphotonique à résonance exaltée bicolore. [8-19]

Sur le plan théorique, les calculs ab-initio de grande précision sur les états électroniques singlets et triplets de la molécule MgO ont permis de déterminer les fréquences de vibration, les constantes de rotation et les énergies d'excitation dans le domaine d'énergie 0-50 000 cm^{-1} [11,20-27]. De plus ces études ont mis en évidence que MgO dans son état fondamental $X^1\Sigma^+$ est un système à couches ouvertes à cause de la forme ionique dominante Mg^+O^- . Les états excités sont de deux types: les plus bas sont des états pure valence et ceux situés au dessous du potentiel d'ionisation sont dite des états mélangés valence-Rydberg. Thümmel et al. [22] ont mis en évidence l'importance des interactions ioniques-covalentes qui donnent lieu à de nombreux croisement-évités non seulement dans la région où ces états se croisent, mais également dans la région asymptotique favorisant le mélange de leurs fonctions d'onde grâce à des couplages vibroniques et non-adiabatiques. Les couplages spin-orbite et les moments de transition entre les états électroniques les plus bas de MgO ont également été déduite à différents niveaux de la théorie [28-32].

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

Comme prévu expérimentalement, les fonctions d'onde électroniques des états électroniques supérieurs de MgO présentent un caractère diffus, qu'on doit prendre en compte dans nos calculs, ce qui complique les calculs électroniques de MgO.

Nous avons utilisé les méthodes de calcul ab-initio pour déterminer les courbes d'énergie potentielle de MgO dans son état fondamental et ses états excités et leurs couplages spin-orbite. Ces courbes ont ensuite été utilisées pour étudier la structure et la spectroscopie de cette molécule. Ces valeurs sont comparées avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Par la suite, nos courbes d'énergie potentielle, les moments de transition et les couplages spin-orbite sont utilisés pour déduire la durée de vie radiative des niveaux rovibrationnels des états MgO ($A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$) et la durée de vie de prédissociation induit par couplage spin-orbite des hauts niveaux de vibration de l'état MgO ($A^1\Pi$, v) corrélé à $Mg(^1S_g)+O(^3P_g)$. Enfin, nous avons discuté la possibilité de production des molécules froides MgO et des atomes froids Mg et O par la photodissociation de MgO.

II. Méthodes de calculs

Tous les calculs de la structure électronique ont été faits avec le programme MOLPRO [33], dans le groupe de symétrie C_{2v} où les représentations B_1 et B_2 ont été décrites de façon équivalentes. Nos calculs ont été réalisés au niveau CASSCF (active space self-consistent field) [34], suivis par des calculs MRCI (multi-reference configuration interaction) [35,36]. Les orbitales de base pour décrire chaque atome sont réparties comme suit:

- Pour l'atome de magnesium: spdfgh cc-pV5Z (24s,18p,8d,6f,4g,2h) → [11s,10p,8d,6f,4g,2h]
- Pour l'atome d'oxygène: spdfgh cc-pV5Z (18s,12p,7d,5f,3g,1h) → [10s,9p,7d,5f,3g,1h]. [37,38]

Cette base contient 186 fonctions gaussiennes contractées [37,38].

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

Pour le calcul CASSCF, l'étude est faite avec deux espaces actifs. Le premier contient les huit orbitales moléculaires obtenues à partir des orbitales atomiques 2s et 2p de l'atome d'oxygène et 3s, 3p de l'atome de magnésium. Ce qui conduit à placer 8 électrons dans 8 orbitales. Le deuxième choix de l'espace actif contient en plus les orbitales moléculaires virtuelles 9σ , 10σ et 4π . Il y a donc 8 électrons dans 11 orbitales (voir FIG. 1).

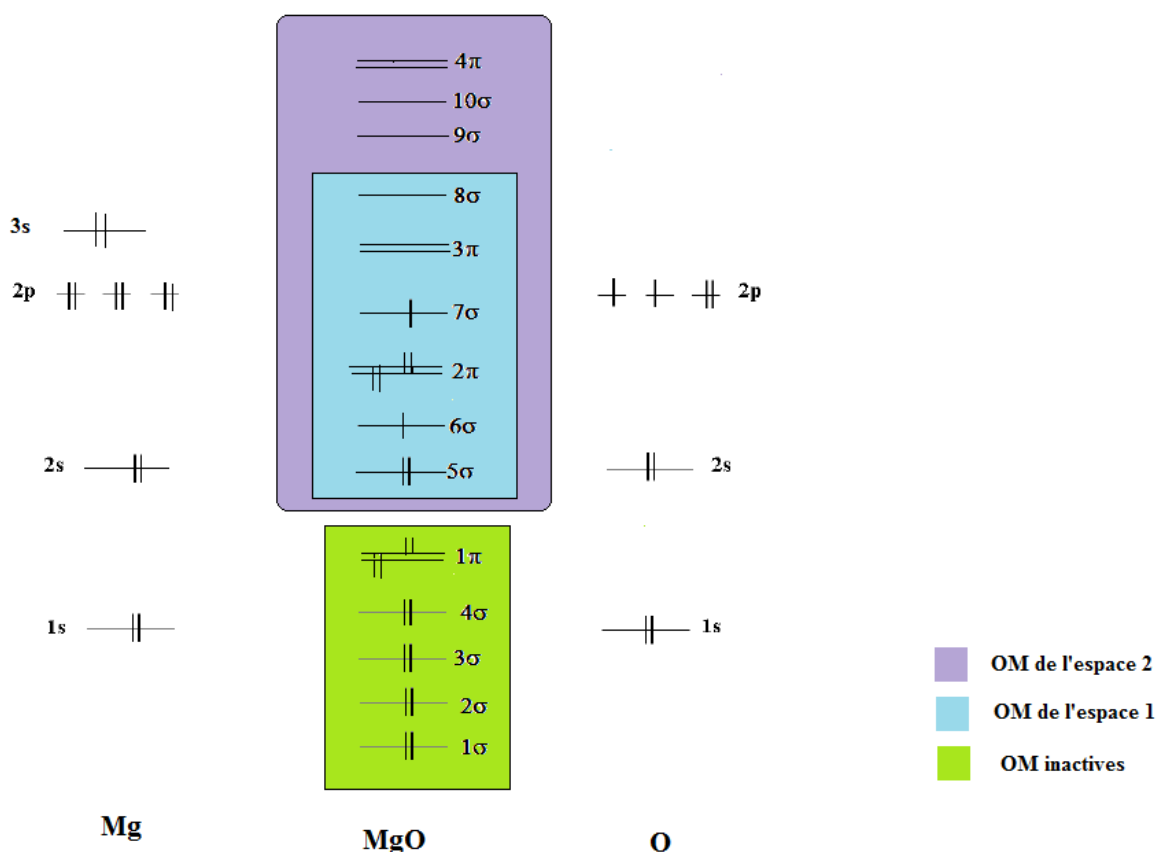


FIG. 1 : Diagramme des orbitales moléculaires de MgO.

Pour les états de basse énergie, les deux espaces actifs donnent des résultats similaires, mais pour décrire les états électroniques supérieurs il est indispensable d'utiliser l'espace actif (2) à cause de leur caractère diffus (Valence-Rydberg). Au niveau MRCI, toutes les configurations obtenues au niveau CASSCF ont été prises comme référence. Pour une meilleure précision, les énergies que nous reportons sont obtenues au niveau MRCI et incluant la correction de Davidson (MRCI+Q) [39]. Les intégrales spin-orbite entre les états électroniques les plus bas de MgO ont été calculées en coordonnées cartésiennes au niveau CASSCF.

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

Nous avons résolu par la suite le problème du mouvement nucléaire en utilisant la méthode de Cooley [40]. Nous avons utilisé la théorie des perturbations standard et les dérivées à la distance d'équilibre pour déduire les constantes spectroscopiques. Finalement, les courbes d'énergie potentielle, le couplage spin-orbite et le moment dipolaire de transition ont été incorporés dans les programmes de Le Roy (LEVEL et BCONT) [41,42], nous permettant de calculer les durées de vie radiatives pour les niveaux vibrationnel et les durées de vie de prédissociation de $\text{MgO}(A^1\Pi)$ et la durée de vie radiative de $\text{MgO}(B^1\Sigma^+)$. La précision de nos calculs de structure électronique et pour l'évaluation des couplages spin-orbite été discutée dans les références [43-47].

III. Résultats

A. Courbes d'énergie potentielle de MgO

La Figure 2 présente l'évolution des courbes d'énergie potentielle de MgO calculées au niveau MRCI+Q/cc-pV5Z dans l'espace actif 2 le long de la distance internucléaire dans le domaine d'énergie de 0 à 6.5 eV. La référence d'énergie de ces courbes est l'énergie minimale de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de MgO. Nous avons calculé les états électroniques dont la multiplicité du spin est singlet, triplet et quintuplet. Ces états électroniques convergent vers les cinq limites de dissociation les plus basses: $\text{Mg}(^1S_g)+\text{O}(^3P_g)$, $\text{Mg}(^1S_g)+\text{O}(^1D_g)$, $\text{Mg}(^3P_u)+\text{O}(^3P_g)$, $\text{Mg}(^1S_g)+\text{O}(^1S_g)$ and $\text{Mg}(^1P_u)+\text{O}(^3P_g)$. Nous avons localisé la première asymptote $\{\text{Mg}(^1S_g)+\text{O}(^3P_g)\}$ en utilisant le cycle thermochimique approprié: d'abord, un calcul RCCSD(T) sur les atomes Mg et O en tenant compte des effets des erreurs de superposition de base pour en déduire l'énergie de dissociation (D_e) de $\text{MgO}(a^3\Pi)$. Ensuite, on positionne l'énergie de cette asymptote (E_a) par rapport à $\text{MgO}(X^1\Sigma^+)$ comme suit $E_a = D_e + T$, où T est l'énergie d'excitation adiabatique de l'état $a^3\Pi$ (tableau 1). L'erreur relative sur la position énergétique de cette asymptote est estimée à ~ 0.1 eV (pour plus de détails.cf.Ref. [48]). Les limites de dissociation supérieures sont placées en utilisant les énergies d'excitation de Mg et O connues expérimentalement [49].

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

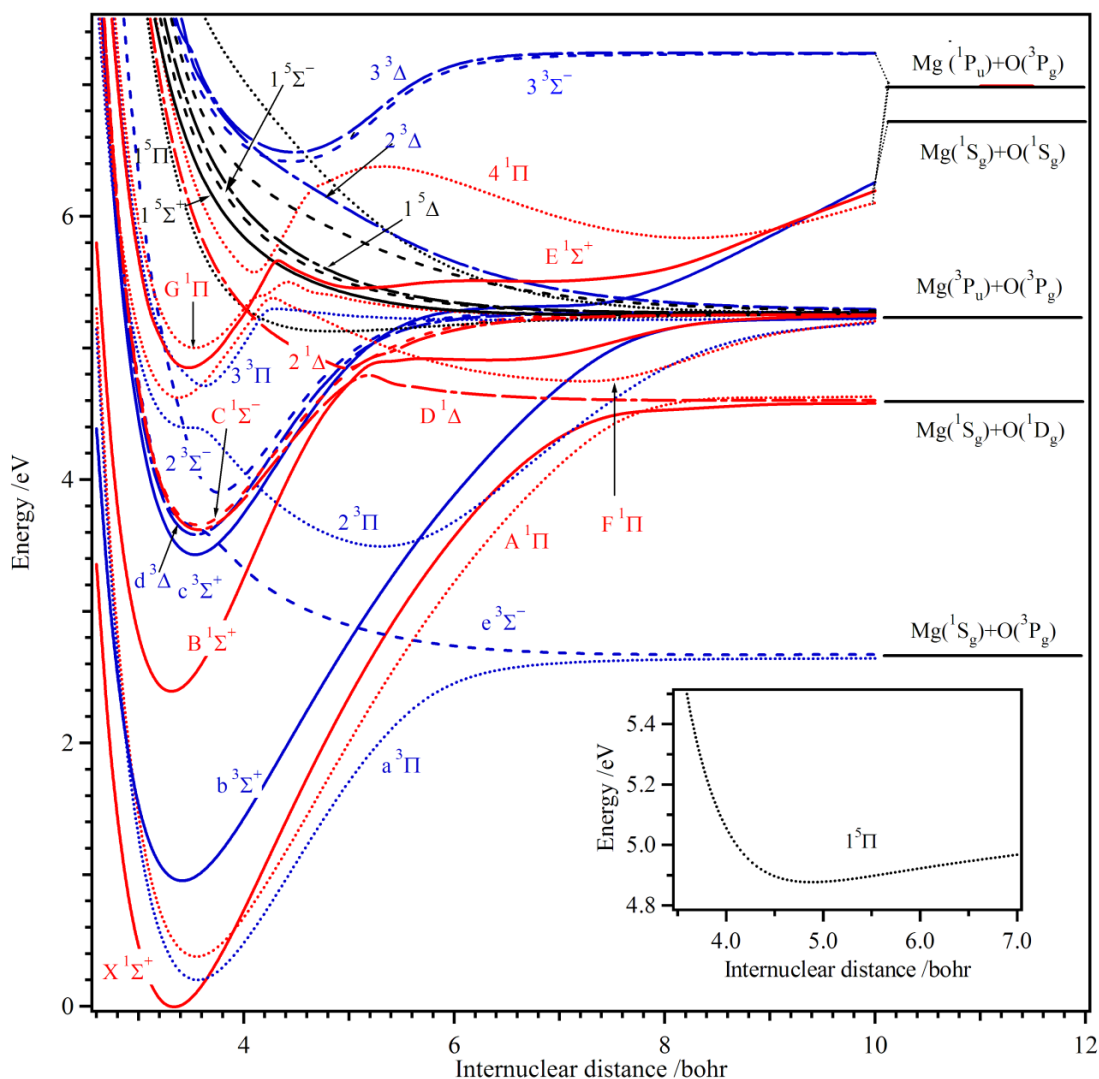


FIG. 2 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques de MgO calculées au niveau MRCI+Q/cc-pCV5Z. La référence énergétique correspond au minimum de l'état MgO ($X^1\Sigma^+$). Les singlets sont en rouge, les triplets sont en bleu et les quintets sont en noir.

Dans le tableau 1, on donne les énergies d'excitation et les distances d'équilibre des états électroniques de MgO. Pour les états les plus bas en énergie, les valeurs de T sont sensiblement égales aux valeurs expérimentales, avec une erreur ne dépassant pas 0.04 eV. L'incertitude sur les distances d'équilibre calculées est d'environ 0.06 Å.

On remarque d'après cette figure que l'état fondamental de la molécule MgO est $X^1\Sigma^+$ suivi des états $a^3\Pi$ et l'état $A^1\Pi$ à ~ 0.3 eV au dessus. Les états $b^3\Sigma^+$ and $B^1\Sigma^+$ sont situés,

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

respectivement, à ~ 1 eV et 2.5 eV. Les états électroniques $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ et $A^1\Pi$ se croisent dans la gamme d'énergie entre $1640-3510$ cm^{-1} (0.2-0.43 eV), ce qui implique la présence d'interactions de type rotationnel et spin-orbite. La grande densité des états électroniques situés au dessus de 3.5 eV favorise la présence d'interactions entre eux tels que, les interactions spin-orbite, les interactions vibroniques et les interactions rotationnelles. De plus, nous avons identifié de nouveaux états électroniques liés. En effet, la **Figure 2** montre la courbe d'énergie potentielle de l'état $1^5\Pi$ ayant un puits peu profond 0.2 eV pour la distance 5 bohr. Cet état corrèle à la troisième limite de dissociation ($\text{Mg}(^3P_u) + \text{O}(^3P_g)$). Les états électroniques liés de haut spin sont situés en dehors de la région de Franck-Condon accessible à partir de l'état fondamental de MgO. Ces états sont importants pour l'étude dynamique de tels systèmes moléculaires comme on l'a récemment montré pour N_2 [50]. Les états électroniques restants se trouvant près de cette limite de dissociation sont de nature répulsive (Figure 1).

Enfin, nous proposons une nouvelle réaffectation pour le signal mesuré par Bellert et al. [16] à la $d^3\Delta - a^3\Pi$ plutôt que $2^3\Pi \leftarrow a^3\Pi$. En effet, nous avons localisé l'état $a^3\Delta$ à ces gammes d'énergie qui peut être peuplé par absorption de l'état $a^3\Pi$. Les raisons de cette réattribution sont les suivantes: (i) Notre écart énergétique calculé pour $d^3\Delta - a^3\Pi$ (i.e. 3.24 eV) coïncide avec le domaine d'énergie étudié par ces auteurs. (ii) La transition $^3\Delta - ^3\Pi$ est optiquement permise. (iii) Les facteurs de Franck-Condon sont favorables pour l'absorption de l'état $a^3\Pi$ vers cet état $^3\Delta$. Pour la molécule isovalente BeS, de telles transitions ont été mesurées et clairement identifiées à une transition de type $^3\Delta - ^3\Pi$ [51.52].

En résumé, les courbes d'énergie potentielle des états électroniques de MgO calculées dans ce travail sont qualitatives en accord avec celles déjà étudiés par Thümmel et coll [22]. Le plus intéressant, c'est la différence du comportement pour certains états électroniques excités en utilisant l'espace actif 1 ou l'espace actif 2 et avec les travaux théoriques précédents. Ces différences se produisent particulièrement à de grandes distances de MgO. Dans ce travail, nous avons utilisé l'espace actif 2 (le plus grand) afin d'assurer la meilleure description du caractère Valence-Rydberg des fonctions d'onde électronique. Pour certains états électroniques, la forme de leurs potentiels est plus complexe de celles déjà connues.

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

Tableau 1: Constantes spectroscopiques des états électroniques de $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}$ calculées dans ce travail. T est l'énergie d'excitation calculée comme la différence entre l'énergie du minimum de l'état fondamental et le minimum de l'état excité considéré.

État		$R_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	B_e / cm^{-1}	$\alpha_e / \text{cm}^{-1}$	T / cm^{-1}
$X^1\Sigma^+$	Calc. Ce travail a)	1.766	769.0	4.45	0.56314	0.00513	0
	Calc. Ce travail b)	1.754	799.3	9.64	0.571	0.006	0
	Calc c)	1.7482	785.2		0.5748		0
	Calc. d)	1.787	806		0.553		0
	Calc. e)	1.760	875.9		0.5671		0
	Calc. f)	1.771	760				0
	Exp. g)	1.749	785.06	5.18	0.5743	0.0050	0
	Exp. h)		785.2183	5.1327	0.574841	0.0053223	0
	Exp. i)		785.06	5.18			
	Exp. j)		785.14	5.07			
	Exp k)		785.262621(89)	5.12379(45)	0.57482854(42)	0.00532718(18)	0
$a^3\Pi$	Calc. Ce travail a)	1.885	644.8	5.3	0.49406	0.00424	1645.4
	Calc. f)	1.888	645				1766

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

	Calc. d)	1.908	615		0.482		1929
	Calc. e)	1.860	715.5		0.5090		2177
	Exp. g)	1.870	650				2400
	Exp. l)		649.1 ± 0.6	4.0 ± 0.2	0.496 ± 0.002	0.005 ± 0.001	2492.5
	Exp. j)		648(5)	3.9(9)	0.5022(13)	0.0042((8)	2623(7)
	Exp. m)		648.3	3.9	0.50328	0.0051	
	Exp. n)	1.868 7(1)	650.2 (0.2)	4.2 (1)	0.502 71(1)	0.005 34(6)	2620.6(4)
	Exp. k)		650.18028(77)	4.2	0.502681(11)	0.004670(23)	2618.9453(30)
A ¹ Π	Calc. Ce travail a)	1.879	654.3	4.03	0.49751	0.00462	3078.5
	Calc. c)	1.8643	664.5		0.5054		3558.6
	Calc. d)	1.889	677		0.491		2666
	Calc. e)	1.856	733.8		0.5097		3307
	Calc. f)	1.884	654				2621
	Exp. g)	1.864	664.4	3.191	0.5056	0.0046	3563.3
	Exp. i)						3563.3
	Exp. j)						3561.9

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

	Exp. o)	1.864325(59)	664.3929(49)	3.9293(26)	0.5054366(32)	0.0046590(30)	3563.8377(74)
	Exp. n)	1.863 6(1)	664.3(2)	3.8(1)	0.505 46(4)	0.004 69(3)	3560.1(4)
	Exp. h)		664.4765	3.9264	0.505444	0.004661	3563
	Exp. k)		664.4360(11)	3.92853(62)	0.50544923(94)	0.00466439(74)	3558.50124(86)
$b^3\Sigma^+$	Calc. Ce travail a)	1.807	673.7	4.37	0.53782	0.00533	7726.6
	Calc. d)	1.863	616		0.505		8414
	Calc. e)	1.791	715.7		0.5473		8272
$B^1\Sigma^+$	Calc. Ce travail a)	1.753	808.2	3.79	0.57149	0.00481	19332.7
	Calc. d)	1.767	846		0.562		20212
	Calc. e)	1.736	853.7		0.5841		20804
	Exp. g)	1.737	824.08	4.76	0.5822	0.0045	19984.0
	Exp i)						19984.0
	Exp j)						19982.6
	Exp. h)		824.0	4.7	0.5822	0.0045	19984
$c^3\Sigma^+$	Calc. Ce travail a)	1.880	642.4	4.60	0.49683	0.00495	27703.0
	Calc. d)	1.889	675		0.516		28214

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

	Calc. e)	1.870	666.8		0.5037		27654
	Exp. g)						28300
$2^3\Pi$	Calc. Ce travail a)	2.799	283.4	1.61	0.22415	0.00224	28218.4
	Calc. d)	Répulsif					
	Exp. l)				0.502		
$d^3\Delta$	Calc. Ce travail a)	1.875	653.5	4.34	0.49927	0.00478	28930.5
	Calc. d)	1.90	614		0.464		29509
	Calc. e)	1.879	649.3		0.4976		28731
	Exp. g)	1.87	650		0.50		29300
	Exp. p)	1.8710(1)	655.2(2)	4.9(1)	0.50697(6)	0.00534(6)	29466.2(4)
$D^1\Delta$	Calc. Ce travail a)	1.886	625.1	4.27	0.49356	0.00546	29228.2
	Calc. d)	1.929	667		0.471		29599
	Calc. e)	1.905	573.2		0.4866		29339
	Exp. g)	1.8718	632.5	5.3	0.5014	0.0048	29851.6
	Exp. p)	1.860 6(1)	631.6(2)	5.2(1)	0.501 44(4)	0.005 45(4)	29835.5(4)
$C^1\Sigma^-$	Calc. Ce travail a)	1.886	626.9	4.19	0.49343	0.00539	29516.1

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

	Calc. d)		1.929	643		0.472		30029
	Calc. e)		1.903	566.8		0.4849		29634
	Exp. g)		1.873	632.4	5.2	0.5008	0.0048	30080.6
$e^3\Sigma^-$	Calc. Ce travail a)		Répulsif					30076
	Calc. d)		Répulsif					29500
	Exp. g)		Répulsif					31250
$2^3\Sigma^-$	Calc. Ce travail a)		1.991	798.4	28.95	0.44305	0.00682	31520.3
	Calc. d)							31550
$F^1\Pi$	Calc. Ce travail a)	Le	1.786	699.2	5.12	0.55026	0.00558	37322.6
	Exp. g)	puits	1.772	696		0.5590		37922
	Exp. q)	interne	1.766 ± 0.003	705 ± 2	4.5 ± 0.2	0.563 ± 0.002	0.0055 ± 0.0005	37919 ± 2
	Exp. r)		1.77	711	6.9	0.562	0.0063	
	Calc. Ce travail a)	Le puits externe	3.836	162.1	4.86	0.11935	0.00506	
$3^3\Pi$	Calc. Ce travail a)		1.921	880.5	59.25	0.47605	0.00098	38050.9

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

	Exp. l)							39967
$E^1\Sigma^+$	Calc. Ce travail a)	Le puits interne	1.837	698.1	10.95	0.52010	0.00867	39113.1
	Calc. d)		1.862	830		0.506		38954
	Exp. g)		1.829	705		0.524		37722
	Exp. s)		1.83	714.2 ± 1.0	4.18 ± 0.12	0.526	0.004	37719 ± 2
	Calc. Ce travail a)	Le puits externe	2.815	196.4	13.30	0.22163	0.03942	
$2^1\Delta$	Calc. Ce travail a)		2.650	601.3	85.71	0.25015	0.00509	39173.6
$G^1\Pi$	Calc. Ce travail a)	Le puits interne	1.869	621.369	2.59	0.50286	0.00680	40364.1
	Exp. g)	1.834			0.522		40259.8	
	Calc. Ce travail a)	Le puits externe	3.990	31.0	2.33	0.11030	0.00768	

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

$1^5\Pi$	Calc. Ce travail a)	2.577	141.2	5.42	0.26443	0.01057	41390.0
$4^1\Pi$	Calc. Ce travail a)	2.172	891.8	1.31	0.37244	0.00799	44987.9
$2^1\Sigma^-$	Calc. Ce travail a)	Répulsif					
$3^3\Sigma^-$	Calc. Ce travail a)	2.356	337.5	2.03	0.316	0.0012	51748
$3^3\Delta$	Calc. Ce travail a)	2.367	340.8	1.85	0.313	0.0011	52321

- a. Constantes spectroscopiques déduites depuis nos courbes d'énergie potentielle calculées au niveau CASSCF/MRCI+Q/cc-pV5Z.
- b. Constantes spectroscopiques déduites depuis nos courbes d'énergie potentielle calculées au niveau CCSD (T)/cc-pV5Z.
- c. Calc. Ref. [11].
- d. Calc. Ref. [22].
- e. Calc. Refs. [24-26].
- f. Calc. Ref. [27].
- g. Exp. Ref. [8].
- h. Exp. Ref. [18].
- i. Exp. Ref. [61].
- j. Exp. Ref. [55].
- k. Exp. Ref. [15].
- l. Exp. Ref. [16].
- m. Exp. Ref. [54].
- n. Exp. Ref. [10].
- o. Exp. Ref. [19].
- p. Exp. Ref. [9].
- q. Exp. Ref. [13].
- r. Exp. Ref. [53].
- s. Exp. Ref. [14].

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

Nous illustrons ces caractéristiques dans deux cas:

- Nous montrons dans la **Figure 2** la courbe de potentielle de l'état $E^1\Sigma^+$ où seulement la petite partie à l'intérieure du rectangle est déjà caractérisée par les travaux de Wang et al. [14,53]. Cette figure prouve que ce potentiel présente un double puits de potentiel et une évolution coulombienne en $1/R$ pour la distance internucléaire $R > 8$ bohr, ce qui n'est pas encore caractérisé. En particulier, la forme de cet état électronique est loin du conventionnel (potentiel de Morse) 0 à cause de l'anticroissemet avec l'état Σ^+ plus bas et ceci peut induire des comportements spectroscopiques et dynamiques complexes pour la molécule MgO électroniquement excitée près de l'état E.

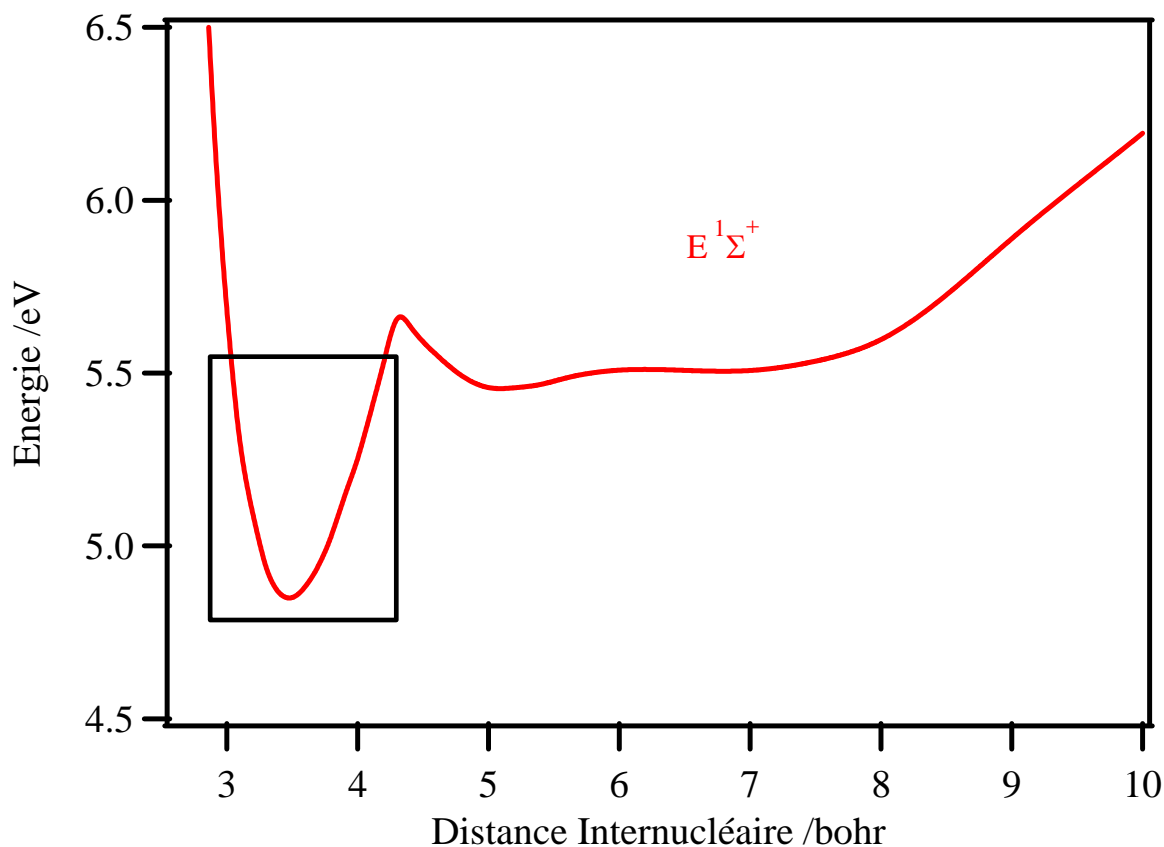


FIG. 3 : Courbe d'énergie potentielle de l'état électronique $E^1\Sigma^+$ de MgO calculées au niveau MRCI+Q.

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

- Nous décrivons sur la Figure 4 les courbes de potentiels des trois états électroniques $^3\Pi$ les plus bas de MgO, qui présentent les croisements évités pour les distances Mg-O ~ 3.5 bohr entre ($2^3\Pi$ and $3^3\Pi$) et à ~ 5.5 bohr entre ($a^3\Pi$ and $2^3\Pi$). Ces croisements évités sont responsables de la forme spéciale des potentiels des deux états $^3\Pi$ supérieur. En effet, l'état $2^3\Pi$ possède un double puits: nous calculons un potentiel très profond pour des grandes distances internucléaire mais aucun minimum local n'est trouvé à courte distance, tandis que $3^3\Pi$ présente un puits. Dans ce puits de potentiel nous localisons plusieurs niveaux rovibrationnels qui sont séparés de la dissociation par une barrière de potentielle ~ 0.5 eV. Pour ces états $^3\Pi$, nos données sont proches de celles fournies par Thümmel et autres [22]. Néanmoins, nos résultats sont conformes avec le faible signal enregistré par Bellert et autres [16]. Pour la transition $2^3\Pi \leftarrow a^3\Pi$: seulement la partie peu profonde intérieure du potentiel $2^3\Pi$ est atteinte par l'absorption verticale de l'état $a^3\Pi$ et le recouvrement du Franck-Condon avec les niveaux vibratoires élevés soutenus par le potentiel externe $2^3\Pi$ profond devrait être négligeable. Par conséquent, l'augmentation du rapport signal-bruit proposé par ces auteurs devrait améliorer un tel fait.

***Structure électronique de MgO: Spectroscopie,
prédissociation et la production des atomes froids Mg***

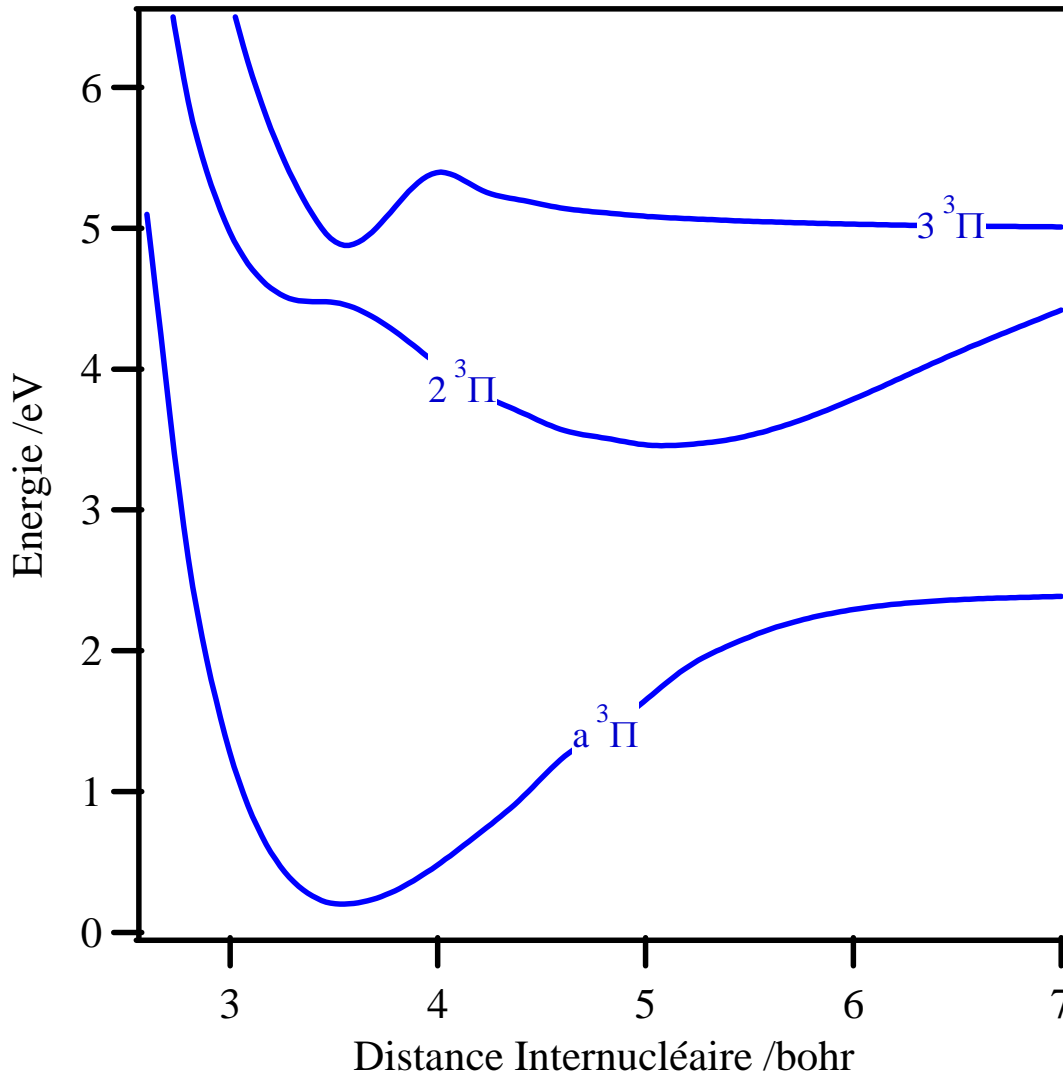


FIG. 4: Fonctions d'énergie potentielle MRCI+Q de MgO dans les états $3^3\Pi$.

Le tableau 2 donne les configurations dominantes des états électroniques de MgO. Ces configurations électroniques sont données à la région d'équilibre et à grandes distance internucléaire. Pour les états $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $B^1\Sigma^+$, $c^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $D^1\Delta$, $C^1\Sigma^-$ et $e^3\Sigma^-$, notre calcul coïncide avec les résultats détaillés par Thümmel et al dans la Ref. [22].

Dans la suite, nous nous intéressons aux états électroniques liés nouvellement identifiés et principalement ceux différant des résultats de Thümmel et autres. L'état $2^3\Pi$ présente un caractère multi-configurationnel. La configuration électronique dominante est $(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(3\pi)^1$ et $(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^2$ déterminée à courte distance Mg-O alors que sa configuration électronique pour une grande distance Mg-O est $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(7\sigma)^1$ & $(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^2$. En plus de ces deux configurations, l'état $3^3\Pi$ est décrit par le transfert

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

d'un électron de $2\pi \rightarrow 8\sigma$ pour $R_{\text{MgO}} \sim 3.3$ bohr. Pour $R_{\text{MgO}} > 4$ bohr, ce triplet est de nature monoconfigurationnelle par une double excitation de $2\pi \rightarrow 7\sigma 3\pi$. Pour les états $F^1\Pi$ et $G^1\Pi$, ils peuvent être représentés par une configuration construite à partir d'une orbitale de Rhydberg de type $3p\pi$ qui appartient au cœur de l'état ionique $\text{MgO}^+(A^2\Sigma^+)$ comme déjà indiqué par Thümmel et al. [22]. En conclusion, les états électroniques supérieurs de MgO correspondent principalement à l'excitation de deux électrons dans les orbitales moléculaires 7σ , 3π ou 8σ initialement vide. Par exemple, la fonction d'onde électronique de l'état faiblement lié est parfaitement décrit par la configuration électronique dominante $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(3\pi)^1$. Donc, nous ajoutons un électron dans l'orbitale moléculaire vacante 3π du cœur de l'état ionique $\text{MgO}^+(1^4\Sigma^-)$.

B. Constantes spectroscopiques

Le tableau 1 présente les constantes spectroscopiques des états électroniques de MgO obtenues à partir de nos courbes d'énergie potentielle. Ces constantes sont calculées à la distance d'équilibre (R_e en Å), la constante rotationnelle (B_e en cm^{-1}), le terme de vibration-rotation (α_e en cm^{-1}), le nombre d'onde harmonique (ω_e en cm^{-1}) ainsi que les termes anharmoniques ($\omega_e x_e$ en cm^{-1}).

Ce tableau montre que pour l'état fondamental $X^1\Sigma^+$, notre distance d'équilibre calculée au niveau CCSD(T)/cc-pV5Z diffère de 0.05 Å de la valeur expérimentale donnée dans la référence [8] et confirme la valeur déduite par Murtz et al. [11]. En effet, pour l'état $X^1\Sigma^+$, notre valeur calculée au niveau MRCI+Q diffère par plus de 0.017 Å de la valeur expérimentale. Nos valeurs obtenues à partir de nos courbes CCSD(T) sont en meilleures accord avec les celles déduites expérimentalement par Kagi and Kawaguchi [15], sauf les termes anharmoniques $\omega_e x_e$. Les constantes spectroscopiques des états électroniques, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $D^1\Delta$ et $C^1\Sigma^-$ sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales. Concernant les termes de vibration-rotation α_e et les termes anharmoniques $\omega_e x_e$, nos résultats peuvent être considérés comme prédictifs. Ces termes sont en bon accord avec les résultants précédents indiqués dans les références [8, 9, 10, 16, 18, 54,55]. Remarquons aussi qu'il y a un meilleur accord avec celles calculées dans les références [11, 22,26].

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

En effet pour l'état $b^3\Sigma^+$, notre ω_e de 673.7 cm^{-1} se situe entre les valeurs calculées théoriquement 616 et 715.7 cm^{-1} respectivement de Thümmel et al. [22] et Bauschlicher et al. [24, 25,26]. Pour l'état $c^3\Sigma^+$, la valeur calculée de ω_e (642.4 cm^{-1}). Cette valeur est inférieure à celles déduites par ces auteurs. Aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature pour cet état électronique et nous croyons que nos paramètres sont plus fiables puisque nos courbes d'énergie potentielle hautement corrélées nous ont permis de reproduire avec une grande précision les constantes spectroscopiques des quatre états singulet les plus bas de MgO.

Les états électroniques excités de MgO sont en bon accord avec données expérimentales disponibles. Par exemple, les constantes spectroscopiques déduites des puits internes des états électroniques $F^1\Pi$, $G^1\Pi$ et $E^1\Sigma^+$, qui sont de type valence-Rydberg, sont très proche de celles déduites par Bellert et al. [13] et Wang et al. [14]. Ainsi, notre traitement assure une meilleur description des fonctions d'onde diffus et une bonne description des états de valence ainsi que les états de Rydberg. Les constantes spectroscopiques des puits de potentiels externes calculées aux niveaux MRCI+Q sont prédictives

Finalement, le tableau 1 représente la première caractérisation des états $2^3\Sigma^-$, $3^3\Pi$, $2^1\Delta$, $G^1\Pi$, $1^5\Pi$, $4^1\Pi$, $3^3\Delta$ et $3^3\Sigma^-$. En général, nos valeurs calculées au niveau MRCI+Q sont en excellent accord avec les données expérimentales disponibles. La constante rotationnelle (B_e), la constante de couplage vibration-rotation (α_e) sont en bon accord avec les résultats précédents. La valeur calculée de B_e diffère peu (moins de 0.01 cm^{-1}) déduite à partir des valeurs connues. Pour la constante de couplage vibration-rotation (α_e) les écarts ne dépassent pas 0.001 cm^{-1} .

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

Tableau 2: Configurations électroniques dominantes des états électroniques de MgO calculées dans ce travail. Ces configurations sont données pour $R_{\text{MgO}} = 3.3$ et 6.0 bohr.

État	$R_{\text{MgO}} = 3.3$ bohr	$R_{\text{MgO}} = 6.0$ bohr
$X^1\Sigma^+$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(7\sigma) \& (5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^4$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^4$
$a^3\Pi$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(7\sigma)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(7\sigma)^1 \& (5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^2$
$A^1\Pi$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(7\sigma)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(7\sigma)^1$
$b^3\Sigma^+$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(7\sigma)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(7\sigma)^1$
$B^1\Sigma^+$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^4 \& (5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(7\sigma)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^4 \& (5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^2$
$c^3\Sigma^+$	$(5\sigma)^2(2\pi)^3(6\sigma)^2(3\pi)^1 \& (5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^4$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi)^1$
$2^3\Pi$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(3\pi)^1 \& (5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^2$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(7\sigma)^1 \& (5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^2$
$d^3\Delta$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi)^1 \& (5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$
$D^1\Delta$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^2$
$C^1\Sigma^-$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$
$e^3\Sigma^-$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^2 \& (5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^2$

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

$2^3\Sigma^-$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1$ & $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$ & $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(3\pi)^1$
$F^1\Pi$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^2$
$3^3\Pi$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(8\sigma)^1$ & $(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(3\pi)^1$ & $(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^2$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(3\pi)^1$
$E^1\Sigma^+$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(8\sigma)^1$ & $(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(8\sigma)^1$ & $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^4$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^2$ & $(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(7\sigma)^1$
$2^1\Delta$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^2$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$
$G^1\Pi$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^4(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(3\pi)^1$
$1^5\Pi$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(3\pi)^1$
$1^5\Delta$	$(5\sigma)^2(2\pi)^3(6\sigma)^1(7\sigma)^1(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$
$3^1\Pi$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(8\sigma)^1$	$(5\sigma)^2(2\pi)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^1(3\pi)^1$
$4^1\Pi$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(8\sigma)^1$ & $(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^3(7\sigma)^1$
$2^1\Sigma^-$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(8\sigma)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(8\sigma)^1$
$2^3\Delta$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$

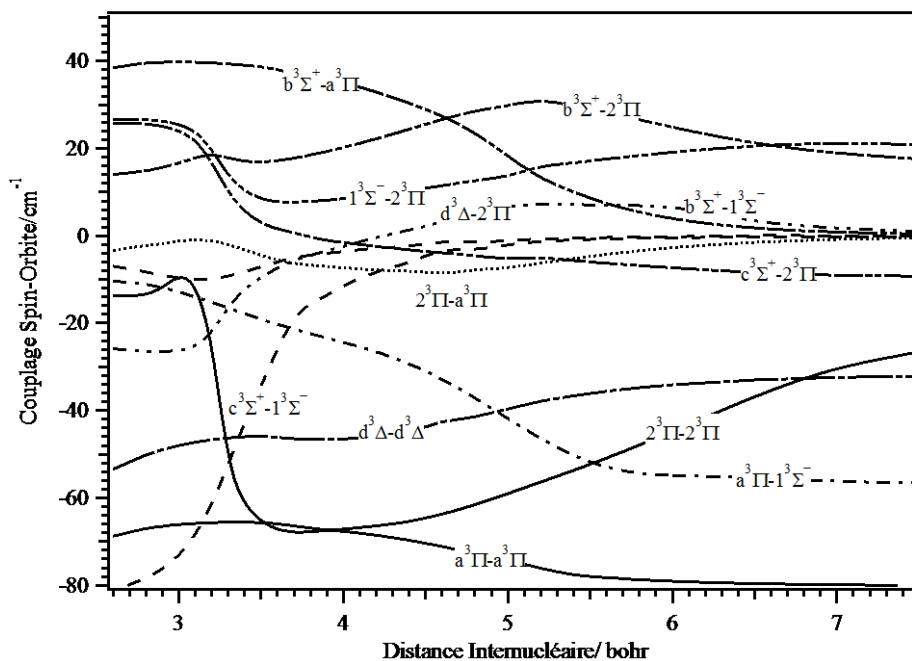
Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg

$3^3\Sigma^-$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(8\sigma)^1$
$3^3\Delta$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^2(2\pi)^2(7\sigma)^1(8\sigma)^1$
$1^5\Sigma^+$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$	$(5\sigma)^2(6\sigma)^1(2\pi)^3(7\sigma)^1(3\pi)^1$

C. Couplage spin-orbite de MgO

La figure 5 montre l'évolution des intégrales spin-orbite entre les états électroniques singulet, triplet et quintet de MgO. Nous avons évalué ces intégrales dans des coordonnées cartésiennes en considérant les fonctions d'ondes issues du calcul CASSCF. Dans cette figure nous avons adopté, par souci de simplification, une notation de ces intégrales: A-B pour l'intégrale $\langle A | \mathbf{H}^{SO} | B \rangle$. Par exemple, $C^1\Sigma^- - a^3\Pi$ correspond à l'intégrale $\langle C^1\Sigma^- | \mathbf{H}^{SO} | a^3\Pi \rangle$.

Figure 5.a



Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

Figure 5.b

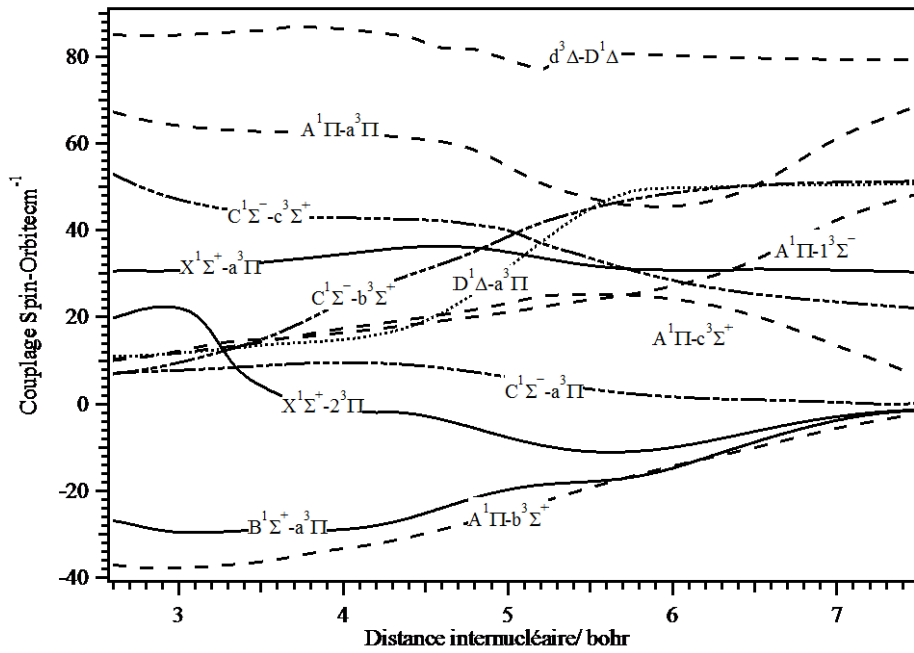


Figure 5.c

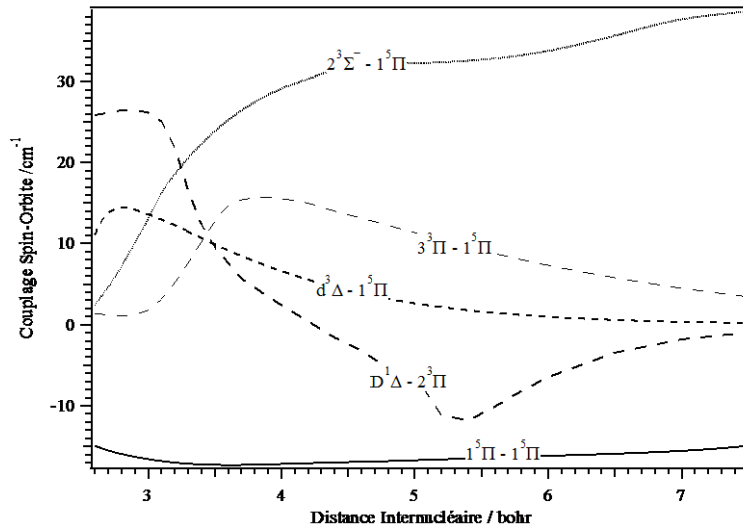


FIG. 5 : Evolution des intégrales spin-orbite entre les états électroniques singlets, triplets et quintets de MgO en fonction de la distance internucléaire. Nous donnons principalement ceux entre les états électroniques en-dessous de 4.5 eV.

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

Cette figure présente une variation importante à courte distance internucléaire des intégrales impliquant l'état $2^3\Pi$ ce qui correspond à un changement dans la nature des états triplets à cause du croisement évité avec l'état $3^3\Pi$ le plus haut. De même, les couplages impliquant le $1^3\Sigma^-$ présentent une évolution non monotone ceci est du à la nature multiconfigurationnelle des fonctions d'onde des états $3^3\Sigma^-$ autour de 3,5 bohr c'est à-dire dans le voisinage de leurs croisements évités (Figure 1). Les autres intégrales spin-orbite sont assez constants le long de la distance MgO.

Finalement, nous avons calculé les constantes spin-orbite à la distance l'équilibre ($A_{SO,e}$) pour les états électroniques $3^3\Pi$, $3^3\Delta$ et $5^3\Pi$. Ces constantes ont été déduites des intégrales des couplages spin-orbite évaluées à l'équilibre et en utilisant les formules : $A_{SO,e}(3^3\Pi) = \langle 3^3\Pi | \mathbf{H}^{SO} | 3^3\Pi \rangle$, $A_{SO,e}(3^3\Delta) = \frac{1}{2} \langle 3^3\Delta | \mathbf{H}^{SO} | 3^3\Delta \rangle$ et $A_{SO,e}(5^3\Pi) = \frac{1}{2} \langle 5^3\Pi | \mathbf{H}^{SO} | 5^3\Pi \rangle$ [57]. Nos valeurs sont les suivantes: $A_{SO,e}(a^3\Pi) = -65$, $A_{SO,e}(2^3\Pi) = -57.5$, $A_{SO,e}(d^3\Delta) = -22.9$ et $A_{SO,e}(1^5\Pi) = -8.4$ (toutes les valeurs sont en cm^{-1}). Pour l'état $a^3\Pi$, la valeur de la constante de couplage spin-orbite mesuré par Mürtz et autres. [11] est de -62.927 cm^{-1} et Kagi et Kawaguchi [15] ont obtenu plus tard une valeur de $-62.8431(20) \text{ cm}^{-1}$. Ces deux valeurs sont en bon accord avec notre valeur. Bourguignon et Rostas [9] ont mesuré $A_{SO,e}(d^3\Delta) = -22.9(1) \text{ cm}^{-1}$ qui est en parfait accord avec nos données. On remarque que le couplage spin-orbite $d^3\Delta-D^1\Delta$ de l'ordre de 84.5 cm^{-1} au voisinage de leur croisement à 4.3 bohr qui est assez proche de la valeur estimée (83.0(3)) par ces auteurs.

Notre valeur calculé de $a^3\Pi-A^1\Pi \sim 62,8 \text{ cm}^{-1}$ pour la distance $R_{MgO} = 3.5$ bohr. Les différences entre nos calculs et les travaux précédents [28,32] ne dépassent pas 5%. Ikeda et al. [55] surestime ce terme ($65,1 \text{ cm}^{-1}$) alors que Kagi et Kawaguchi [15] ont récemment déterminé une valeur de $60.597(13) \text{ cm}^{-1}$ qui est plus proche de notre résultat calculé. La constante d'interaction spin-orbite entre les deux états $a^3\Pi$ et $X^1\Sigma^+$ est évaluée deux fois dans la figure 4 pour être 66.4 cm^{-1} à la distance 3.66 bohr. Cette valeur est proche de celle fourni par Mürtz et al. [11], mais plus faible que la constante de Kagi et Kawaguchi [15] ($73.683(34) \text{ cm}^{-1}$), de Ip et al. [10] ($72.4(3) \text{ cm}^{-1}$), de Yarkony [28] ($70,00 \text{ cm}^{-1}$) et de Thümmel et al. [32] (69.8 cm^{-1}). Ikeda et al [55] ont estimé la valeur de 71.77 cm^{-1} pour A_{ax}^{el} .

IV. Discussion

Dans cette partie nous avons utilisé les courbes d'énergie potentielle, les moments de transition et les couplages spin-orbite pour :

- i. Déduire la durée de vie naturelle des niveaux de vibration des états électronique excités de MgO pour comprendre le processus de prédissociation induite par couplage spin-orbite. A titre d'illustration, nous traitons le cas des états $A^1\Pi$ et $B^1\Sigma^+$ de la molécule MgO.
- ii. Proposer des nouvelles voies pour la production de molécules et d'atomes froids MgO, Mg et O.

A. Durées de vie Radiatives des niveaux de vibration les plus bas de MgO ($A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$)

Les niveaux rovibrationnels les plus bas décroît uniquement par les transitions radiatives. Les transitions d'émission permises sont $A \rightarrow X$, $B \rightarrow X$ et $B \rightarrow A$.

La durée vie radiative de l'état A est noté $\tau^{\text{rad},v'}$ d'un niveau vibratoire v' est déduit par :

$$\tau^{\text{rad},v'} = \sum_{v''} \frac{1}{A_{v'v''}}$$

Avec $A_{v'v''}$ correspond au coefficient d'Einstein d'émission spontanée d'un niveau v' vers un niveau v'' . Pour l'état B, les durées de vie radiatives sont exprimées comme suit:

$$\frac{1}{\tau^{\text{rad},v'}} = \frac{1}{\tau_{B \rightarrow A}^{\text{rad},v'}} + \frac{1}{\tau_{B \rightarrow X}^{\text{rad},v'}}$$

Les états A ou X. peuvent être peuplé après transitions radiatives depuis les niveaux de vibration de l'état $B^1\Sigma^+$. Pour chaque transition, $\tau^{\text{rad},v'}$ est liée au moment dipolaire de transition M_e (en Debye) par:

$$1/\tau^{\text{rad},v'} \text{ (s}^{-1}\text{)} = 3.13 \times 10^{-7} v^3 M_e^2$$

v est l'énergie de transition exprimée en cm^{-1} .

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

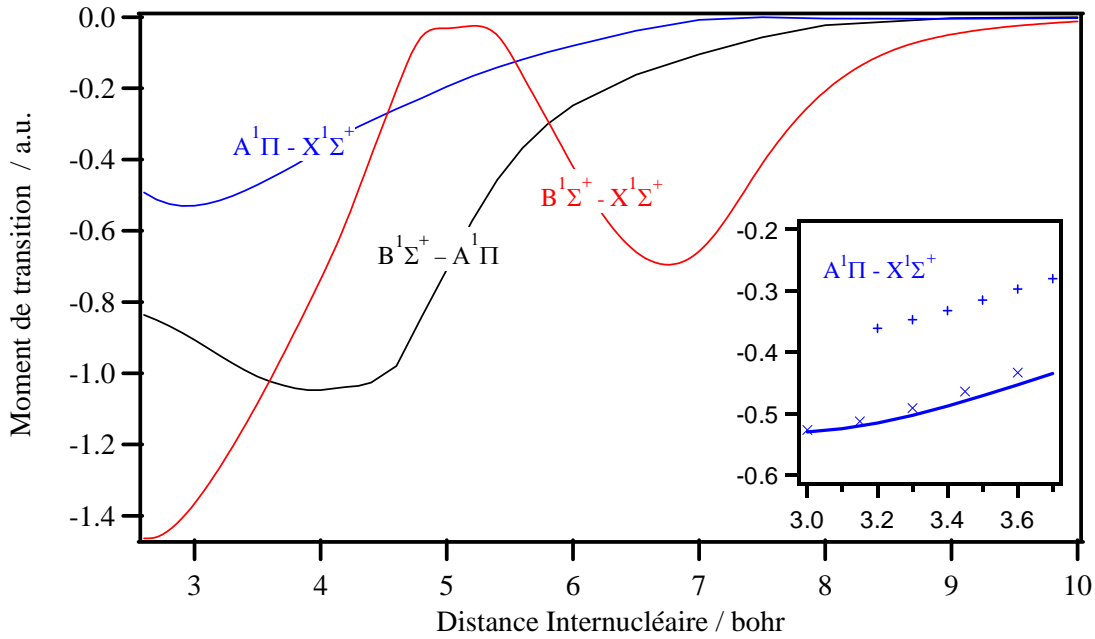


FIG. 6: Moments de transition (en unités atomiques, a.u.) entre les états $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ et $B^1\Sigma^+$ en fonction de la distance internucléaire pour $3.0 \leq R_{\text{MgO}} \leq 3.7$. Notre calcul est en lignes. (+) correspond au celle de Diffenderfer et coauteurs. [30]. (x) désigne le moment de transition de Yarkony [28].

La figure 6 montre l'évolution, le long de la distance internucléaire, des moments de transition dipolaires calculés entre les états $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ et $B^1\Sigma^+$. Nos moments de transition R_e sont différentes de celles déduites dans le travail de Diffenderfer et al. [30] à l'aide d'un calcul SDCI.

L'écart entre notre valeur du moment de la transition $A \leftarrow X$ et la valeur trouvée dans la référence [30] est supérieure à 50 %. Nos valeurs de moment de transition concordent assez bien avec les calculs de Yarkony [28] (Voir figure 5). En outre, notre calcul de M_e pour la transition $A \leftarrow X$ reproduit parfaitement la tendance générale établie pour les molécules XO ($X = \text{Ca}, \text{Mg}$) [58]. Nos M_e sont considérés comme exacts, car ils proviennent d'un calcul ab-initio hautement corrélés que nous utilisons vu leur fiabilité prouvée à plusieurs reprises. En comparaison avec les calculs de la réf [30], le moment dipolaire de la transition $B \leftarrow X$ est calculé avec un écart inférieur à 25%. La figure 6 montre également que les moments de transition impliquant l'état B ne sont pas monotones à cause du changement de la nature de la fonction d'onde de l'état B, le long de la distance R_{MgO} (cf. Figure 1).

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

Nos moments de transition M_e et nos courbes d'énergie potentielle sont incorporés dans le programme LEVEL de Le Roy afin d'en déduire les probabilités d'émission radiative entre chaque couple de niveau vibronique v' et v'' . Les durées de vie radiative calculées pour les niveaux de vibration des états $A^1\Pi$ et $B^1\Sigma^+$ sont présentés respectivement dans les tableaux 3 et 4. Le tableau 3 montre que les durées de vie radiatives des niveaux de vibration de $A^1\Pi$ décroît de 0.141 ms jusqu'à 0.014 ms pour $0 \leq v' \leq 37$. Pour $MgO(X^1\Sigma^+, v''=0) \leftarrow MgO(A^1\Pi, v'=0)$, nous avons trouvé $\tau^{\text{rad},v'} = 0.213$ ms, qui est proche de la valeur estimée expérimentalement (0,23 ms) (Réf. [30]).

En tenant compte des transitions radiatives peuplant les niveaux de $MgO(X^1\Sigma^+, v'' \geq 0)$ localisés à une énergie inférieure à celle du niveau $MgO(A^1\Pi, v'=0)$, $\tau^{\text{rad},v'}$ est réduit à 0.141 ms, ce qui correspond à la valeur recommandée pour ce niveau de vibration .

Pour le niveau $MgO(B^1\Sigma^+, v'=0, J'=0)$, nous avons trouvé $\tau_B = 33.3$ ns qui est très proche de la valeur expérimentale $32,7 \pm 1,7$ ns déterminée par Diffenderfer et al. [30], tandis que les valeurs estimées de ces auteurs (est de 21 ns [29] et 24 ns [30]) en utilisant leur moment de transition ne le sont pas. Pour les molécules $MgO(B^1\Sigma^+, v'=0, J' \sim 70)$ produites par des collisions réactifs de Mg et N_2O , Büsener et al. [59] et Naulin et al. [60] ont mesuré la durée de vie radiatives de $\sim 22,5 \pm 1,5$ ns et $\sim 21,5 \pm 1,8$ ns, ce qui coïncident avec $\tau_B = 22,0$ ns calculé actuellement et avec une barre d'erreur de ± 1 ns pour ces calculs. Pour les molécules vibrationnellement excités $MgO(B^1\Sigma^+)$, nos valeurs sont très proche des valeurs expérimentales de Naulin et al. pour $J' \sim 60-70$. Ces accords témoignent de la bonne qualité de nos moments de transition.

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

Tableau 3: Durées de vie radiatives, prédissociatives et naturelles des niveaux vibrationnels $v=0$ jusqu'à $v=37$ de $\text{MgO}(A^1\Pi)$ pour $J=0$. Toutes les valeurs sont en ns.

v	$\tau_{\text{radiative}}$	$\tau_{\text{predissociative}}$	$\tau_{\text{naturelle}}$	v	$\tau_{\text{radiative}}$	$\tau_{\text{predissociative}}$	$\tau_{\text{naturelle}}$
0	141066		141066	19	19772.7		19772.7
1	97328.6		97328.6	20	19182.7		19182.7
2	75074.2		75074.2	21	18647.5		18647.5
3	61608.2		61608.2	22	18160.2		18160.2
4	52574.9		52574.9	23	17715.2		17715.2
5	46081.9		46081.9	24	17308.1		17308.1
6	41178.8		41178.8	25	16935.2		16935.2
7	37342.2		37342.2	26	16592.9		16592.9
8	34281.2		34281.2	27	16279.1		16279.1
9	31819.6		31819.6	28	15991		15991
10	29790.7		29790.7	29	15726.3		15726.3
11	28025.8		28025.8	30	15483.5		15483.5
12	26456.8		26456.8	31	15260		15260.0
13	25098.6		25098.6	32	15055.5		15055.5
14	23923.9		23923.9	33	14867.8		14867.8
15	22886.3		22886.3	34	14696.2	26772.77911	9488.0106
16	21969.3		21969.3	35	14539.7	0.047833063	0.0478329
17	21155.8		21155.8	36	14396.6	0.000364955	0.0003649
18	20426.8		20426.8	37	14266.9	0.001921716	0.0019217

B. Prédissociation induite par le couplage spin-orbite des niveaux supérieurs de vibration de MgO(A¹Π)

Le premier état excité A¹Π présente un puits de potentiel profond (> 4 eV). Il est corrélé de manière adiabatique à la deuxième limite de dissociation (Mg (¹S_g) + O (¹D_g)). L'état A¹Π est croisé par l'état répulsif 1³Σ⁻ à 5.60 bohr. Ce croisement se produit à ~ 2,78 eV. La figure 6 présente les courbes d'énergie potentielle calculées au niveau MRCI/ cc-pV5Z des états électroniques X¹Σ⁺, A¹Π et 1³Σ⁻ de MgO, et les lignes horizontales correspondent à des niveaux vibrationnels calculés de l'état A.

Au croisement A¹Π-1³Σ⁻, l'intégrale $\langle A^1\Pi | \mathbf{H}^{SO} | 1^3\Sigma^- \rangle$ est évaluée 24.5 cm⁻¹ (Figure 4), qui est suffisamment grande pour permettre une conversion singlet-triplet permettant à des processus de prédissociation pour former Mg et O dans leurs états fondamentaux

La Figure 6 montre que la prédissociation des niveaux rovibrationnels de l'état A¹Π, via l'état répulsif 1³Σ⁻ affecte les niveaux de vibration situés au voisinage du croisement A¹Π-1³Σ⁻ (i.e. $v \geq 35$). En effet, les niveaux rovibrationnels de l'état A¹Π ne sont soumis qu'à des transitions radiatives vers l'état fondamental X¹Σ⁺. Par conséquent, la durée de vie naturelle $\tau^{\text{nat},v'}$ est liée à la durée de vie radiative $\tau^{\text{rad},v'}$ et la durée de vie de prédissociation $\tau^{\text{prediss},v'}$ par:

$$\frac{1}{\tau^{\text{nat},v'}} = \frac{1}{\tau^{\text{rad},v'}} + \frac{1}{\tau^{\text{prediss},v'}}.$$

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

Tableau 4: Durées de vie de radiatives des niveaux vibrationnels de $v' = 0$ jusqu'à 5 de $^{12}\text{Mg}^{16}\text{O}(\text{B}^1\Sigma^+)$ pour différentes valeurs de J' se délabrant à $^{12}\text{Mg}^{16}\text{O}(\text{X}^3\Sigma^-, v''=0, J''=0)$.

J'	$\tau_{\text{B-X}}$ (s)	$\tau_{\text{B-A}}$ (s)	τ_{B} (s)
$v' = 0$			
0	$0.434613 \cdot 10^{-7}$	$0.141731 \cdot 10^{-6}$	$33.3 \cdot 10^{-9}$ $32.7 \pm 1.7 \cdot 10^{-9}$ a) $24 \cdot 10^{-9}$ b) $21 \cdot 10^{-9}$ c)
10	$0.430797 \cdot 10^{-7}$	$0.139780 \cdot 10^{-6}$	$32.9 \cdot 10^{-9}$
20	$0.420309 \cdot 10^{-7}$	$0.134474 \cdot 10^{-6}$	$32.0 \cdot 10^{-9}$
30	$0.403874 \cdot 10^{-7}$	$0.126329 \cdot 10^{-6}$	$30.6 \cdot 10^{-9}$
40	$0.382565 \cdot 10^{-7}$	$0.116075 \cdot 10^{-6}$	$28.8 \cdot 10^{-9}$
50	$0.357662 \cdot 10^{-7}$	$0.104531 \cdot 10^{-6}$	$26.6 \cdot 10^{-9}$
60	$0.330501 \cdot 10^{-7}$	$0.924847 \cdot 10^{-7}$	$24.3 \cdot 10^{-9}$
70	$0.302341 \cdot 10^{-7}$	$0.805969 \cdot 10^{-7}$	$22.0 \cdot 10^{-9}$ $21.5 \pm 1.8 \cdot 10^{-9}$ d) $22.5 \pm 1.5 \cdot 10^{-9}$ e)
$v' = 1$			
0	$0.442563 \cdot 10^{-7}$	$0.132037 \cdot 10^{-6}$	$33.1 \cdot 10^{-9}$
10	$0.438688 \cdot 10^{-7}$	$0.130312 \cdot 10^{-6}$	$32.8 \cdot 10^{-9}$
20	$0.428037 \cdot 10^{-7}$	$0.125611 \cdot 10^{-6}$	$31.9 \cdot 10^{-9}$
30	$0.411341 \cdot 10^{-7}$	$0.118366 \cdot 10^{-6}$	$30.5 \cdot 10^{-9}$
40	$0.389685 \cdot 10^{-7}$	$0.109194 \cdot 10^{-6}$	$28.7 \cdot 10^{-9}$
50	$0.364364 \cdot 10^{-7}$	$0.987982 \cdot 10^{-7}$	$26.6 \cdot 10^{-9}$

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

60	$0.336732 \cdot 10^{-7}$	$0.878641 \cdot 10^{-7}$	$24.3 \cdot 10^{-9}$
70	$0.308067 \cdot 10^{-7}$	$0.769844 \cdot 10^{-7}$	$22.0 \cdot 10^{-9}$ $21.9 \pm 2.1 \cdot 10^{-9}$ d)
$v^2 = 2$			
0	$0.450741 \cdot 10^{-7}$	$0.123703 \cdot 10^{-6}$	$33.0 \cdot 10^{-9}$
10	$0.446804 \cdot 10^{-7}$	$0.122163 \cdot 10^{-6}$	$32.7 \cdot 10^{-9}$
20	$0.435982 \cdot 10^{-7}$	$0.117959 \cdot 10^{-6}$	$31.8 \cdot 10^{-9}$
30	$0.419015 \cdot 10^{-7}$	$0.111457 \cdot 10^{-6}$	$30.5 \cdot 10^{-9}$
40	$0.397000 \cdot 10^{-7}$	$0.103185 \cdot 10^{-6}$	$28.7 \cdot 10^{-9}$
50	$0.371250 \cdot 10^{-7}$	$0.937508 \cdot 10^{-7}$	$26.6 \cdot 10^{-9}$
60	$0.343140 \cdot 10^{-7}$	$0.837592 \cdot 10^{-7}$	$24.3 \cdot 10^{-9}$
70	$0.313970 \cdot 10^{-7}$	$0.737424 \cdot 10^{-7}$	$22.0 \cdot 10^{-9}$ $21.7 \pm 2.0 \cdot 10^{-9}$ d)
$v^2 = 3$			
0	$0.459359 \cdot 10^{-7}$	$0.116335 \cdot 10^{-6}$	$32.9 \cdot 10^{-9}$
10	$0.455360 \cdot 10^{-7}$	$0.114950 \cdot 10^{-6}$	$32.6 \cdot 10^{-9}$
20	$0.444365 \cdot 10^{-7}$	$0.111164 \cdot 10^{-6}$	$31.7 \cdot 10^{-9}$
30	$0.427123 \cdot 10^{-7}$	$0.105289 \cdot 10^{-6}$	$30.4 \cdot 10^{-9}$
40	$0.404746 \cdot 10^{-7}$	$0.977826 \cdot 10^{-7}$	$28.6 \cdot 10^{-9}$
50	$0.378567 \cdot 10^{-7}$	$0.891747 \cdot 10^{-7}$	$26.6 \cdot 10^{-9}$
60	$0.349981 \cdot 10^{-7}$	$0.800008 \cdot 10^{-7}$	$24.3 \cdot 10^{-9}$
70	$0.320312 \cdot 10^{-7}$	$0.707418 \cdot 10^{-7}$	$22.0 \cdot 10^{-9}$ $21.5 \pm 3.2 \cdot 10^{-9}$ d)
$v^2 = 4$			
0	$0.468669 \cdot 10^{-7}$	$0.109676 \cdot 10^{-6}$	$32.8 \cdot 10^{-9}$

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

10	$0.464605 \cdot 10^{-7}$	$0.108425 \cdot 10^{-6}$	$32.5 \cdot 10^{-9}$
20	$0.453431 \cdot 10^{-7}$	$0.104999 \cdot 10^{-6}$	$31.7 \cdot 10^{-9}$
30	$0.435903 \cdot 10^{-7}$	$0.996699 \cdot 10^{-7}$	$30.3 \cdot 10^{-9}$
40	$0.413147 \cdot 10^{-7}$	$0.928338 \cdot 10^{-7}$	$28.6 \cdot 10^{-9}$
50	$0.386514 \cdot 10^{-7}$	$0.849576 \cdot 10^{-7}$	$26.6 \cdot 10^{-9}$
60	$0.357416 \cdot 10^{-7}$	$0.765175 \cdot 10^{-7}$	$24.4 \cdot 10^{-9}$
70	$0.327198 \cdot 10^{-7}$	$0.679482 \cdot 10^{-7}$	$22.1 \cdot 10^{-9}$
$v' = 5$			
0	$0.478608 \cdot 10^{-7}$	$0.103730 \cdot 10^{-6}$	$32.8 \cdot 10^{-9}$
10	$0.474472 \cdot 10^{-7}$	$0.102595 \cdot 10^{-6}$	$32.4 \cdot 10^{-9}$
20	$0.463099 \cdot 10^{-7}$	$0.994823 \cdot 10^{-6}$	$31.6 \cdot 10^{-9}$
30	$0.445254 \cdot 10^{-7}$	$0.946289 \cdot 10^{-7}$	$30.3 \cdot 10^{-9}$
40	$0.422075 \cdot 10^{-7}$	$0.883824 \cdot 10^{-7}$	$28.6 \cdot 10^{-9}$
50	$0.394928 \cdot 10^{-7}$	$0.811548 \cdot 10^{-7}$	$26.6 \cdot 10^{-9}$
60	$0.365250 \cdot 10^{-7}$	$0.733706 \cdot 10^{-7}$	$24.4 \cdot 10^{-9}$
70	$0.334406 \cdot 10^{-7}$	$0.654223 \cdot 10^{-7}$	$22.1 \cdot 10^{-9}$

a) Exp. Ref. [30]

b) Calc. Ref. [30]

c) Calc. Ref. [29]

d) Exp. Ref. [60]

e) Exp. Ref. [59]

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

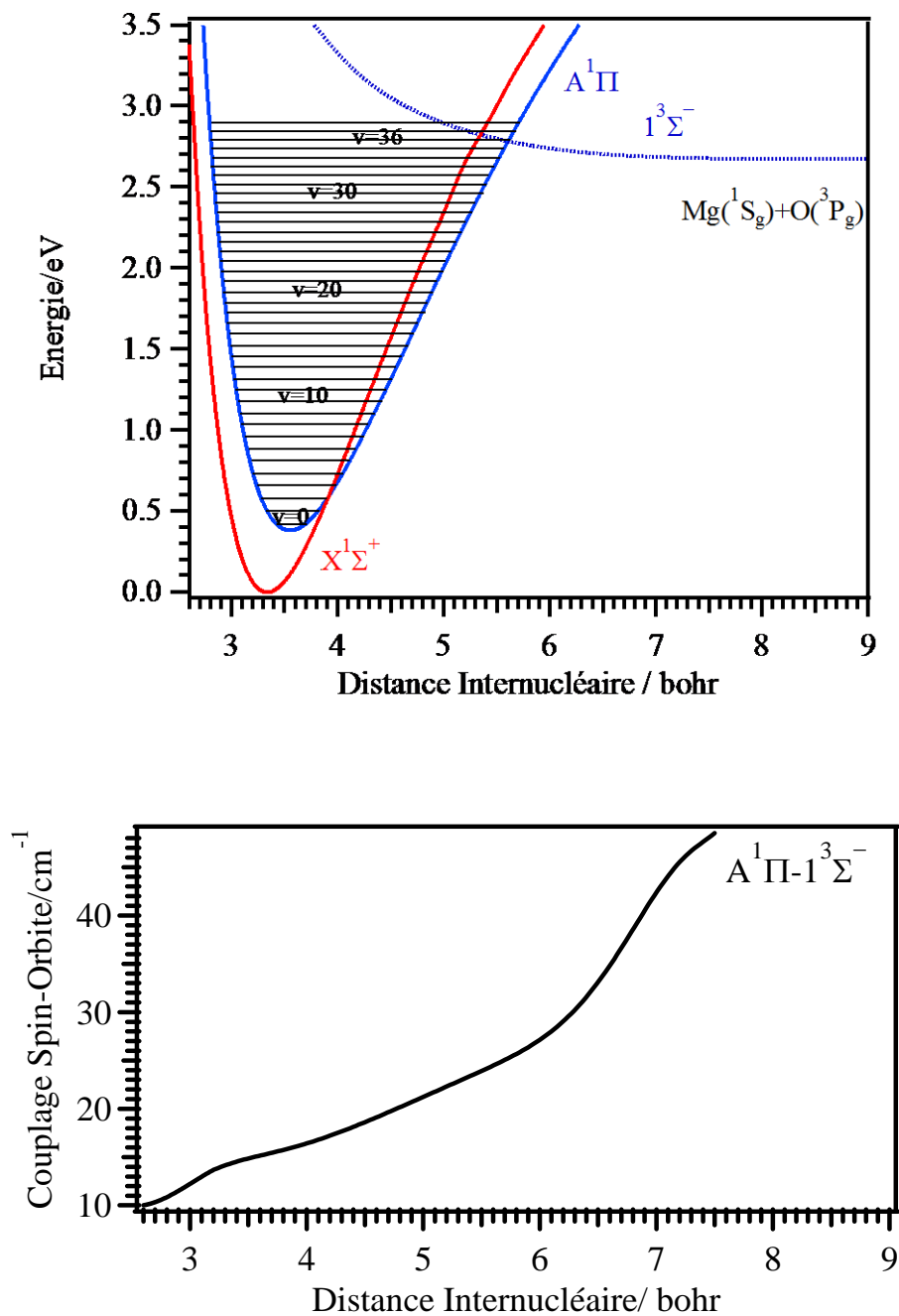


FIG. 7 : Courbes d'énergie potentielle des états électroniques $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$ et $1^3\Sigma^-$ (courbe supérieur), évolution du couplage spin-orbite entre les états électroniques $A^1\Pi$ et $1^3\Sigma^-$ (courbe inférieur), en fonction de la distance internucléaire.

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

$\tau^{\text{rad},v'}$ est déterminé précédemment. Le programme BCONT, développé par R.J. Leroy [42], permet de calculer la durée de vie de prédissociation $\tau^{\text{prediss},v'}$ en appliquant la règle d'or de Fermi. Nos résultats sont présentés dans le tableau 3.

La prédissociation induite par effet spin-orbite affecte la durée de vie à partir des niveaux rovibrationnels situés au dessus de $\text{MgO}(A^1\Pi, v' = 34)$. Les transitions radiatives et non-radiatives ont été calculées pour ces niveaux de vibration,; la durée de vie radiative est égale à 14696.2 ns et la durée de vie prédissociative vaut 26772.77911 ns. Pour $\text{MgO}(A^1\Pi, v' = 35)$ qui se situe en énergie légèrement au-dessus de la limite de dissociation, une réduction des durées de vie de l'ordre du picoseconde est prévu. De même, la durée de vie des niveaux vibrationnels $v' > 35$ est dans le même ordre de grandeurs (picoseconde). Cependant, la prédissociation par l'état $1^3\Sigma^-$ a réduit ainsi la durée de vie naturelle de ces niveaux. L'évolution des durées de vie prédissociative n'est pas monotone. Ceci est dû au croisement des fonctions d'onde des états vibratoires liés et de ceux du continuum.

C. Chimie froide

1. La production de la molécule froide MgO

L'analyse du spectre expérimental de Bellert et al. [16] suggère que les molécules de MgO dans les états $^3\Pi$ supérieurs peuvent être des intermédiaires pour la production des molécules MgO rotationnellement froides et vibrationnellement excitées. En effet, la forme Valence-Rydberg des états $^3\Pi$ favorise ce processus. Bellert et al [16] ont proposé des courbes de potentielle de formes «étranges» par rapport aux potentielles de Morse qui n'étaient pas connus à ce moment-là. Notre travail confirme ces hypothèses, puisque l'état $2^3\Pi$ présente un potentiel de telles caractéristiques (Figure 3), ce qui correspond aux résultats attendus par ces

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

expérimentateurs. L'état $2^3\Pi$ n'assure a priori uniquement que la production des molécules de MgO rotationnellement froides.

2. Production des atomes Mg et O froids

Dans un tel processus, l'énergie totale est la seule quantité de référence. Par conséquent, tout mode de prédissociation qui peut être invoqué à cet effet devrait commencer à partir d'un niveau vibrationnel qui a une énergie aussi proche que possible au-dessus de la limite de dissociation visée. La figure 8 présente les mécanismes pour la production des atomes froids Mg et O. Dans la figure 8.a, le point de départ est l'état $\text{MgO}(a^3\Pi, v=0)$ couplé avec l'état $2^3\Pi$ tel que suggéré dans le travail expérimental de Bellert et al. [16].

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

Figure 8.a

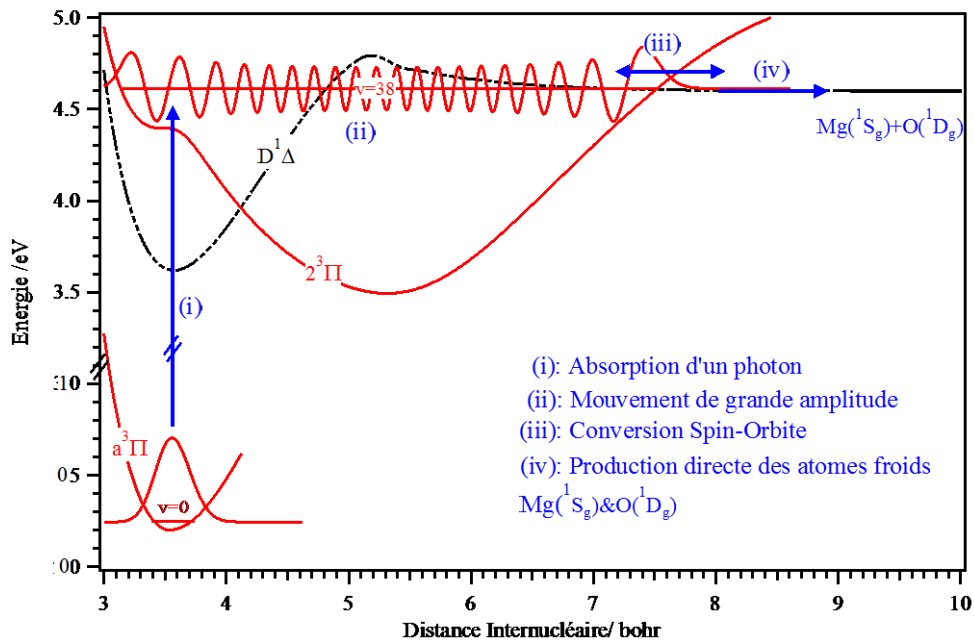


Figure 8.b

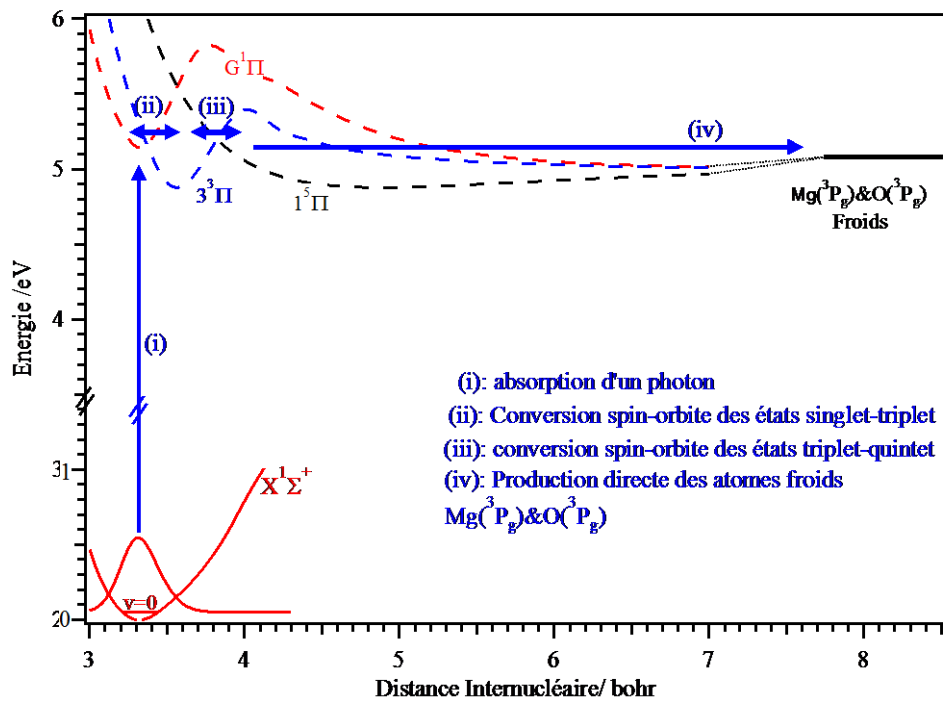


FIG. 8 : Illustration des voies plausibles pour la production des atomes Mg et O froids à partir de $\text{MgO}(a^3\Pi, v=0)$ (Figure 8.a) et de $\text{MgO}(X^1\Sigma^+, v=0)$ (Figure 8.b).

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

Ce mécanisme se déroule en quatre étapes principales :

- i.* La population de la partie inférieure de la courbe de potentiel de l'état $2^3\Pi$ après absorption de photon par la molécule $\text{MgO}(a^3\Pi)$. Cette figure montre qu'il y a un recouvrement favorable, par exemple, entre la fonction d'onde des niveaux de $\text{MgO}(2^3\Pi, v \sim 30)$ et $\text{MgO}(a^3\Pi, v=0)$, ceci est lié à la forme particulière de l'état $^3\Pi$.
- ii.* Le mouvement de grande l'amplitude menant à la région du croisement des courbes $2^3\Pi$ et $D^1\Delta$ (à la distance ~ 7.5 bohr).
- iii.* La conversion intersystème de $\text{MgO}(2^3\Pi)$ vers $\text{MgO}(D^1\Delta)$ due à l'importance du couplage spin-orbite (i.e. l'intégrale $\langle 2^3\Pi | H^{SO} | D^1\Delta \rangle$ est différente de zéro (Figure 4)).
- iv.* Après le croisement du triplet-singulet, l'état $D^1\Delta$ se dissocie vers l'asymptote $\text{Mg}(^1S_g) + \text{O}(^1D_g)$. Par conséquent, les atomes de magnésium et d'oxygène sont censés être produits avec des énergies cinétiques proches de zéro.

La figure inférieure, présente une deuxième alternative pour la production des atomes Mg et O froids à partir de l'état fondamental de $\text{MgO}(X^1\Sigma^+, v=0)$. D'abord, l'état G ($^1\Pi$) est peuplé après absorption de photon. En second lieu et après conversion spin-orbite, les niveaux ro-vibrationnels de l'état $3^3\Pi$ sont peuplés. Ensuite, un deuxième couplage spin-orbite a lieu pour former $\text{MgO}(1^5\Pi)$. Finalement, le quintet corrèle adiabatiquement à l'asymptote $\text{Mg}(^1S_g) + \text{O}(^3P_g)$ sans excès d'énergie. Ce mécanisme devrait être confirmé expérimentalement.

En résumé, nos calculs montrent que les états de valence-Rydberg de MgO ainsi que leurs couplages non-adiabatiques sont important pour la production de ces atomes froids. Le voisinage de la limite zéro d'énergie est lié à l'exactitude des calculs actuels pour prédire l'endroit exact des niveaux vibrationnels en respectant la limite de dissociation. Tout ce raisonnement est valide dans la molécule. Donc les molécules de MgO devraient être ralenties d'abord pour assurer la production des atomes lents de magnésium et de O dans le laboratoire.

Structure électronique de MgO: Spectroscopie, prédissociation et la production des atomes froids Mg et O.

3. Collisions froides entre les atomes Mg et O

Comme illustration, nous considérerons des collisions froides entre les atomes Mg (3P_u) et O (3P_g) à l'aide d'un troisième corps pour enlever l'énergie en excès. Une telle réaction peut former des molécules de MgO ($1^5\Pi$) faiblement lié qui corrèle vers cette asymptote. À l'équilibre, le puits peu profond de ce quintet n'est croisé par aucune des autres courbes de potentiels. (Figure 2). Par conséquent, cet état électronique est indépendant de toute interaction (radiative ou non radiative). Par conséquent, les molécules MgO de long durée de vie peuvent être identifiées dans cette région.

V. Conclusion

La spectroscopie et la métastabilité des états électroniques qui corrélient aux limites de dissociation les plus basses de MgO ont été discutées par les méthodes d'interaction de configuration et avec une base étendue. Les courbes d'énergie potentielle et les différentes interactions sont utilisées plus tard pour déduire les données spectroscopiques de MgO qui sont en excellent accord avec les valeurs mesurées expérimentalement.

Les durées de vie radiative et les durées de vie de prédissociation calculées à partir de nos courbes d'énergie potentielle et de nos couplages spin-orbite sont toutes déterminées à l'aide des programmes de Le Roy.

En effet la dynamique des états Rydberg-valence de MgO est très complexe à cause de la forte densité des états électroniques localisés au dessus de l'état fondamental ce qui favorise les différentes interactions et les couplages rovibroniques. Ces couplages sont cruciaux car ils sont impliqués dans les processus de dissociation moléculaire de MgO et lors des collisions bimoléculaires entre les atomes Mg et O

En particulier, nous avons remarqué la production d'espèces froides à travers les transitions horizontales nécessaires. Plusieurs étapes sont prévues. Ce travail devrait motiver les expérimentateurs sur ces thématiques surtout la production d'atomes d'oxygène froids qui reste expérimentalement difficile à réaliser en leur proposant une nouvelle méthode pour le faire.

Références bibliographiques Partie II

- [1] B. Mason, Handbook of Elemental Abundances in Meteorites, Gordon and Breach, New York (1971).
- [2] J. M. C. Plane. *Int. Rev. Phys. Chem.* **10**, 55 (1991).
- [3] J. Gardner, R. A. Viereck, E. Murad, D. Knecht, C. P. Pike, L. Broadfoot and E. R. Anderson. *Geophys. Res. Lett.* **22**, 2119 (1995).
- [4] J. M. C. Plane. *Chem. Rev.* **103**, 4963 (2003).
- [5] R. P. Wayne, Chemistry of Atmospheres 2nd Ed, Oxford Press, New York (1995).
- [6] W. J. McNeil, S. T. Lai and E. Murad. *J. Geophys. Res.* **101**, 5251 (1996).
- [7] C. B. Dreyer, J. W. Daily, A. Abbud-Madrid, and M. C. Branch. *Appl. Optics* **40**, 2561 (2001).
- [8] K. P. Huber and G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure (VanNostrand-Reinhold, New York, (1979) and references therein.
- [9] B. Bourguignon and J. Rostas. *J. Mol. Spectros.* **146**, 437 (1991).
- [10] P. C. F. Ip, K. J. Cross, R. W. Field, J. Rostas, B. Bourguignon and J. McCombie. *J. Mol. Spectros.* **146**, 409 (1991).
- [11] P. Mürtz, H. Thümmel, C. Pfelzer and W. Urban. *Mol. Phys.* **86**, 513 (1995).
- [12] M. Singh. *J. Phys. B* **4**, 565 (1971).
- [13] D. Bellert, K. L. Burns, N.-T. Van-Oanh, J. Wang and W. H. Breckenridge. *Chem. Phys. Lett.* **381**, 725 (2003).

Références bibliographiques Partie II

- [14] J. Wang, N.-T. Van-Oanh, D. Bellert, W. H. Breckenridge, M.-A. Gaveau, E. Gloaguen, B. Soep and J.-M. Mestdagh. *Chem. Phys. Lett.* **392**, 62 (2004).
- [15] E. Kagi and K. Kawaguchi. *J. Mol. Struct.* **795**, 179 (2006).
- [16] D. Bellert, K. L. Burns, N.-T. Van-Oanh, J. Wang and W. H. Breckenridge. *Chem. Phys. Lett.* **381**, 381 (2003).
- [17] J. H. Kim, X. Li, L. S. Wang, H. L. de Clercq, C. A. Fancher, O. C. Thomas and K. H. Bowen. *J. Phys. Chem. A* **105**, 5709 (2001).
- [18] J. W. Daily, C. Dreyer, A. Abbud-Madrid and M. C. Branch. *J. Mol. Spectrosc.* **214**, 111 (2002).
- [19] E. Kagi, T. Hirano, S. Takano and K. Kawaguchi. *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 109 (1994).
- [20] J. Schamps and H. Lefebvre-Brion. *J. Chem. Phys.* **56**, 573 (1972).
- [21] S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher Jr. and H. Partridge. *J. Chem. Phys.* **84**, 4474 (1986).
- [22] H. Thümmel, R. Klotz and S. D. Peyerimhoff. *Chem. Phys.* **129**, 417 (1989).
- [23] A.F. Jalbout. *J. Mol. Struct.* **618**, 85 (2002).
- [24] C. W. Bauschlicher Jr., D. M. Silver and D. R. Yarkony. *J. Chem. Phys.* **73**, 2867 (1980).
- [25] C. W. Bauschlicher Jr., B. H. Lengsfeld III, M. Silver and D. R. Yarkony. *J. Chem. Phys.* **74**, 2379 (1981).
- [26] C. W. Bauschlicher Jr., S. R. Langhoff and H. Partridge. *J. Chem. Phys.* **101**, 2644 (1994).

Références bibliographiques Partie II

- [27] C. W. Bauschlicher and H. Partridge. Chem. Phys. Letters **342**, 441 (2001).
- [28] D. R. Yarkony. J. Chem. Phys. **89**, 7324 (1988).
- [29] R. N. Diffenderfer and D. R. Yarkony. J. Phys. Chem. **86**, 5098 (1982).
- [30] R. N. Diffenderfer, D. R. Yarkony and P. J. Dagdigian. JQRST **29**, 329 (1983).
- [31] B. Huron, J. P. Malrieu and P. Rancurel. Chem. Phys. **3**, 277 (1974).
- [32] H. Thümmel, R. Klotz and S. D. Peyerimhoff. Chem. Phys. **135**, 229 (1989).
- [33] MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles; further details at <http://www.molpro.net>.
- [34] P. J. Knowles and H.-J. Werner. Chem. Phys. Letters **115**, 259 (1985).
- [35] H.J. Werner and P. J. Knowles. J. Chem. Phys. **89**, 5803(1988).
- [36] P. J. Knowles and H.-J. Werner. Chem. Phys. Letters **145**, 514(1988).
- [37] T. H. Dunning Jr. J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [38] Unofficial set from D. Feller for Mg, <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.
- [39] S. R. Langhoff and E. R. Davidson. Int. J. Quant. Chem. **8**, 61 (1974).
- [40] J.W. Cooley. Math. Comput. **15**, 363 (1961).
- [41] R. J. Le Roy, LEVEL 7.2, University of Waterloo, (2002), Chemical Physics Research Report CP-642. <http://leroy.uwaterloo.ca>
- [42] R. J. LeRoy, BCONT, University of Waterloo, (1993), Chemical Physics Research Report CP-329R3. <http://leroy.uwaterloo.ca>

Références bibliographiques Partie II

- [43] A. Ben Houria, Z. Ben Lakhdar and M. Hochlaf. *J. Chem. Phys.* **124**, 054313 (2006).
- [44] F. Khadri, H. Ndome, S. Lahmar, Z. Ben Lakhdar and M. Hochlaf. *J. Mol. Spectrosc.* **237**, 232 (2006).
- [45] V. Brites, D. Hammoutène and M. Hochlaf. *J. Phys. B* **41**, 045101 (2008).
- [46] V. Brites, D. Hammoutène and M. Hochlaf. *J. Phys. Chem. A* **112**, 13419 (2008).
- [47] S. Ben Yahghlane and M. Hochlaf. *J. Phys. B.* **42**, 015101 (2009).
- [48] C. W. Bauschlicher Jr. and H. Partridge. *Chem. Phys. Letters* **205**, 479 (1993).
- [49] <http://webbook.nist.gov>
- [50] M. Hochlaf, H. Ndome, D. Hammoutène. *J. Chem. Phys.* **132**, 104310 (2010).
- [51] C. J. Cheetham, W. J. M. Gissane and R. F. Barrow. *Trans. Frad. Soc.* **61**, 1308 (1965).
- [52] T. Larbi, F. Khadri, H. Ghalila, S. Lahmar and M. Hochlaf. *Chem. Phys.* **373**, 193 (2010).
- [53] J. Wang and W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **124**, 124308 (2006).
- [54] B. Bourguignon, J. McCombie and J. Rostas. *Chem. Phys. Lett.* **113**, 323 (1985).
- [55] T. Ikeda, N. B. Wong, D.O. Harris and R.W. Field. *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 452 (1977).
- [56] H. Ndome, M. Hochlaf, B. R. Lewis, A. N. Heays, S. T. Gibson and H. Lefebvre-Brion. *J. Chem. Phys.* **129**, 164307 (2008).
- [57] H. Lefebvre-Brion and R.W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Elsevier, 2004.

Références bibliographiques Partie II

- [58] R. N. Diefenderfer and D. R. Yarkony. *J. Chem. Phys.* **77**, 5573 (1982).
- [59] H. Büsener, F. Heinrich and A. Hese. *Chem. Phys.* **112**, 139 (1987).
- [60] C. Naulin, M. Costes, Z. Moudden and G. Dorthe. *Chem. Phys. Lett.* **178**, 325 (1991).
- [61] A. Lagerqvist and U. Uhler. *Ark. Fys.* **1**, 459 (1949).

Structure électronique de
FeC₂, FeC₂⁻ et
FeC₂⁺

I. Introduction

Depuis ces vingt dernières années, les nanotechnologies représentent une aire de recherche en plein développement. En particulier, les nanotubes de carbone ont suscité un intérêt croissant dans les domaines tels que la chimie, la physique, l'électronique,...

L'interaction entre les métaux de transition et les petits clusters de carbone peuvent nous aider à comprendre des phénomènes plus complexes, comme par exemple la croissance des nanotubes de carbone catalysée par les métaux de transition. En effet, les petits systèmes moléculaires constitués de Fer et de Carbone sont connus comme des briques pour la croissance des nanotubes de carbone catalysée par le Fer.

Les composés de métaux de transition possèdent des propriétés très intéressantes. Que ce soit en solution ou sous forme solide, leurs spécificités sont exploitées dans les domaines de la catalyse ou de la supraconduction. Cependant, malgré l'importance des applications des métaux de transition, certains aspects de leur chimie sont encore mal connus en partie dans le domaine mésoscopique. En particulier le lien entre les propriétés mésoscopiques d'un solide ou d'un composé métallique en solution avec les observations faites à l'échelle moléculaire ne sont pas toujours clairement établi. Cela nécessite d'avoir une vision précise de la réactivité d'un seul atome métallique et nous avons choisi d'étudier ces composés à cette échelle microscopique comme brique pour construire l'échelle mésoscopique. Ces travaux consistent à mener une étude détaillée de la molécule FeC_2 et ses ions (i.e. FeC_2^+ et FeC_2^-) dans le but, d'une part de mieux caractériser son état fondamental ainsi que ses états électroniques les plus bas, à toutes les distances internucléaires jusqu'à la dissociation, et d'autre part de fournir une interprétation du spectre de détachement électronique et d'attribuer les structures observées en se servant des travaux expérimentaux antérieurs de Jiawen Fan et Lai-Sheng Wang [1] et de Xi Li and Lai-Sheng Wang [2].

Nous exposerons dans ce chapitre nos travaux sur les systèmes contenant un seul centre métallique (un métal de transition qui est le Fer). Nous verrons que, malgré la simplicité apparente de telles molécules, certaines sont l'objet de publications contradictoires, en particulier celles impliquant la molécule neutre FeC_2 . Nous présenterons, dans un premier temps, l'état actuel des connaissances sur le sujet. Puis, les aspects relatifs aux calculs seront présentés. Nous exposerons nos difficultés et nos préoccupations pour choisir une méthode de calcul satisfaisante.

II. État des connaissances

La compréhension des mécanismes de formation et des propriétés des oxydes métalliques ont toujours constitué un défi certain, tant pour les spectroscopistes à cause de la difficulté d'interprétation des spectres, que pour les quanto-chimistes parce qu'ils montrent les limites de beaucoup de modèles de calcul. Ces difficultés sont dues à la quasi-dégénérescence des sous-couches 4s et 3d conduisant à des états électroniques très proches les uns des autres. Les erreurs éventuellement dues à une mauvaise description de la corrélation électronique peuvent donc entraîner une inversion de niveaux d'énergie, ou une mauvaise détermination de la symétrie et de la multiplicité e spin de l'état fondamental. L'étude de la diatomique FeC a été un point de départ intéressant pour nous donner une idée de la liaison métal-Carbone. Nous allons voir qu'en plus, leur étude nous permet de comprendre l'intensité des problèmes que l'on aurait rencontré en traitant les systèmes de type Fe_nC_m sujets de cette thèse ce qui nous conduira à nous limiter à l'étude du dicarbone de Fer ses ions (i.e. FeC_2^+ et FeC_2^-).

II.1. La molécule diatomique FeC

Les carbures métalliques diatomiques de la première série des métaux de transition ont fait l'objet de plusieurs études tant sur le plan expérimental que théorique. Toutefois, en dépit de la simplicité relative des systèmes M-C (M=Sc, Ti, V, Fe ...), leur étude a toujours constitué un défi certain. En effet, la complexité connue dans tous les systèmes contenant un métal de transition était la raison pour laquelle les calculs ab-initio sur la série M-C ne sont pas nombreux.

Concernant les études expérimentales, on peut d'abord mentionner celles réalisées en 1995 [3]. Ces expériences sont élaborées par J. Balfour et coll. avec la technique «laser-fluorescence spectroscopy». Ils ont déterminé pour la première fois la nature de l'état fondamental de FeC en phase gazeuse (i.e. $^3\Delta_i$) et la distance d'équilibre $r_e=1596(1.591)$ Å pour $X^3\Delta_3$ ($X^3\Delta_2$).

En 1996, Allen et al. [4] ont observé pour la première fois le spectre rotationnel de FeC pour confirmer finalement la symétrie de l'état fondamental $^3\Delta$ et pour déterminer les constantes rotationnelles de $^{56}Fe^{12}C$.

Six nouveaux états électroniques de FeC ont été déterminés et localisés par rapport à l'état fondamental par Brugh et Morse [5] avec la méthode « resonant two-photon ionization

spectroscopy ». Pour trois de ces états ont $\Omega=3$, pour l'un d'eux $\Omega =4$ ($^3\Phi_4$) et pour les deux autres $\Omega =2$.

Aiuchi, Tsuji et Shibuya K [6] avec «dispersed fluorescence spectroscopy» ont observé un nouvel état électronique 3460 cm^{-1} au dessus de l'état fondamental ($X^3\Delta$) il s'agit de l'état $^5\Pi_2$.

Leung et al [7] par « laser infrared spectroscopy » ont déterminé l'écart spin orbite entre l'état ($X^3\Delta_2$) et ($X^3\Delta_3$) à $329,809\text{ cm}^{-1}$.

Concernant les études théoriques, en 1996, B. K. Nash et al [8] ont étudié la structure électronique de FeC , FeC_2 , et FeC_3 au niveau SCF, MP4 et DFT. Shim et Gingerich [9] ont utilisé des méthodes multiréférences et la base double Zeta pour étudier l'état fondamental ($X^3\Delta$) et certains états excités de la molécule diatomique FeC . Hirano et al en 2001 [10], ont examiné l'état fondamental ($^3\Delta_{2,3}$) et deux états excités ($^1\Delta$ et $^5\Pi_{1,2}$) de FeC avec les méthodes multiréférences et des bases comprenant des corrections relativistes.

E.G Noya et al. [11] ont déterminé par un calcul ab-initio (calcul DFT plus bases utilisant des pseudopotentiels) les structures, les énergies de liaison et les multiplicités des spin des clusters Fe_2 , C_2 , FeC_n ($n=1-4$) et Fe_2C_n ($n=1-3$)

Finalement, l'étude théorique menée par Demeter Tzeli et al [12] traite l'état fondamental ($X^3\Delta$) et 40 états électroniques excités de FeC (cf. Figure.1).

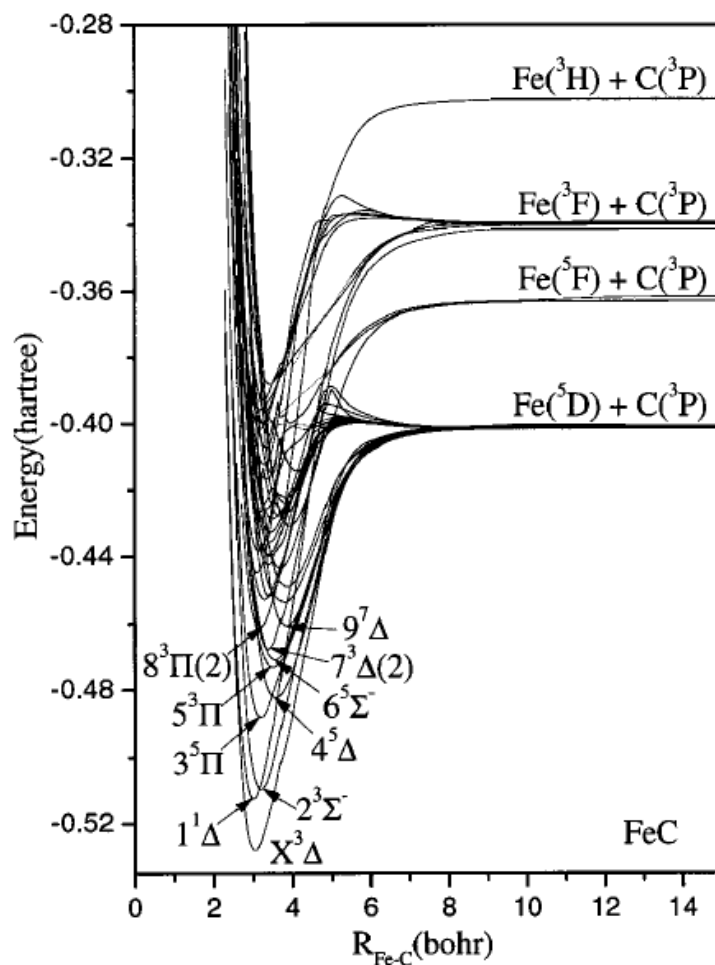


FIG. 1. Courbes d'énergie potentielle MRCI/ [7s6p4d3f/Fe cc-pVTZ/C] des états électroniques les plus bas de FeC présenté par Demeter Tzeli and Aristides Mavridis. [12]

Leurs calculs ont été réalisés au niveau IC-MRCI (Internally Contracted Multi- Reference Configuration Interaction), notée seulement MRCI. Pour la description des atomes de Fer, la base d'orbitales atomiques de type ANO de Bauschlicher a été utilisée et pour le Carbone la base cc-pVTZ. Toutes les courbes d'énergie potentielle des états électroniques liantes de FeC sont utilisées pour déduire la spectroscopie de cette molécule. Ces constantes spectroscopiques sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales. [12] De ce fait nous avons débuté notre étude par le système FeC_2 .

La figure.1 illustre la forte densité des états électronique même à basse énergie qui est une caractéristique des systèmes constitués de Fer et de Carbone d'où la complexité de notre travail.

II.2. Les molécules triatomiques FeC_2 , FeC_2^+ et FeC_2^-

De nombreuses études ont été consacrées à la nature, aux propriétés physico-chimiques, et à la réactivité des premiers intermédiaires dans les réactions métal-dicarbone; dans le but de comprendre comment la molécule de dicarbone se lie puis réagit avec les centres métalliques. Le dicarbone Fer, FeC_2 , est un modèle intéressant pour lequel des études expérimentales [1-2, 13-14] et théoriques [15-18] ont mené à des contradictions.

Les premières études expérimentales datent de 1978 [13]. Ces expériences sont élaborées par B. R. CONARD et coll. avec la technique spectrométrie de masse. Ce travail a étudié la fragmentation du pentacarbonyle de fer. Les fragments identifiés dans cette étude sont illustrés dans le Tableau ci dessous. L'examen du spectre de masse de $(Fe(CO)_5)$ révèle la présence d'un nouveau fragment, FeC_2^+ . Le potentiel d'apparition de ce fragment sous impact électronique du $Fe(CO)_5$, est (en eV): FeC_2^+ , 29.9.

Mass	Ion	Relative abundance, this work (58 eV)	Appearance potentials (eV)					This work ^a	
			Ref. 1	Ref. 2	Ref. 4	Ref. 5	Regr. result New		
40	C_2O^+	(4)							
42	$Fe(CO)^{2+}$	2.5	30.2				30.24		
56	Fe^+	50	16.1	14.70	15.31	15.99	15.51		
68	FeC^+	7			23.6		23.65		
70	$Fe(CO)_3^{2+}$	2.4						24.0	
72	FeO^+	1.2						22.5	
80	FeC_2^+	0.17						29.9	
84	$Fe(CO)^+$	100	14.0	12.90	13.39	13.76	13.18		
96	FeC_2O^+	0.8						20.2	
112	$Fe(CO)_2^+$	25	11.8	10.92	11.27	11.12	11.24		
124	$FeC_3O_2^+$	0.08						18.2	
140	$Fe(CO)_3^+$	11.9	10.3	9.89	10.01	10.04	10.08		
168	$Fe(CO)_4^+$	15.4	10.0	8.34	8.73	9.17	9.30		
196	$Fe(CO)_5^+$	5.3	8.53	8.14	8.16	8.40	8.53		

Tableau 1. Les potentiels d'apparition des ions observés de la fragmentation de $Fe(CO)_5$.

Plus récemment, Jiawen Fan and Lai-Sheng Wang [1] ont observé les spectres des photoélectrons de FeC_2^- et $FeC_2H(D)^-$ obtenus pour une énergie de photons de 3.49 eV. L'analyse du spectre a permis de montrer que l'existence d'un état excité de FeC_2 à 1 eV au dessus de l'état fondamental et que l'affinité électronique de FeC_2 est de 1.91 (10) eV. Ils ont aussi déterminé l'affinité électronique de ces molécules. Ces auteurs soulignent que des calculs

ab initio seront nécessaires pour identifier les différents états, les symétries et de confirmer leurs interprétations.

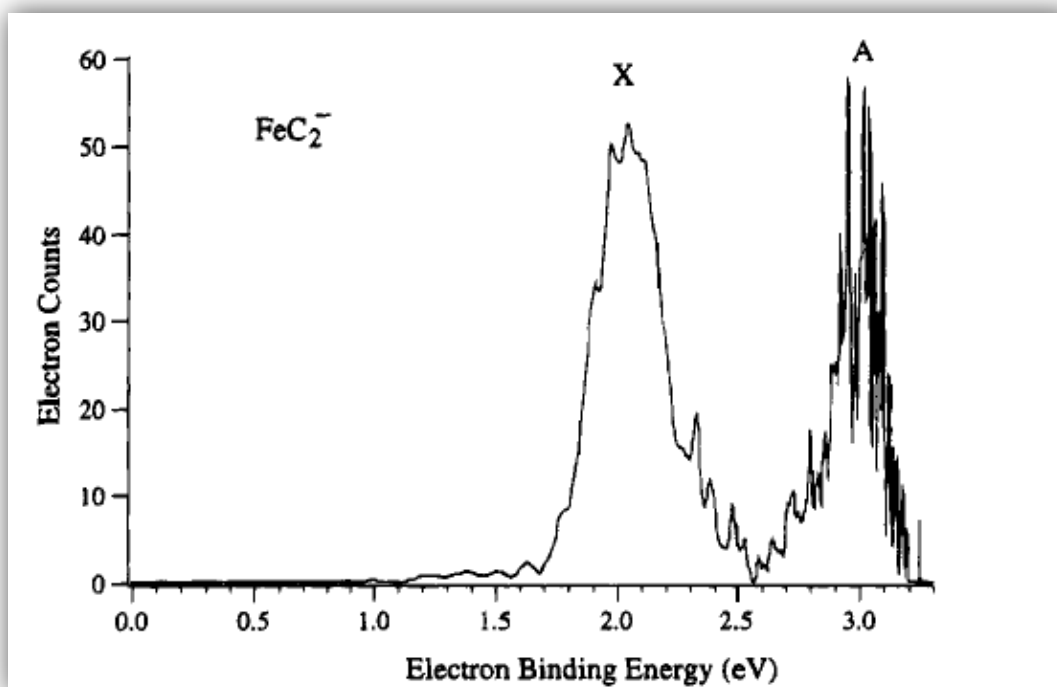


FIG. 2. Le spectre de photoélectron de FeC_2^- obtenu pour une énergie de photon de 3.49 eV.

Drechsler et al [14] en utilisant la technique PD-ZEKE-PES (Photodetachment-Zero-Kinetic-energy Photoelectron Spectroscopy) ont déterminé l'énergie d'ionisation de FeC_2 . Ces auteurs ont tenté d'attribuer le mode de vibration ν (élongation Fe-C) à environ 550 cm^{-1} par rapport à son origine 15950 cm^{-1} . Le pic situé à 24500 cm^{-1} correspond à un état excité de FeC_2 .

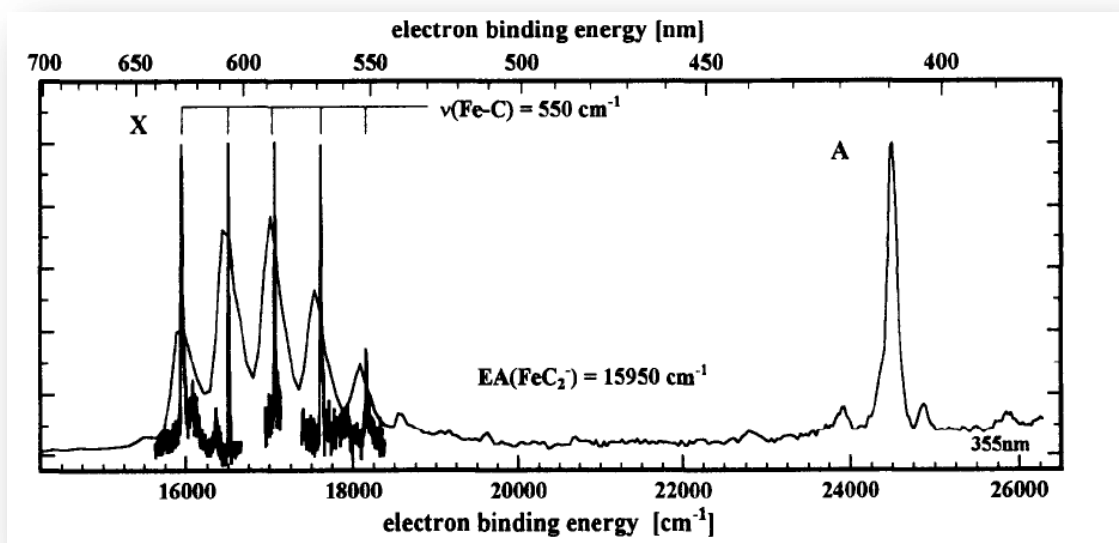


FIG. 3 Le spectre de FeC₂ obtenu par la technique PD-ZEKE-PES de la ref [14].

Le spectre de photoélectrons à été mesuré par Xi. Li et Lai-Sheng. Wang [2] avec une résolution expérimentale de l'ordre de 20 meV (voir la figure 4). Dans cet article, les auteurs ont effectué une étude systématique des structures électroniques et des liaisons chimiques entre les métaux de transition 3d et la molécule diatomique C₂. En particuliers ces auteurs ont donné des informations sur la structure vibrationnelle du spectre photoélectronique des espèces MC₂⁻ (M= Sc, V, Cr, Mn, Fe et Co), les affinités électroniques, les fréquences de vibration et des informations sur les niveaux excités de basse énergie ont été obtenus pour les MC₂. Ces spectres sont obtenus pour deux énergies des photons incidents 532 et 355 nm.

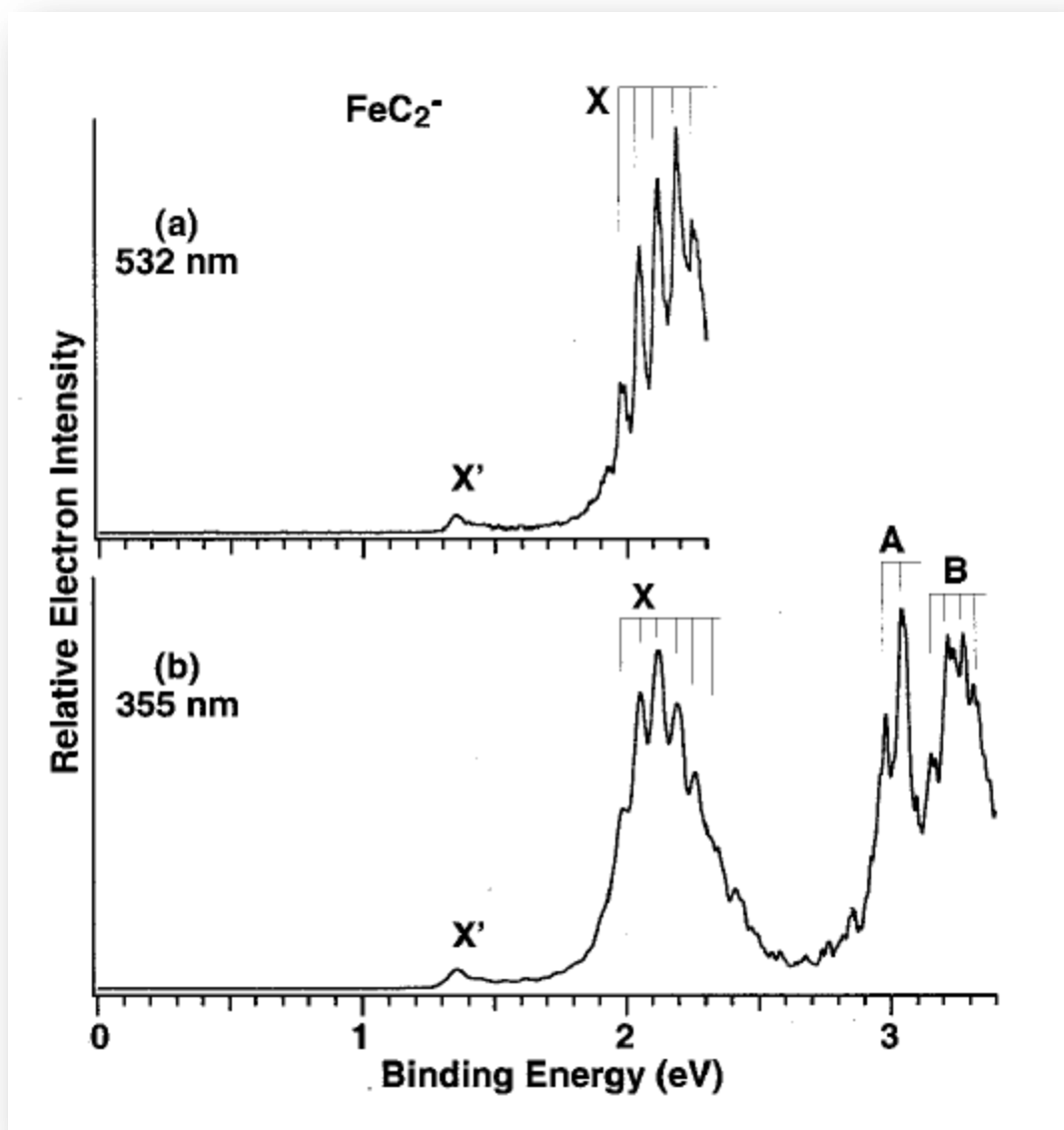


FIG. 4. Les spectres des photoélectrons (a) à 532 nm et (b) à 355 nm.

Ils ont conclu qu'une meilleure résolution est obtenue en utilisant un photon d'énergie 355 nm. La fréquence de vibration est estimée à $560(60) \text{ cm}^{-1}$. L'affinité électronique de FeC_2 mesurée est 1.98 eV depuis l'énergie de liaison pour la transition 0-0. Ils mettent en évidence l'existence d'un état noté X' issu d'un isomère de FeC_2 .

Alors que les études expérimentales se complètent et fournissent un portrait cohérent sur ce système, les données théoriques ne vont pas toutes dans le même sens. D'abord, Cao [14] a déterminé par des méthodes de calcul *ab-initio* les états électroniques les plus bas de FeC_2 et FeC_2^- . Il a examiné les structures, la stabilité, les liaisons moléculaires et les fréquences de

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

vibration des états les plus bas en énergie. Il a effectué un calcul de type CISD (Singlet and double configuration interaction) avec une base de type Huzinaga split-valence augmentée par deux fonctions de polarisation une de type « d » pour le carbone et une de type « p » pour le Fer. Ces calculs ont été effectués avec le code Gamess 90 listé dans le Tableau 1. Ces auteurs ont ensuite effectué des calculs CASPT2 avec la base ANO-S effectués avec le code MOLCAS version 5.4. Ces calculs suggèrent que les états les plus stables pour les structures pliées (cf. figure 5) sont respectivement 7A_2 pour FeC_2 et 6B_2 pour FeC_2^- .

Species state	HF/MIDI*	CISD	CISD+Q	ZPE
<i>FeC₂</i>				
7A_2	-1332.216171	-1332.232818	-1332.355692	0.158
7B_2	-1332.146325	-1332.222993	-1332.239651	0.132
5B_2	-1332.189963	-1332.199936	1332.276555	0.152
3B_2	-1332.188946	-1332.119785	-1332.233546	0.147
3A_1	-1332.180524	-1332.164003	-1332.349255	0.135
${}^5\Delta({}^5A_1)^a$	-1332.214209	-1332.124533	-1332.603561	0.173
$A^5\Sigma^-$	-1332.110398	-1332.135835	-1332.522183	0.176
$B^5\Sigma^-$	-1332.025884	-1332.129832	-1332.602592	0.175
<i>FeC₂⁻</i>				
6B_2	-1332.251952	-1332.283541	-1332.342361	0.168
4B_2	-1332.241868	-1332.228757	-1332.326156	0.163
${}^4\Delta({}^4A_1)^a$	-1332.237741	-1332.141820	-1332.325053	0.178
$A^4\Sigma^-$	-1332.127643	-1332.194031	-1332.222730	0.161
$B^4\Sigma^-$	-1332.047264	-1332.186372	-1332.209903	0.184

Tableau 2. Énergie total (en Hartree) l'énergie vibrationnel du point zéro (ZPE) pour les états les plus bas en énergie des molécules FeC_2 et FeC_2^- .

Les états électroniques de la molécule FeC_2 dans ses différentes conformations géométriques ont été étudiés en utilisant les méthodes DFT(B3LYP) et CASSCF/CASPT2 par Alexei V. Arbuznikov et al [16]. Les deux méthodes de calcul prédisent que la structure cyclique est plus stable que la structure linéaire. L'état fondamental a alors 5A_2 (Tableau 3.).

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

State	Optimal geometry		Energy		Vibrational Frequencies, cm^{-1}		
	$r(Fe-C)$ (Å)	$r(C-C)$ (Å)	Total + 1339 (hartree)	Relative ^a (kcal mol ⁻¹)	b_2	a_1	a_1
<i>Symmetric triangular (C_{2v})</i>							
3A_1	1.859	1.362	-0.694744	31.14 (29.86)	i 314	440	1394
3A_2	1.956	1.308	-0.703632	25.56 (24.99)	228	451	1647
3B_1	1.852	1.330	-0.718296	16.36 (16.44)	787	453	1543
3B_2	1.909	1.314	-0.721374	14.43 (14.06)	382	457	1625
5A_1	1.936	1.289	-0.741569	1.75 (1.75)	401	583	1741
5A_2	1.921	1.293	-0.744364	0.0 (0.0)	428	579	1719
5B_1	1.982	1.285	-0.721283	14.48 (14.34)	338	538	1756
5B_2	1.913	1.313	-0.731690	7.95 (7.67)	342	565	1620
7A_1	2.105	1.280	-0.692751	32.39 (31.78)	266	247	1785
7A_2	2.179	1.275	-0.691275	33.31 (32.91)	218	402	1825
7B_1	2.244	1.273	-0.675264	43.36 (42.81)	123	380	1838
7B_2	2.192	1.286	-0.680612	40.00 (39.66)	338	379	1775
<i>Linear ($C_{\infty v}$)</i>							
$^5\Delta$	1.780	1.294	-0.724621	12.39 (12.27)	π	σ	σ
$^5\Pi$	1.809	1.293	-0.709978	21.58 (21.47)	146	569	1778
$^7\Delta$	1.994	1.246	-0.682053	39.10 (38.64)	i 150	442	1964
<i>Nonsymmetric bent (C_2) - transition state between C_{2v} and $C_{\infty v}$ structures</i>							
$^5A'$	$r(Fe-C) = 1.786$ Å; $r(C-C) = 1.294$ Å; $\angle Fe-C-C = 131.5^\circ$		-0.722424	13.77 (13.32)	i 145	667	1746
$^5A''$	$r(Fe-C) = 1.785$ Å; $r(C-C) = 1.294$ Å; $\angle Fe-C-C = 132.6^\circ$		-0.722488	13.73 (13.28)	i 150	665	1750
<i>Linear ($D_{\infty h}$)</i>							
$^5\Sigma_g^+$	1.693	No bond	-0.523998	138.38	π_u	σ_u	σ_g
$^7\Sigma_g^+$	1.738	No bond	-0.545857	124.57	52	609	721

Tableau 3. Les géométries optimisées, les énergies et les fréquences de vibration des états électroniques de FeC_2 obtenues au niveau DFT avec les bases (14s11p6d3f)/[8s6p4d1f] pour le Fer et (9s5p1d)/[4s2p1d] pour le carbone de la ref [16].

State	CASSCF		Leading configuration ^b	CASPT2	
	Energy			Energy	
	Total + 1338 (hartree)	Relative ^a (kcal mol ⁻¹)		Total + 1338 (hartree)	Relative ^a (kcal mol ⁻¹)
<i>Symmetric triangular (C_{2v})</i>					
3A_1	-0.060185	41.17	$9a_1^2 10a_1 11a_1 5b_2^2 1a_1^2$	-0.836635	31.69
3A_2	-0.070975	34.40	$9a_1^2 10a_1 4b_2^2 5b_2^2 1a_1^2$	-0.866431	12.99
3B_1	-0.084113	26.16	$9a_1^2 10a_1 4b_1^2 5b_2^2 1a_1^2$	-0.877040	6.33
3B_2	-0.092001	21.21	$9a_1^2 10a_1 4b_1^2 5b_1^2 1a_1^2$	-0.868845	11.47
5A_1	-0.126987	-0.75	$9a_1^2 10a_1 11a_1 4b_1^2 5b_1^2 1a_1^2$	-0.883695	2.16
5A_2	-0.125793	0.0	$9a_1^2 10a_1 11a_1 4b_1^2 5b_1^2 1a_1^2$	-0.887129	0.0
5B_1	-0.115897	6.21	$9a_1^2 10a_1 11a_1 4b_1^2 5b_1^2 1a_1^2$	-0.861610	16.01
5B_2	-0.117127	5.44	$9a_1^2 10a_1 11a_1 4b_1^2 5b_1^2 1a_1^2$	-0.878128	5.65
7A_1	-0.128308	-1.58	$9a_1^2 10a_1 11a_1 12a_1 4b_1^2 5b_1^2 1a_1^2$	-0.850634	22.90
7A_2	-0.132924	-4.48	$9a_1^2 10a_1 11a_1 12a_1 4b_1^2 5b_1^2 1a_1^2$	-0.850598	22.92
7B_1	-0.121813	2.50	$9a_1^2 10a_1 11a_1 12a_1 4b_1^2 5b_1^2 1a_1^2$	-0.833488	33.66
7B_2	-0.121507	2.69	$9a_1^2 10a_1 11a_1 12a_1 4b_1^2 5b_1^2 1a_1^2$	-0.839943	29.61
<i>Linear ($C_{\infty v}$)</i>					
$^3\Delta$	-0.086628	24.58	$10\sigma^2 11\sigma^2 4\pi^2 18^3$	-0.819728	42.30
$^3\Pi$	-0.074380	32.26	$10\sigma^2 11\sigma^2 4\pi^2 18^3$	-0.820062	42.09
$^5\Sigma^+$	-0.092451	20.92	$10\sigma^2 11\sigma^2 4\pi^2 18^2$	-0.854638	20.39
$^5\Delta$	-0.108743	10.70	$10\sigma^2 11\sigma^2 4\pi^2 18^3$	-0.849784	23.43
$^5\Pi$	-0.106113	12.35	$10\sigma^2 11\sigma^2 4\pi^2 18^2$	-0.842834	27.80
$^7\Sigma^+$	-0.109664	10.12	$10\sigma^2 11\sigma^2 12\sigma^2 4\pi^2 18^2$	-0.828025	37.09
$^7\Delta$	-0.131595	-3.64	$10\sigma^2 11\sigma^2 12\sigma^2 4\pi^2 18^3$	-0.839519	29.88
$^7\Pi$	-0.119267	4.10	$10\sigma^2 11\sigma^2 12\sigma^2 4\pi^2 18^2$	-0.828066	37.06
<i>Nonsymmetric bent (C_2) - transition state between C_{2v} and $C_{\infty v}$ structures</i>					
$^5A'$	-0.104169	13.57	$13(a')^2 14(a')^2 15(a')^2 16(a')^2 4(a')^1$ $5(a')^1$	-0.848483	24.25
$^5A''$	-0.105889	12.49	$13(a')^2 14(a')^2 15(a')^2 16(a')^2 4(a')^2$ $5(a')^1$	-0.847141	25.09

Tableau 4. Les énergies et les configurations électroniques pour les états électroniques de FeC_2 des différents isomères géométriques calculées au niveau CASSCF/CASPT2 avec une base de type ANO de la ref [16].

Plus tard, Hendrickx et al [17] ont effectué des calculs aux niveaux CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) suivis par des calculs au niveau CASPT2. En utilisant le code MOLCAS 5.4. Pour la description des atomes de Fer et de carbone, la base d'orbitales atomiques ANO-S a été utilisée. Ils ont optimisé les structures électroniques des conformations d'équilibre des complexes FeC₂, FeC₃ et ses anions. Contrairement aux études ab initio précédentes, cette étude prédit que l'état fondamental de la molécule FeC₂ est ⁵A₁, alors que pour le complexe FeC₂⁻ l'état fondamental est ⁶A₁.

	State	Fe-C	C-C	Leading configuration	CASPT2 ^a
FeC ₂	⁵ A ₁	2.070	1.297	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 4b ₁ ¹ 5b ₁ ¹ 1a ₂ ¹	0.00
	⁵ B ₁	2.126	1.295	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 4b ₁ ² 5b ₁ ¹ 1a ₂ ¹	16.46
	⁵ B ₂	2.056	1.306	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 4b ₁ ¹ 5b ₂ ¹ 1a ₂ ¹	50.38
	⁵ A ₂	2.057	1.299	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 4b ₁ ¹ 5b ₁ ¹ 1a ₂ ²	1.43
FeC ₂ ⁻	⁴ A ₁	2.133	1.304	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 4b ₁ ¹ 5b ₁ ¹ 1a ₂ ¹	30.58
	⁴ B ₁	2.022	1.301	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 4b ₁ ¹ 5b ₂ ¹ 1a ₂ ²	42.34
	⁴ B ₂	2.110	1.311	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 4b ₁ ¹ 5b ₂ ² 1a ₂ ¹	25.58
	⁴ A ₂	2.136	1.258	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 4b ₁ ¹ 5b ₁ ¹ 1a ₂ ²	33.49
	⁶ A ₁	2.125	1.292	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 12a ₁ ¹ 4b ₁ ¹ 5b ₁ ¹ 1a ₂ ¹	0.00
	⁶ B ₁	2.148	1.292	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 12a ₁ ¹ 4b ₁ ¹ 5b ₁ ¹ 1a ₂ ¹	13.42
	⁶ B ₂	2.114	1.280	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 12a ₁ ¹ 4b ₁ ¹ 5b ₂ ¹ 1a ₂ ¹	13.74
	⁶ A ₂	2.121	1.264	9a ₁ ² 10a ₁ ² 11a ₁ ⁴ 12a ₁ ¹ 4b ₁ ¹ 5b ₁ ¹ 1a ₂ ²	16.46

^a With respect to the ⁵A₁ ground state for FeC₂ and ⁶A₁ for FeC₂⁻. Relativistic effects are accounted for.

Tableau 5. Les distances d'équilibre (Å), les configurations électroniques et les écarts énergétiques ΔE (kcal / mol) calculés au niveau CASPT2 pour différents états électroniques de FeC₂ et FeC₂⁻ de la Réf [17]

Le dicarbone de Fer a été récemment réexaminé par Mikhail V. Ryzhkov et al.[18] en utilisant la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code DMol³. Les résultats pour cette molécule limités à l'étude de l'état fondamental ont confirmé la géométrie pliée de ce dernier.

Finalement une étude récente de Zhu et al [19] considère que l'état ⁵A₂ est bien l'état fondamental en se basant sur un calcul DFT avec la base B3LYP/6-311+G*. Cet article qui est le plus récent est le point de départ de nos calculs.

III. Détails de calcul

L'incertitude sur la nature des états fondamentaux de FeC_2 , FeC_2^+ et FeC_2^- et le peu de cohérence entre les résultats théoriques, la première étape de notre travail : vérifier la nature de l'état fondamental de FeC_2 et de reproduire les structures fournies par Zhu et al.

III.1. Calculs DFT

Notre stratégie était de reproduire et de vérifier les structures fournies par Wulue Zhu et Guoliang Li [19] afin de comprendre les désaccords observés entre les calculs de chimie quantique dans les travaux précédents.

Les optimisations de géométrie effectuées au cours de la première étape ont été faites en utilisant la méthode de la fonctionnelle densité (DFT) au niveau B3LYP/6-31+G. Dans une deuxième l'étape, nous avons utilisé une base plus grande, 6-311+G*[20-21], afin de mieux décrire les liaisons et l'atome de Fer. La vérification de l'état stationnaire est possible grâce à un calcul vibrationnel de fréquence (pour un minimum toutes les fréquences doivent être positives). Tous les calculs théoriques ont été effectués en utilisant le logiciel de chimie quantique Gaussian version 09 [22], le logiciel de visualisation des différentes structures et orbitales moléculaires étant Gauss-view.

Pour le dicarbone de Fer et ses ions (i.e. FeC_2^+ et FeC_2^-), nous distinguons trois structures géométriques différentes: 2 linéaires caractérisées par la position de l'atome de Fer par rapport à C_2 et une coudée (cf. Figure 5.).

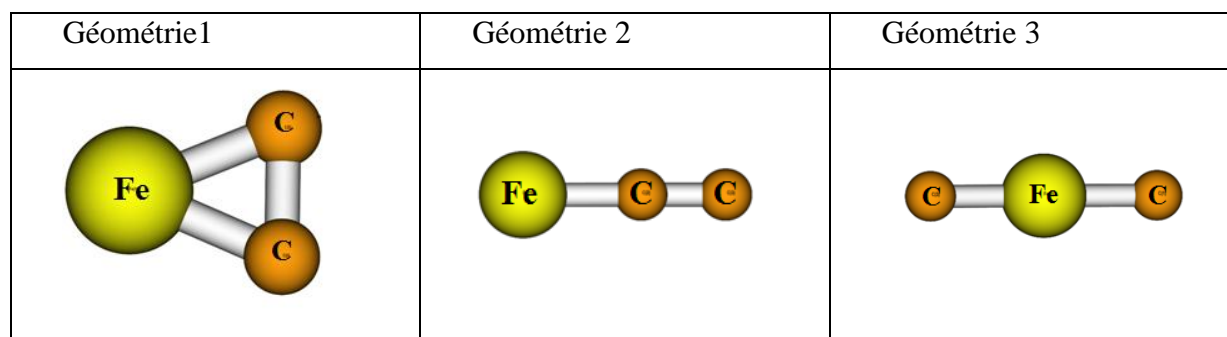


FIG. 5: Les différentes structures d'équilibre de FeC_2 , FeC_2^+ et FeC_2^- .

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

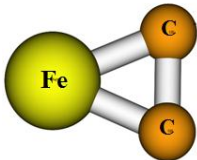
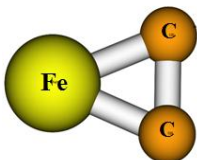
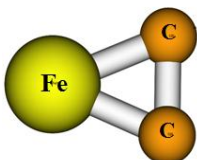
Ces isomères ont été utilisées pour réoptimiser les structures et déterminer les fréquences de vibration des différentes multiplicités de spin i.e.

- Les singlets, les triplets, les quintets et les septuplets pour FeC_2 .
- Les doublets, les quartets et les sextuplets pour FeC_2^- et FeC_2^+ .

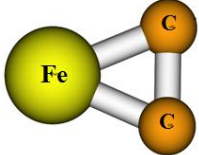
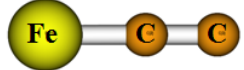
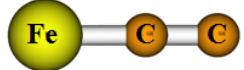
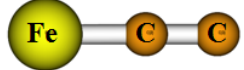
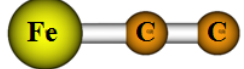


Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux **6**, **7** et **8**. Nous présentons dans ces tableaux les géométries optimisées au niveau **B3LYP/6-311+G*** relatives aux différentes conformations ainsi que les énergies correspondantes. Nous avons calculé l'état le plus bas pour chaque multiplicité de spin.

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

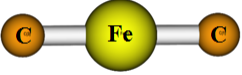
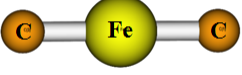
Tableau 6: Géométries optimisées, énergies calculées au niveau B3LYP/6-311+G* et les fréquences de vibration des états électroniques de FeC_2 .

	<i>Multiplicité de spin</i>	<i>Géométrie Optimisée</i>		<i>Energie/ eV</i>	<i>Fréquence vibrationnel / cm^{-1}</i>		
		r(Fe-C) / Å	r(C-C) / Å				
<i>Symétrie triangulaire FeC_2 (géométrie 1)</i>							
	1	1.742	1.349	1.6543	543	566	1463
	3	1.867	1.347	1.0394	i 394	436	1422
	5	1.915	1.299	0	335	567	1645

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

	7	2.099	1.267	1.0620	242	277	1803
<i>Symétrie Linéaire : C-C-Fe (géométrie 2)</i>							
	1	1.748	1.291	3.0667	i 92	289	594
	3	1.800	1.287	1.8218	i 99	228	520
	5	1.808	1.280	0.5798	98	206	536
	7	1.847	1.305	1.6695	i 56	i 56	516
<i>Symétrie Linéaire : C-Fe-C (géométrie 3)</i>							
	1	1.789	3.578	9.0512	i 110	653	743
	3	1.788	3.576	4.2742	i 139	488	617

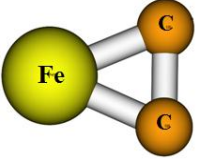
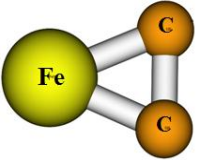
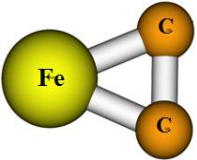
Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

	5	1.694	3.388	5.8353	43	605	725
	7	1.737	3.473	5.2481	120	268	777

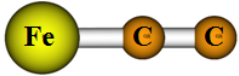
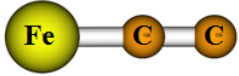
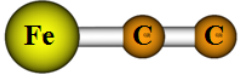
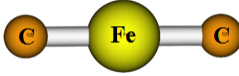
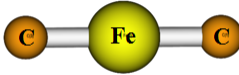
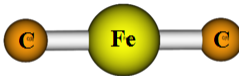
Ce tableau nous indique que la conformation coudée est la plus stable, vu qu'elle présente l'énergie la plus basse. Elle correspond au minimum global pour le quintuplet et plus particulièrement pour une géométrie coudée et un état fondamental 5B_2 . L'écart énergétique entre l'état fondamental de la structure coudée et l'état fondamental de la structure linéaire (Fe-C-C) est de l'ordre de 0.57 eV. Nous constatons également que parmi les structures linéaires (celles notées géométrie 2) sont les plus basses énergétiquement et très voisines du minimum global. Leur stabilité s'explique par la forte liaison entre C_2 comparée à celle de FeC. Nous constatons également que les états excités ont une énergie très proche de celle de l'état fondamental. Ces isomères, constituant autant de minima locaux sur les surfaces de potentiel, sont très proches énergétiquement et compliquent encore plus la description électronique. On remarque aussi que les états singulets sont plus hauts énergétiquement que les états triplets, quintuplets et septuplets des trois géométries de cette molécule.

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

Tableau 7 : Géométries optimisées, Energies calculées au niveau B3LYP/6-311+G* et les fréquences de vibration des états électroniques de FeC_2^+ .

	Multiplicité de spin	Géométrie Optimisée		Energie/hartree	Fréquence vibrationnel / cm^{-1}		
		$r(Fe-C) / \text{Å}$	$r(C-C) / \text{Å}$				
<i>Symétrie triangulaire FeC_2^+ (géométrie 1)</i>							
	2	<i>Pas de convergence</i>					
	4	1.974	1.300	0.211	<i>i 615</i>	467	1660
	6	1.984	1.282	0	350	437	1716

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

<i>Symétrie Linéaire : [C-C-Fe]⁺ (géométrie 2)</i>							
	2	1.869	1.261	1.208	<i>i 27</i>	214	463
	4	1.780	1.338	1.842	<i>i 99</i>	228	520
	6	1.780	1.331	0.441	<i>i 249</i>	539	1657
<i>Symétrie Linéaire : [C-Fe-C]⁺ (géométrie 3)</i>							
	2	1.804	1.804	4.702	<i>i 301</i>	610	651
	4	1.740	1.740	6.297	<i>i 216</i>	105	672
	6	1.726	1.726	6.287	152	189	706

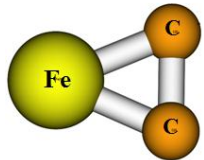
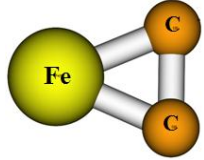
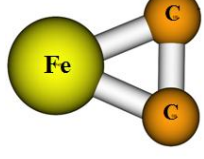
L'optimisation de géométrie aux niveaux B3LYP/6-311+G* prédit que l'ion moléculaire FeC_2^+ est coudé. Il appartient au groupe de symétrie C_{2v} et son fondamental est l'état ${}^6\Delta$ pour lequel la molécule a des longueurs et des angles de liaison presque égaux. Ses angles de valence valent environ 120° et ses longueurs de liaison sont en angström $R_{FeC}=1.984$ et $R_{CC}=1.282$. Ces calculs s'accordent raisonnablement avec les résultats

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

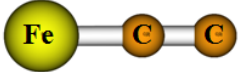
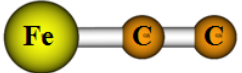
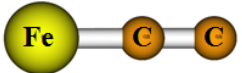
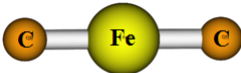
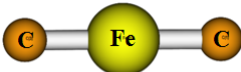
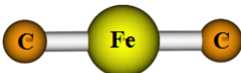
théoriques de W. Zhu et G. Li. [19] Nous constatons également que parmi les structures linéaires, celle notée 2 est plus basse énergétiquement que la structure 3. La conformation 3 est la moins stable à cause de la liaison C_2 .

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

Tableau 8 : Géométries optimisées, Energies calculées au niveau B3LYP/6-311+G* et les fréquences de vibration des états électroniques de FeC_2^- .

	Multiplicité de spin	Géométrie Optimisée		Energie/ hartree	Fréquence vibrationnel / cm^{-1}		
		r(Fe-C) / Å	r(C-C) / Å				
Symétrie triangulaire FeC_2^- (géométrie 1)							
	2	1.877	1.325	2.415	i 1340	441	1470
	4	1.936	1.302	0.554	375	458	1607
	6	2.020	1.283	0.357	144	463	1732
Symétrie Linéaire : $[Fe-C-C]^-$ (géométrie 2)							

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

	2	1.873	1.264	1.502	212	474	1853
	4	1.860	1.265	0	125	485	1849
	6	1.912	1.270	0.241	375	458	1607
Symétrie Linéaire : [C-Fe-C] (géométrie 3)							
	2	1.791	1.791	5.327	i 301	i 92	632
	4	1.794	1.794	6.499	i 201	662	721
	6	1.720	1.720	5.085	i 249	595	794

L'optimisation de géométrie aux niveaux B3LPY. /6-311+G* prédit que l'ion moléculaire FeC_2^- est linéaire. Contrairement aux systèmes FeC_2 et FeC_2^+ , la structure linéaire dans sa géométrie noté 2 est la plus stable. Les longueurs de liaison sont $r_{FeC}=1.860\text{Å}$ et $r_{cc}=1.265\text{Å}$. Notons que l'énergie du sextuplet de la même conformation est très proche de celle de l'état quartet.

C'est pourquoi on peut s'attendre à ce que cet ordre change en fonction du niveau de calcul i.e. de la corrélation électronique. Les états doublets, quartets et sextuplets de la géométrie 3 sont plus hauts énergétiquement que ceux issus de la géométrie 2.

On peut utiliser ces calculs pour déduire l'affinité électronique ainsi que l'énergie d'ionisation de FeC_2 . Les valeurs calculées sont respectivement, égale à $EA(FeC_2)=1.893\text{ eV}$ et $IP(FeC_2)=8.546\text{ eV}$. Il faut noter que notre valeur pour l'affinité électronique est inférieur aux valeurs expérimentales à savoir $EA(FeC_2)=1.98\text{ eV}$ [2] et $EA(FeC_2)=1.91(10)\text{ eV}$ [1].

A ce stade, l'analyse de la fonction d'onde nous a permis de confirmer le caractère multiconfigurationnel de notre système. Le traitement DFT n'est donc plus valable et on doit aller au delà de ce calcul. Un traitement multiconfigurationnel est donc nécessaire pour obtenir une description qualitativement correcte de la structure électronique.

III.2. Calculs post-Hartree-Fock

1. Base utilisée

La base d'orbitales atomiques aug- Correlated Consistent Polarised Valence triple- ζ (*aug-ccpVTZ*) de Dunning [23-24] a été utilisée pour étudier la structure électronique du système triatomique FeC_2 , dans les états électroniques les plus bas. Les orbitales qui caractérisent chaque atome sont réparties comme suit :

- Pour l'atome du Fer: spdfg aug-cc-pVTZ (21s, 17p, 9d, 3f, 2g) / [8s, 7p, 5d, 3f, 2g]
- Pour le carbone : spdf aug-cc-pVTZ (11s, 6p, 3d, 2f) / [5s, 4p, 3d, 2f].

Comme les programmes moléculaires ne traitent pas les groupes infinis, nous avons formé à partir des fonctions gaussiennes contractées, des fonctions gaussiennes de symétrie C_{2v} pour étudier les géométries linéaires et de symétrie C_s pour étudier les géométries pliées.

2. Etats moléculaires possibles du système FeC₂

Le système moléculaire FeC₂ peut se dissocier suivant deux modes de dissociation :



Nous avons déterminé à l'aide des données expérimentales [25-26], et des règles d'addition des moments cinétiques appliquées aux molécules triatomiques [27], la disposition relative des différentes asymptotes correspondant aux deux modes de dissociation.

Nous présentons dans le **Tableau 9** les limites de dissociation, les énergies ainsi que les états moléculaires résultants des deux modes de dissociation.

Tableau 9 : Limites de dissociation et états moléculaires de FeC₂

<i>mode</i> <i>s</i>	<i>Produits de dissociation</i>	<i>Energie</i> <i>(eV)^a</i>
<i>(a)</i>	(FeC ₂) (⁵ Σ ⁺ , ⁵ Π, ⁵ Δ) → Fe(^{a5} D _g) + C ₂ (X ¹ Σ ⁺ _g)	<i>0.0^b</i>
<i>(a)</i>	(FeC ₂) (^{3,5,7} Σ ⁺ , ^{3,5,7} Σ ⁻ , ^{3,5,7} Π(2), ^{3,5,7} Δ, ^{3,5,7} Φ) → Fe(^{a5} D _g) + C ₂ (^{a3} Π _u)	<i>0.09</i>
<i>(a)</i>	(FeC ₂) (^{3,5,7} Σ ⁻ , ^{3,5,7} Π, ^{3,5,7} Δ) → Fe(^{a5} D _g) + C ₂ (^{b3} Σ ⁻ _u)	<i>0.797</i>
⋮		⋮
<i>(b)</i>	(FeC ₂) (^{1,3,5} Π, ^{1,3,5} Δ, ^{1,3,5} Φ) → FeC(X ³ Δ) + C(³ P _g)	<i>2.31</i>

^aLes données suivantes de la référence [27] sont utilisées pour situer les asymptotes : (C₂: D₀=6.21 eV), (FeC: D₀=3.9 eV)

^bLa référence d'énergie est prise pour l'asymptote la plus basse Fe(^{a5}D_g) + C₂(X¹Σ⁺_g)

La référence d'énergie dans **Tableau 9** est prise au niveau de l'asymptote de dissociation la plus basse correspondant à Fe(^{a5}D_g) + C₂(X¹Σ⁺_g) associée au premier mode de dissociation du système FeC₂. Pour le deuxième mode de dissociation FeC + C, l'asymptote la plus basse en énergie est FeC(X³Δ) + C(³P_g) située à 2.31 eV au-dessus de l'asymptote de dissociation Fe(^{a5}D_g) + C₂(X¹Σ⁺_g).

L'examen du **Tableau 9** montre que le mode (a) conduit aux asymptotes de dissociation les plus basses énergétiquement. C'est la raison pour laquelle nous avons limité notre étude à ce mode de dissociation.

3. Méthodes de calcul

Une exploration rapide avec la méthode CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) [28] des états électroniques et des limites de dissociation de ce système a été faite afin de déterminer une valeur approximative de la géométrie d'équilibre des états électroniques liés ainsi que pour explorer la nature des états qui corrélerent avec chacune des limites de dissociation les plus basses. Un premier test est réalisé ici pour le système neutre.

Tous les calculs de la structure électronique ont été faits en utilisant les méthodes de calcul ab-initio de type CASSCF avec le programme MOLPRO [29], avec le groupe de symétrie C_s . Tous les états électroniques ayant la même multiplicité de spin ont été calculés ensemble avec le même poids.

Nous donnons sur la figure 7 des coupes à une dimension des fonctions d'énergie potentielle des états quintuplets de FeC_2 en géométrie pliée pour une distance $CC = 1.28 \text{ \AA}$. Cette valeur correspond à la distance d'équilibre C—C de la molécule C_2 dans son état fondamental [30]. Sur cette figure nous avons représenté la variation de ces fonctions d'énergie potentielle en fonction de la distance Z (voir Figure 6).

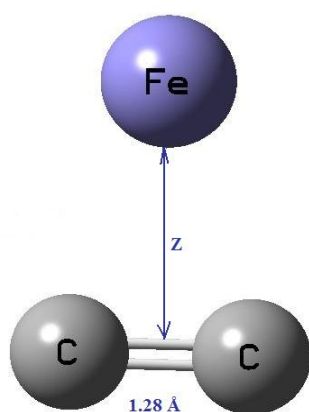


Figure 6: Représentation d'une coupe à une dimension en géométrie pliée de FeC_2 suivant l'élongation Z . La distance CC étant fixée à 1.28 \AA qui correspond à la géométrie d'équilibre de la molécule C_2 .

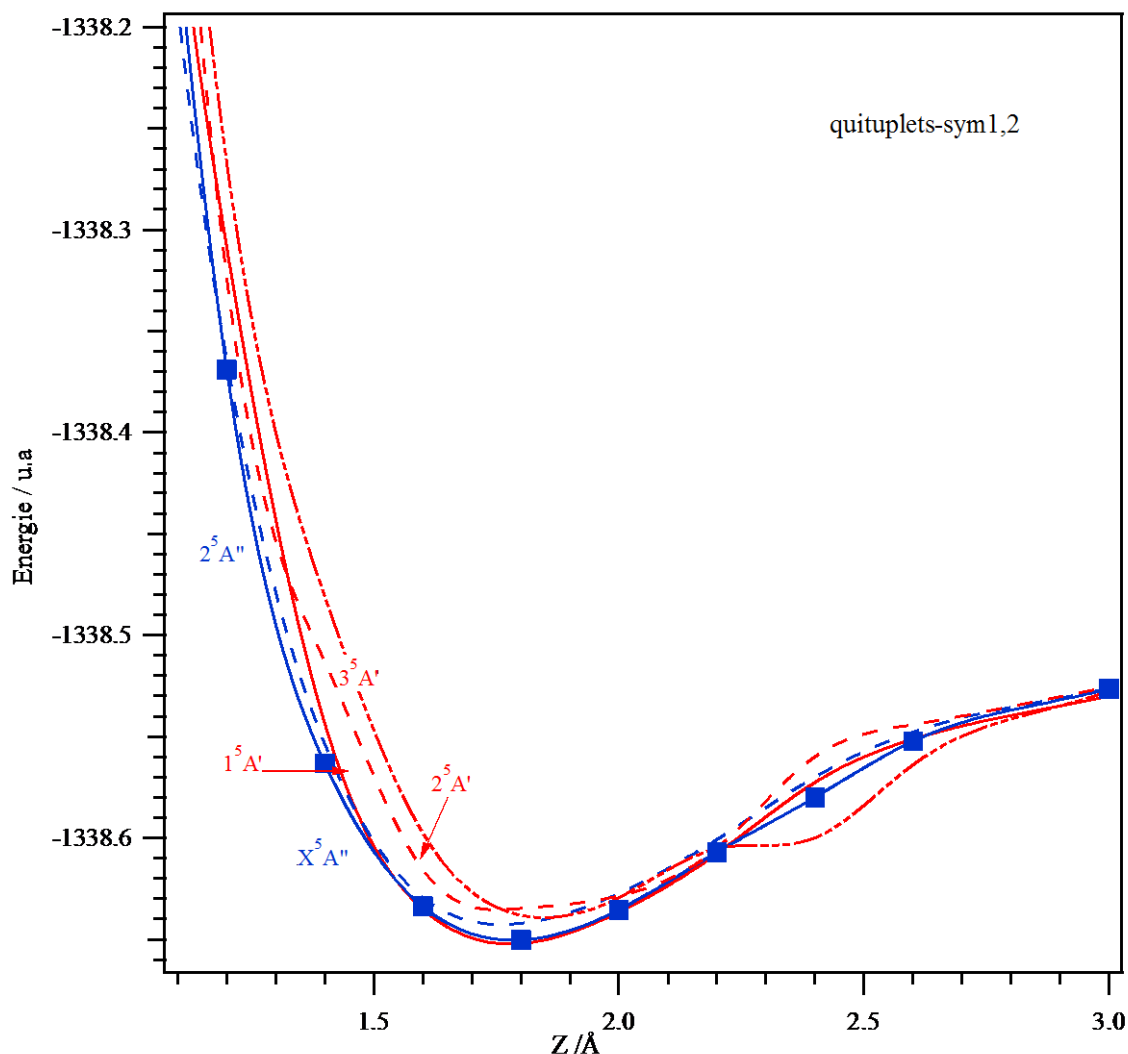


Figure 7 : Coupes des fonctions d'énergie potentielle CASSCF des états quintuplets A' et A'' le long du chemin de dissociation Fe—C₂.

Les coupes d'énergie potentielle représentées sur la figure 7, montrent que les états sont très proches les uns des autres et pour certains points il y a une quasi-dégénérescence. Il faut préciser que les états électroniques issus du mode de dissociation (a) que nous voulons décrire sont impliqués dans plusieurs intersections coniques dont il faut tenir compte dans le calcul *CASSCF* moyenné.

L'analyse des fonctions d'onde nous a permis de remarquer qu'elle **n'est pas stable** le long de l'élongation et cela peut causer une mauvaise description de la corrélation électronique. Les erreurs éventuellement dues à une mauvaise description de la corrélation électronique peuvent donc entraîner une inversion de niveaux d'énergie, ou une mauvaise détermination de l'état fondamental.

Nos résultats préliminaires montrent aussi que ce calcul exige un développement sur un grand nombre de configurations sans forcément arriver à la convergence. En effet, il est important de souligner que ces calculs sont assez volumineux et demandent une énorme capacité de stockage.

Pour soulever les problèmes rencontrés au cours de ce calcul, on doit examiner trois points:

- La base
- L'espace Actif
- La méthode de calcul

Choix de l'espace actif et de la base

Pour le choix de la base, On a pensé que la base du Fer aug-cc-pVTZ n'était pas suffisante pour décrire notre système. Il est donc intéressant de travailler avec un nombre réduit d'électrons de valence à traiter explicitement. Nous avons pensé d'essayer des pseudo-potentiels adaptés à notre problème. D'où l'idée de collaborer avec les membres du **Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques UMR5626** de l'Université Paul Sabatier et particulièrement avec Nadia BEN AMOR et Aude SIMON.

Dans le cadre de cette collaboration, nous avons décidé de démarrer une série de tests sur le choix de l'espace actif c'est à dire des orbitales moléculaires qui le composent. Nous avons choisi deux bases de fonctions gaussiennes optimisées de Dunning [23-24] aug-cc-pVDZ et aug-cc-pVTZ à titre comparatif pour tester l'effet de la base sur la description de ce système. Pour examiner l'effet de la corrélation on a procédé à un calcul CASSCF suivi d'un calcul CASPT2. Tous ces calculs ont été faits avec la version 2010.1 de MOLPRO et la version 7.2 de MOLCAS.

Nous avons effectué une étude systématique sur le choix de l'espace actif. Ces calculs sont faits dans le groupe de symétrie C_s pour la géométrie suivante: $R_{FeC}=1.923 \text{ \AA}$, $R_{CC}=1.28 \text{ \AA}$ and $\theta=70.418^\circ$ ce qui correspond à la géométrie optimisée de Zhu et al[19].

Nous avons calculé l'énergie verticale des états électroniques de différentes multiplicités de spin de la structure pliée de Zhu et al.

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

Tableau 9 : Description des espaces actifs utilisés, nombre d'orbitale de valence, nombre d'électrons de valence correspondante, nombre de fonctions d'état de configuration (CSFs), occupation du disque dur et temps de calcul (en secondes) pour l'évaluation de l'énergie totale de l'état fondamental de FeC_2 . Les calculs présentés dans ce tableau ont été réalisés dans le groupe de symétrie C_s , pour $R_{FeC}=1.923 \text{ \AA}$, $R_{CC}=1.28 \text{ \AA}$ and $\theta=70.418^\circ$. Les calculs présentés dans ce tableau ont été réalisés au niveau CASSCF/aug-cc-pVTZ avec la version 2008.1 de MOLPRO.

Occupation	Closed	Active	Nbre d'orbitale Active	Nbre d'électron de valence	CAS	CSFs	Occupation disque dur	Temps CPU/ s
(19 6)	(13 3)	(6 3)	9	6	(9,6)	520	436.64 MB	1331.00
(19 6)	(12 4)	(7 2)	9	6	(9,6)	560	421.23 MB	1769.47
(19 6)	(12 3)	(7 3)	10	8	(10,8)	4120	1.44 GB	9063.64
(19 6)	(11 4)	(8 2)	10	8	(10,8)	4240	1.41 GB	6261.21
(19 6)	(12 2)	(7 4)	11	10	(11,10)	22715	3.69 GB	37044.74
(19 6)	(11 3)	(8 3)	11	10	(11,10)	97950	6.90 GB	70775.04
(18 6)	(10 2)	(8 4)	12	14	(12,14)	70754	8.17 GB	83889.71
(19 6)	(10 2)	(9 4)	13	14	(13,14)	357872	9.18 GB	92326.17
(19 6)	(9 2)	(10 4)	14	16	(14,16)	1139240	18.36 GB	58986.91

Par exemple, CAS(10,4) désigne CAS (nombre d'orbitale moléculaire, nombre d'électron de valence).

Le temps CPU indiqué dans ce tableau correspond au temps nécessaire pour une évaluation totale de l'énergie, c'est-à-dire le calcul des intégrales, le calcul Hartree-Fock de référence et le calcul propre de la méthode. Pour une même base atomique (aug-cc-pVTZ en l'occurrence), l'espace actif (14,16) est plus coûteux en temps de calcul et en occupation de l'espace disque que l'espace actif (13,14). En effet, l'augmentation de la taille de l'espace actif même d'une seule orbitale demande une énorme capacité de stockage surtout quand on tend à considérer toute la valence. Donc il faut trouver un compromis entre précision de nos résultats et le coût de calculs.

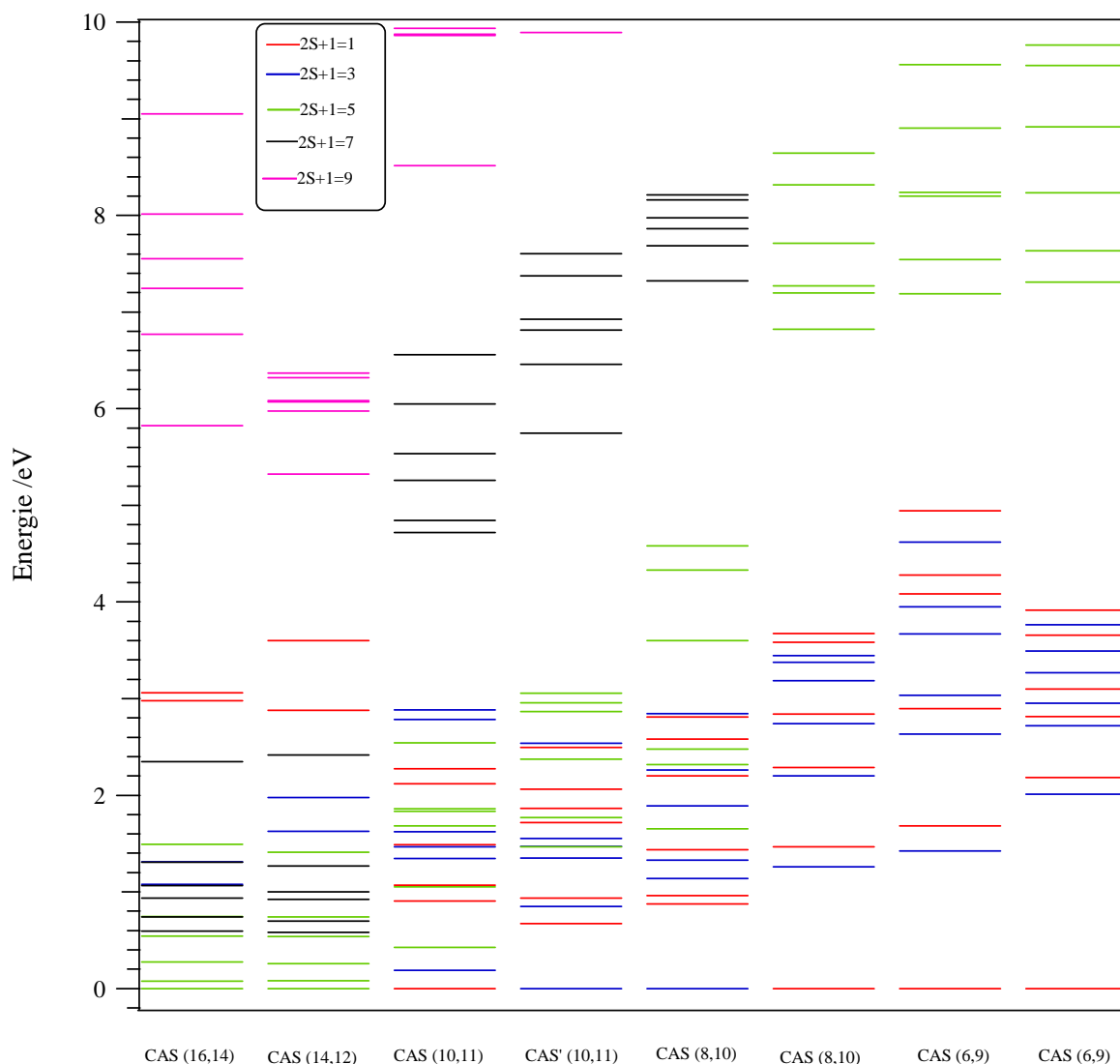


Figure 8: Energies verticales des états électroniques de FeC_2 pour les différentes multiplicités de spin calculées au niveau CASSCF avec la base aug-cc-pVTZ et pour différents espaces actifs. Les calculs sont faits dans le groupe C_s . Les caractéristiques des calculs sont données dans le tableau ci-dessus. Ces calculs ont été effectués pour la géométrie : $FeC = 1.923 \text{ \AA}$, $CC = 1.28 \text{ \AA}$ et angle $CFeC = 70.418^\circ$, ce qui correspond à la géométrie optimisée par gaussian (B3LYP/6-311+G*, Ref. [19]) pour l'état quintet le plus bas.

La différence entre CAS(10,11) et CAS'(10,11) est respectivement que la première considère 7 (8) orbitales actifs pour la symétrie A' et 4 (3) orbitales en symétrie A'' .

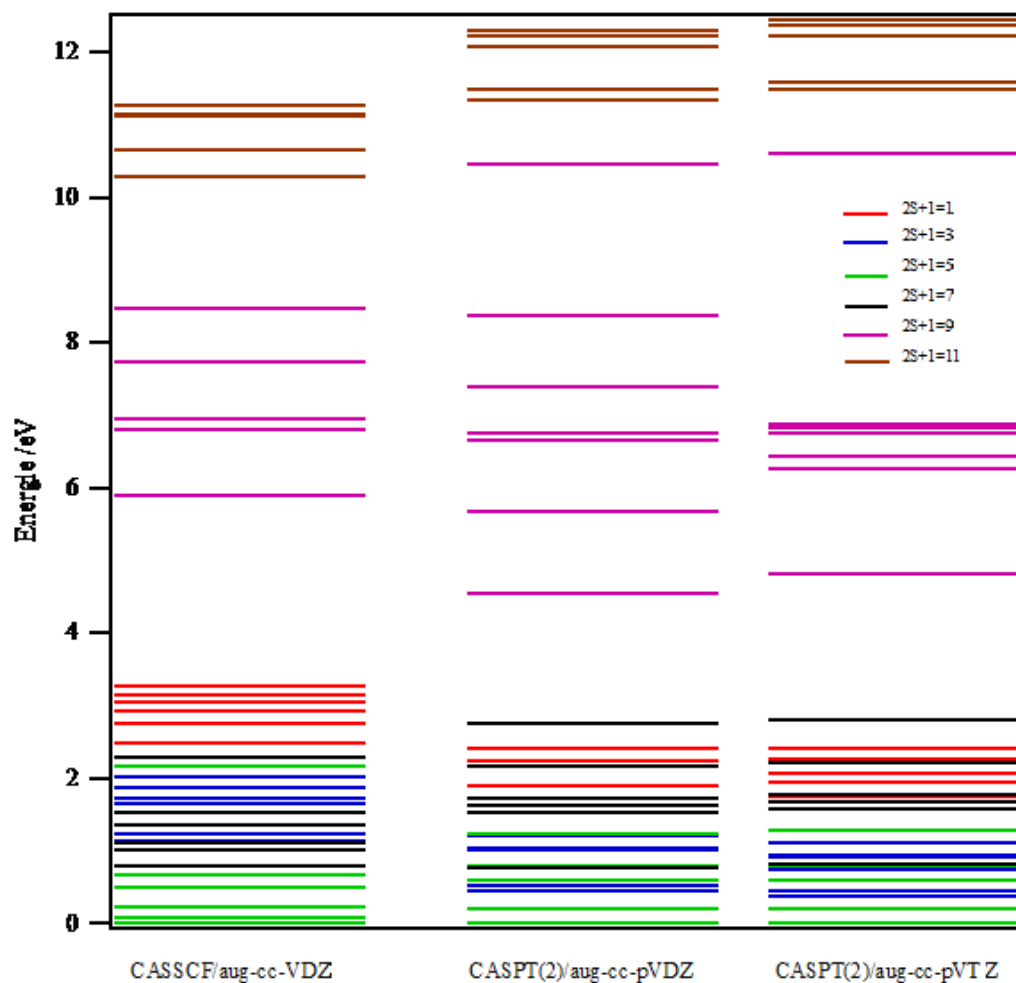


Figure 9: Energie verticales des états électroniques de différentes multiplicités de spin calculées au niveau CASSCF et CASPT2 avec la base aug-cc-pVDZ et aug-cc-pVTZ pour l'espace actif CAS(12,11). Les calculs sont faits dans le groupe C_s .

Au cours de ces calculs nous avons moyenné les états de même symétrie (ces états ont été optimisés simultanément avec le même poids). Durant cette étude nous nous sommes confrontés à plusieurs problèmes de convergence qui sont dus d'une part à la difficulté de décrire les orbitales «d» du Fer et de ne pas considérer les orbitales 4p dans l'espace de valence dans le calcul CASPT2. D'autre part, ce calcul demande un espace disque énorme.

La figure 8 montre que l'ordre des états évolue rapidement avec l'espace actif. En ajoutant une orbitale active pour passer de CAS(10,11) à CAS(14,12) on a changé la nature de l'état fondamental ainsi que l'ordre des états électroniques.

L'augmentation de la taille de l'espace actif tend à stabiliser les quintuplets. Donc l'augmentation de l'espace actif est en faveur des états hauts spin (voir figure 8).

La figure 9 nous permet de remarquer que pour un calcul de type CASPT2 la base aug-cc-pVDZ est suffisante pour décrire le système car il n'y a pas d'amélioration nette des résultats avec aug-cc-pVTZ. Il n'y a donc pas la nécessité d'utiliser des pseudopotentiels.

En comparant dans la figure 9 le calcul CASSCF/ aug-cc-pVDZ et le calcul CASPT2/ aug-cc-pVDZ on peut souligner l'importance de la corrélation.

Figures 8 et 9 montre qu'il y a une très forte densité d'états électroniques surtout à très basse énergie.

En deuxième étape, pour examiner l'influence du choix de l'espace actif, nous avons fixé l'angle θ (voir figure 1) à 180° et la distance CC à sa valeur d'équilibre dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$, à savoir 1.28 Å. Les résultats de ces coupes CASSCF à une dimension, des surfaces d'énergie potentielle, des états électroniques quintuplets les plus bas de FeC_2 le long de la distance internucléaire FeC sont donnés respectivement pour l'espace actif CAS(10,11) et CAS(16,14) sur les figures 10 et 11.

D'après ces figures nous pouvons constater que :

- L'état le plus stable pour les quintuplets de la structure linéaire calculée au niveau CASSCF/aug-cc-pVTZ pour un espace actif contenant 10 électrons de valence répartis dans 11 orbitales de valence est un état $^5\Sigma^+$ alors que celui issu d'un espace de type CAS(16,14) est un état $^5\Delta$.
- On remarque aussi une inversion de niveaux d'énergie. Par exemple $1^5\Sigma^+$ était le premier état excité pour les états quintuplets calculés dans la figure 10 alors qu'il a passé à $1^5\Delta$.
- On remarque aussi un éclatement des asymptotes. En effet on a pour un CAS(10,11) quatre limites de dissociation alors que CAS(16,14) n'en présente que trois.
- Pour un CAS(10,11) on a une mauvaise description des états électroniques aussi bien dans la région d'équilibre que dans la dissociation.

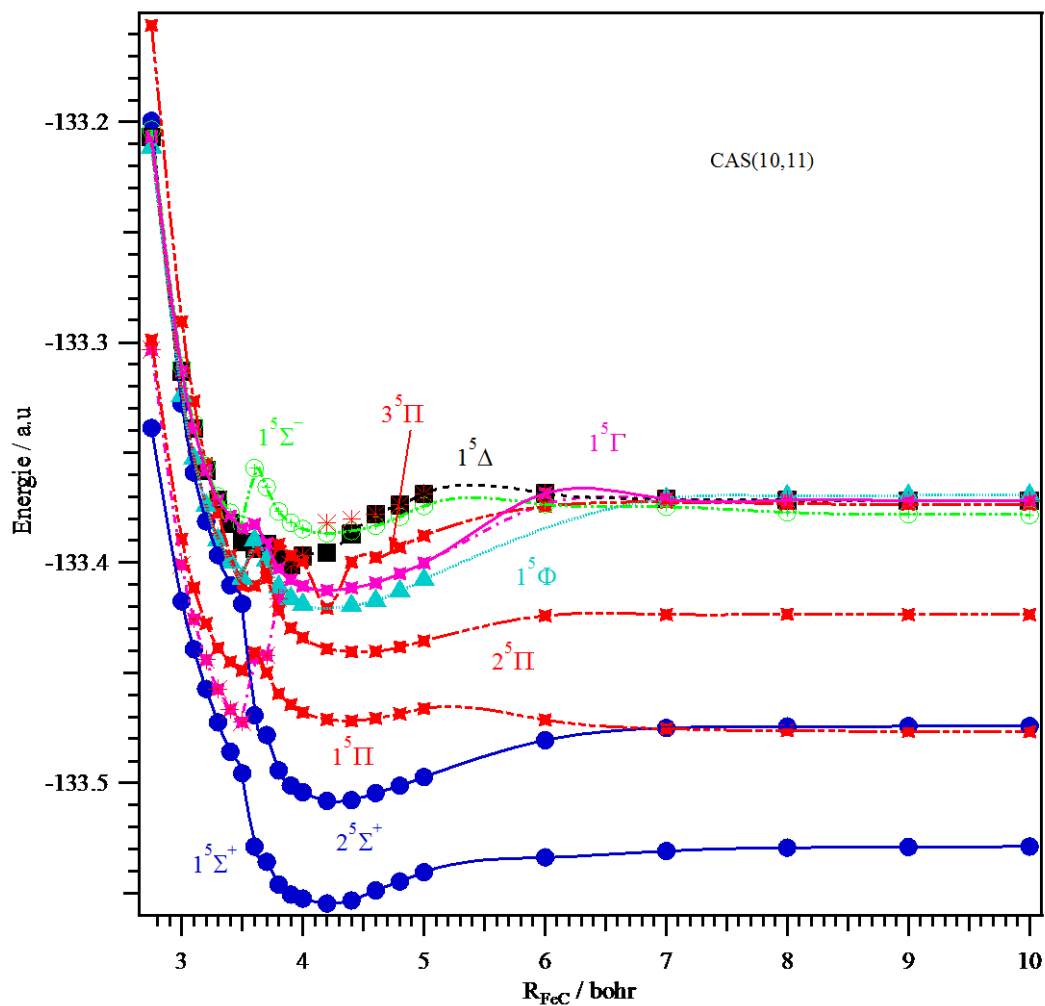


Figure 10. Coupe à une dimension des états électroniques quintuplets calculés au niveau CASSCF/aug-cc-pVTZ du système FeC_2 selon la coordonnée d'élongation FeC pour, $r_{cc} = 2.348$ bohr et $\theta = 180^\circ$ dans l'espace CAS(10,11).

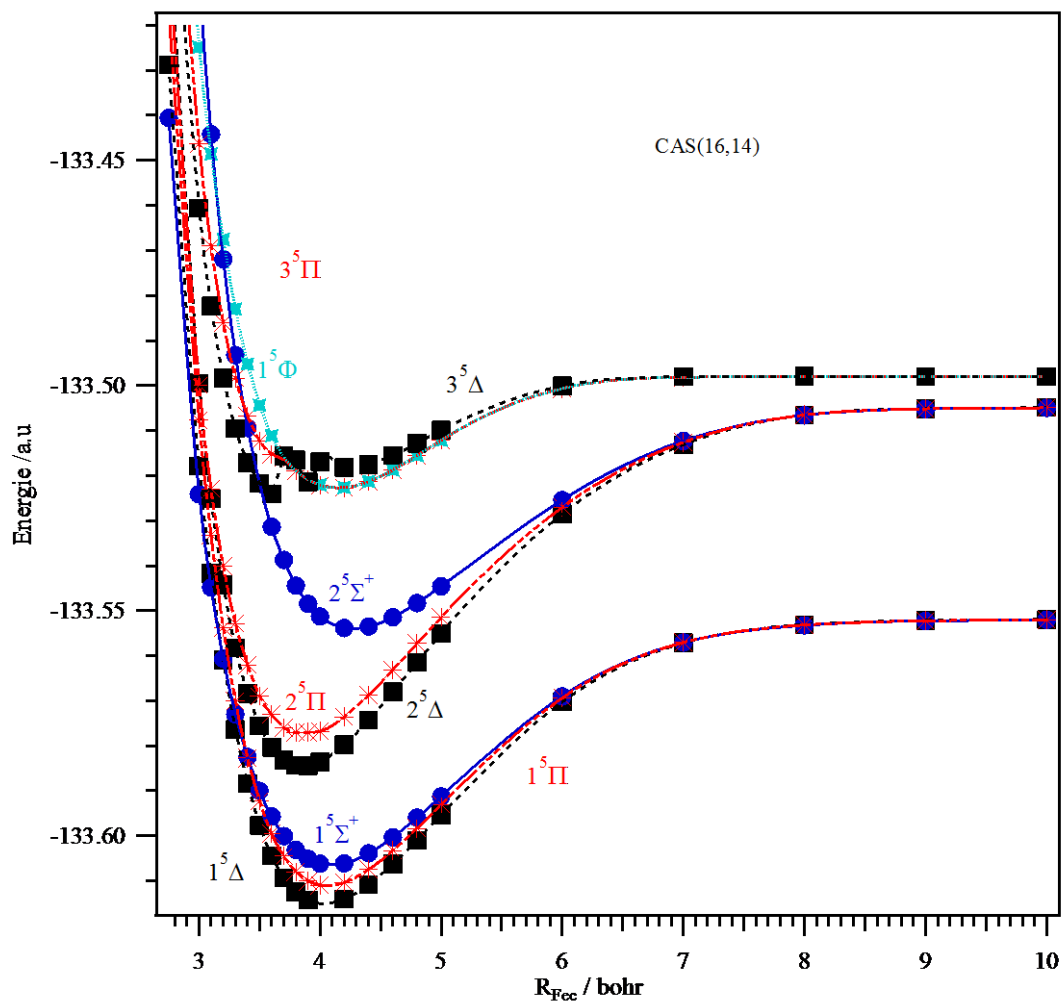
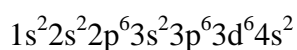


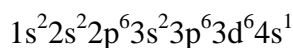
Figure 11. Coupe à une dimension des états électroniques quintuplets calculés au niveau CASSCF/aug-cc-pVTZ du système FeC_2 selon la coordonnée d'élongation FeC pour, $r_{cc} = 2.348$ bohr et $\theta = 180^\circ$ dans l'espace CAS(16,14).

Ces difficultés sont dues à la quasi-dégénérescence des sous-couches 4s et 3d du Fer conduisant à des états électroniques très proches les uns des autres. En plus, l'analyse de la fonction d'onde nous permet de remarquer que la molécule FeC_2 est formée à partir d'une liaison ionique ($Fe^+ + C_2^-$). Or

- La configuration électronique du Fer est:

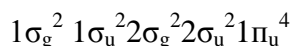


- La configuration électronique du Fe^+ est:

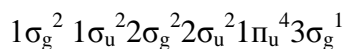


Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

- La configuration de l'état fondamental de $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ est [31] :



- La configuration de l'état fondamental de $C_2^-(^2\Sigma_g^+)$ est [31] :



En effet, l'affinité électronique de C_2 est de 3.54 eV ce qui favorise le transfert, d'un électron depuis l'orbitale 4s du Fer vers l'orbitale $3\sigma_g$ de la molécule C_2 . Le transfert d'électron aurait comme conséquence que l'état fondamental du système FeC_2 est issu d'une liaison ionique de l'état 6D de Fe^+ et l'état fondamental $^2\Sigma_g^+$ de C_2^- . Les orbitales moléculaires de la liaison C-C inoccupée sont essentielles pour décrire correctement l'étirement de la molécule FeC_2 et doit être introduite dans le CAS surtout l'orbitale moléculaire 5σ initialement inoccupée qui provient de $3\sigma_g$ de C_2 .

Les erreurs éventuellement dues à une mauvaise description de la corrélation électronique peuvent donc entraîner une inversion de niveaux d'énergie, ou une mauvaise détermination de l'état fondamental. Donc le choix du bon espace actif est crucial. Toutes ces raisons nous incitent à considérer une grande partie de la valence, c'est-à-dire d'utiliser un espace actif CAS(16,14) donc à placer 16 électrons dans 14 orbitales.

- Les 14 orbitales actives sont les suivantes :
 - 5 orbitales «3d» du Fer
 - L'orbitale «4s» du Fer
 - Les 4 orbitales moléculaires les plus hautes occupées de la liaison C-C.
 - Les 4 orbitales anti-liantes correspondantes.
- Tandis que les orbitales $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ de C_2 sont inactives et doublement occupées

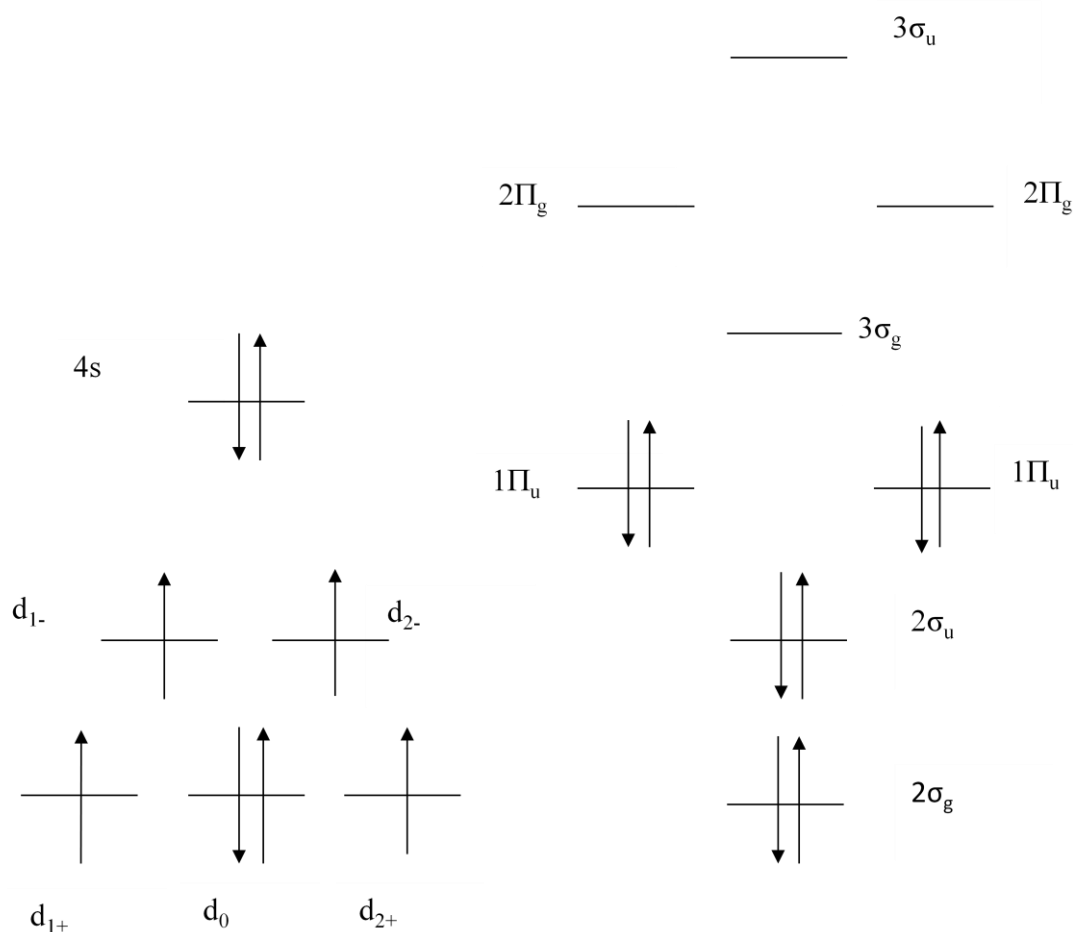


Figure 12 Diagramme des orbitales actives et des électrons de valence correspondants.

Pour un calcul CASSCF, pour conserver le même espace actif tout au long de la dissociation, nous étions obligées de prendre un CAS de 16 électrons dans 14 orbitales (les 3d du fer, la 4s ainsi que toute la valence de C_2). Ce CAS est valable pour le calcul CASSCF.

Mais, pour le CASPT2, un problème supplémentaire se pose avec les métaux de transition: il faut ajouter les 4d du fer dans le CAS. Ces orbitales sont des orbitales de corrélation, qui ajoutent un nœud aux 3d. Elles ne servent qu'à obtenir de bonnes énergies CASPT2.

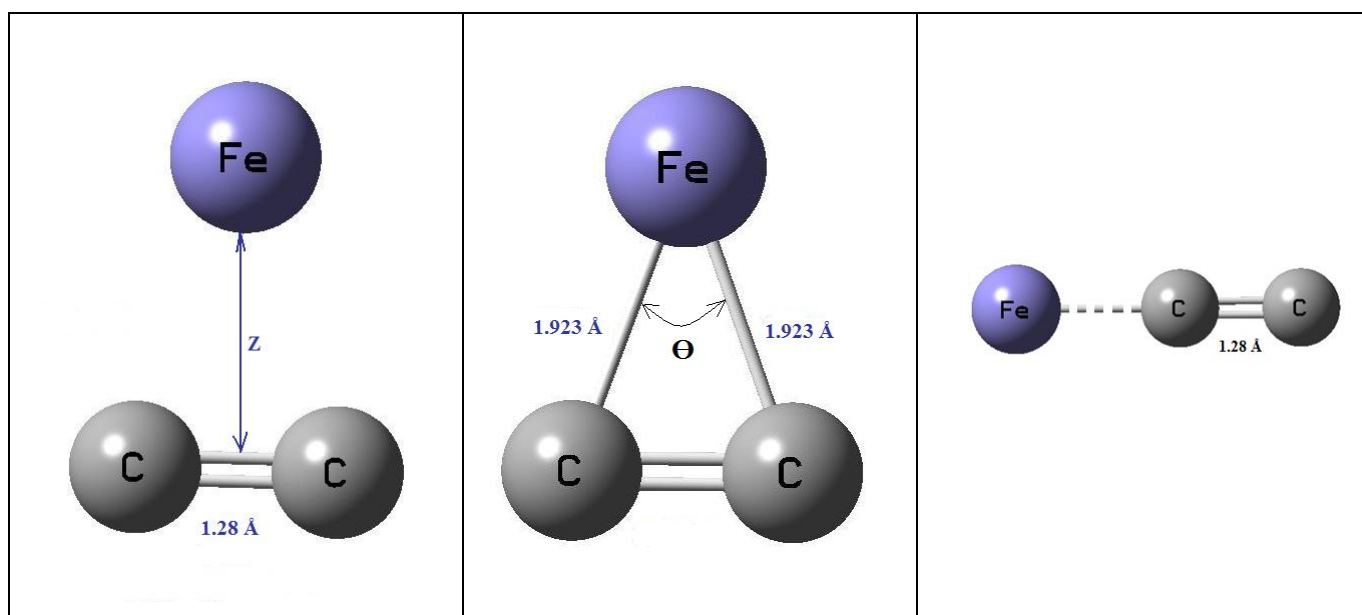
Coupes à une dimension des surfaces de potentiel des états électroniques les plus bas de FeC_2

La dernière étape de notre démarche sur les molécules triatomiques, a été de nous intéresser à l'interprétation du spectre de photodétachement électronique de FeC_2 . Pour ce faire, nous avons calculé des coupes d'énergie potentielle au niveau CASSCF/aug-cc-pVDZ pour l'état fondamental et les états excités les plus bas en énergie.

Ainsi qu'il a été signalé précédemment, pour réaliser les coupes d'énergie potentielle à une dimension pour l'état fondamental et les états excités les plus bas en énergie de FeC_2 nous allons d'abord considérer un espace actif de type CAS(16,14) et une base de type aug-cc-pVDZ. Finalement, nous avons utilisé dans un premier temps la méthode de calcul CASSCF dans laquelle l'interaction de configuration est complète dans l'espace de valence. Au cours de ces calculs nous avons moyenné les états de même symétrie.

Toujours dans le cadre de la collaboration avec le groupe du Chimie et Physique Quantiques de Toulouse nous avons démarré une série de calcul de type CASSCF/CASPT2 et ils sont en cours car ils demandent un temps de calcul énorme dû à l'introduction des orbitales 4d dans le CAS du calcul CASSCF/CASPT2.

Dans les coupes à une dimension, nous allons considérer une élongation en géométrie linéaire suivant la distance FeC, puis une géométrie d'équilibre pliée caractérisée par Z et par la coordonnée de pliage (θ angle C-Fe-C).



Dans ce calcul, nous nous sommes limités aux états les plus bas, à savoir ceux nécessaires à l'interprétation des spectres de détachement/attachement électronique.

Effet du pliage

Nous présentons dans la figure 13, les coupes cycliques des surfaces de potentiel des états électroniques quintuplets les plus bas, en symétrie C_s , de FeC_2 en fonction de la coordonnée de pliage (l'angle θ). Les distances sont maintenues à la distance d'équilibre, $r_{FeC} = 1.923 \text{ \AA}$.

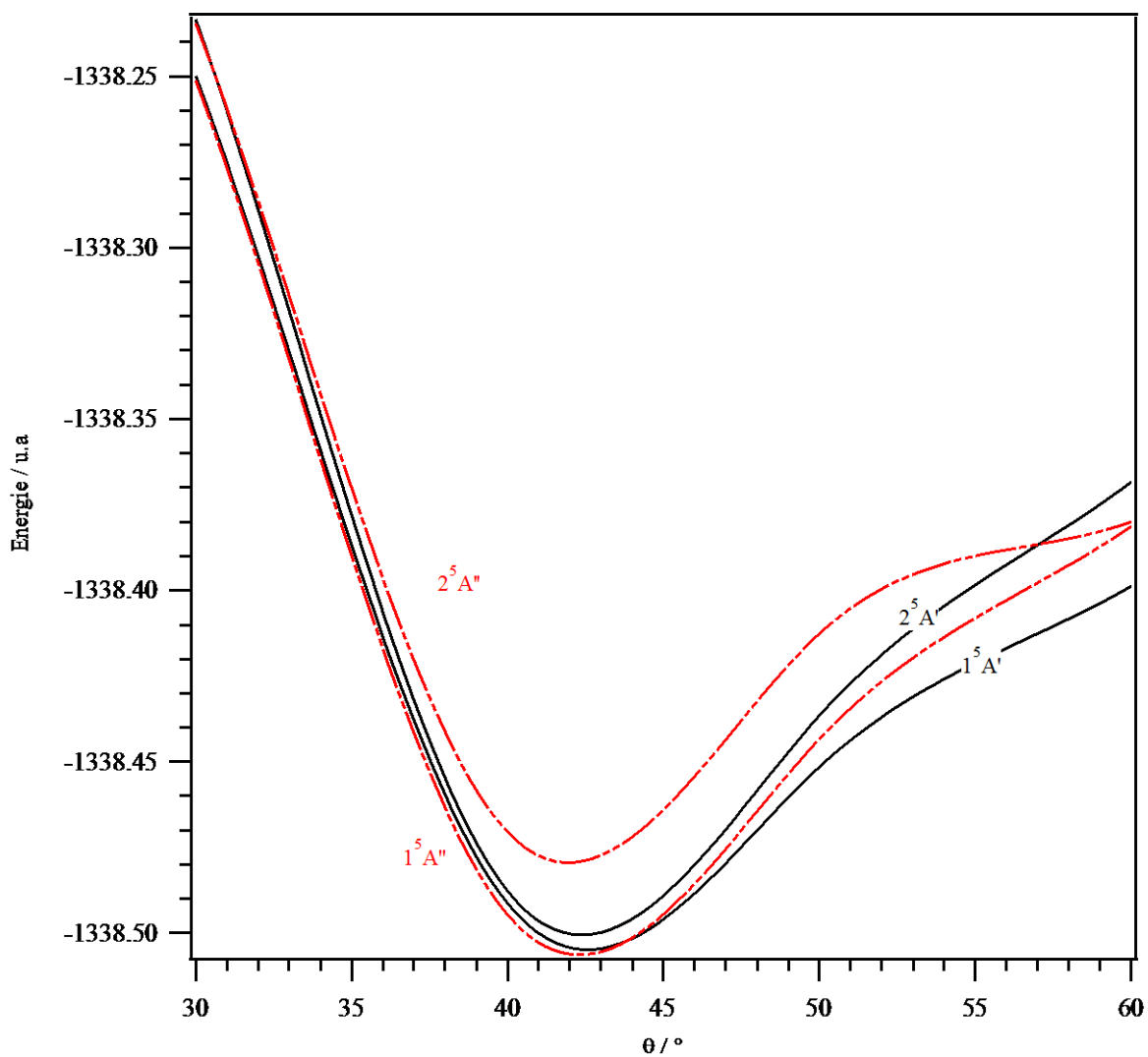


Figure 13 Coupes cycliques à une dimension des états électroniques quintuplets CASSCF/cc-pVDZ du système FeC_2 cyclique selon la coordonnée de pliage pour, $r_{FeC} = 1.923 \text{ \AA}$.

D'après la figure 13, on peut remarquer que l'état fondamental en géométrie pliée est X^5A'' . D'autre part, la densité des états électroniques devient très importante et les fonctions d'ondes très mélangées. Pour simplifier l'étude de l'effet du pliage nous allons nous limiter aux quatre états électroniques de multiplicité 5 les plus bas (figure 13).

Par rapport à l'état fondamental X^5A'' le premier état excité $1^5A'$ est très proche en énergie. Nous pouvons noter aussi que la géométrie d'équilibre de cet isomère dans l'état fondamental est pliée.

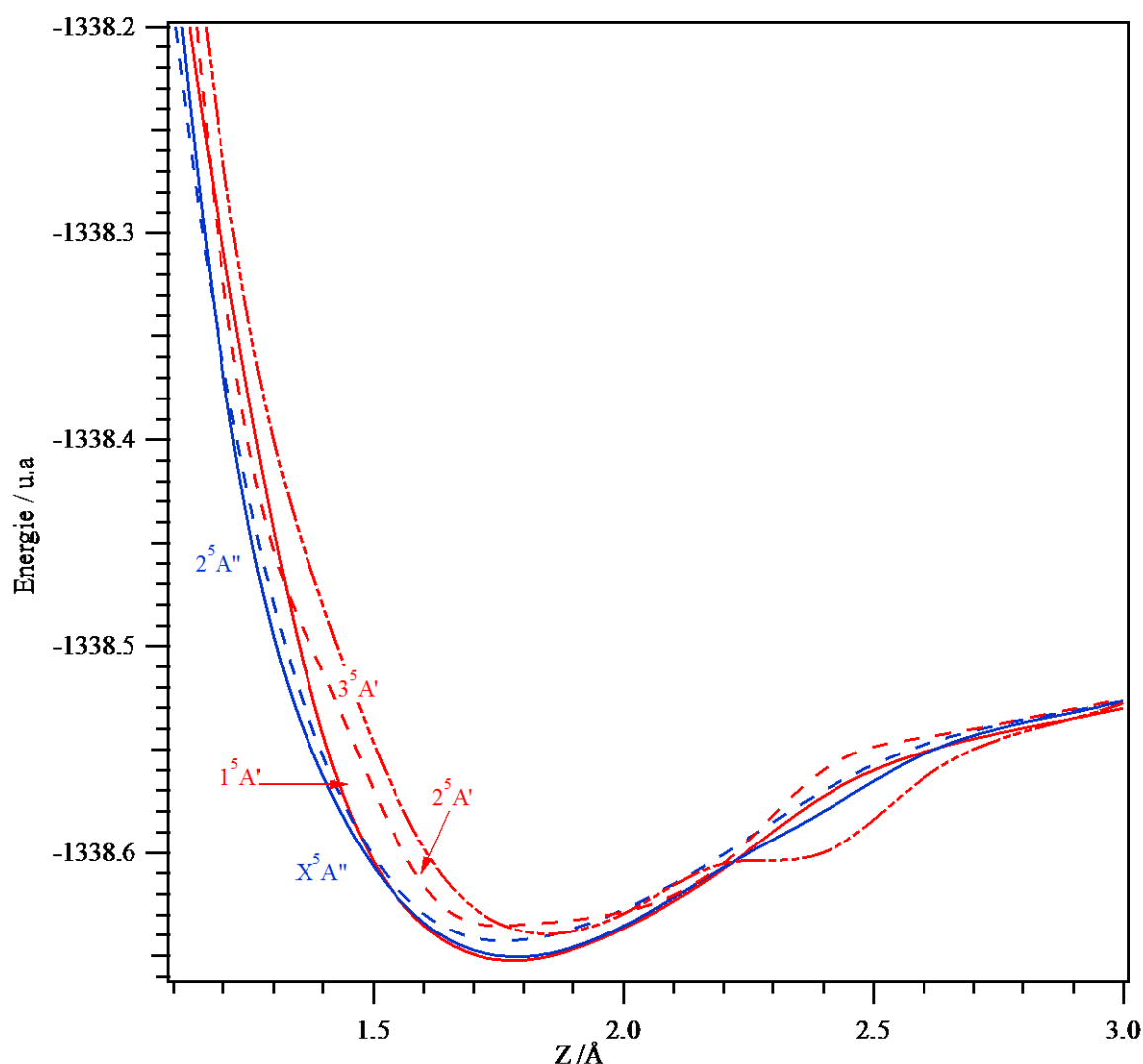


Figure 14 Coupe à une dimension des états électroniques quintuplets CASSCF/cc-pVDZ du système FeC_2 cyclique selon la coordonnée verticale Z pour $r_{CC} = 1.28 \text{ \AA}$.

Comme nous l'avons prévu au cours de cette étude les états électroniques sont très proches en énergie à cause de la quasi-dégénérescence des sous-couches 4s et 3d conduisant à des états électroniques très proches les uns des autres. Ce qui induit une mauvaise détermination de l'état fondamental et ceci justifiera par la suite l'utilisation de la méthode CASPT2.

Distance CC fixée

Dans cette partie nous avons fixé l'angle Θ à 180° et la distance CC à sa valeur d'équilibre dans l'état fondamental, à savoir 1.28 Å. Les résultats de ces coupes CASSCF à une dimension, des surfaces d'énergie potentielle, des états électroniques triplets, quintuplets et septuplets les plus bas de FeC_2 le long de la distance FeC sont donnés sur la figure 15.

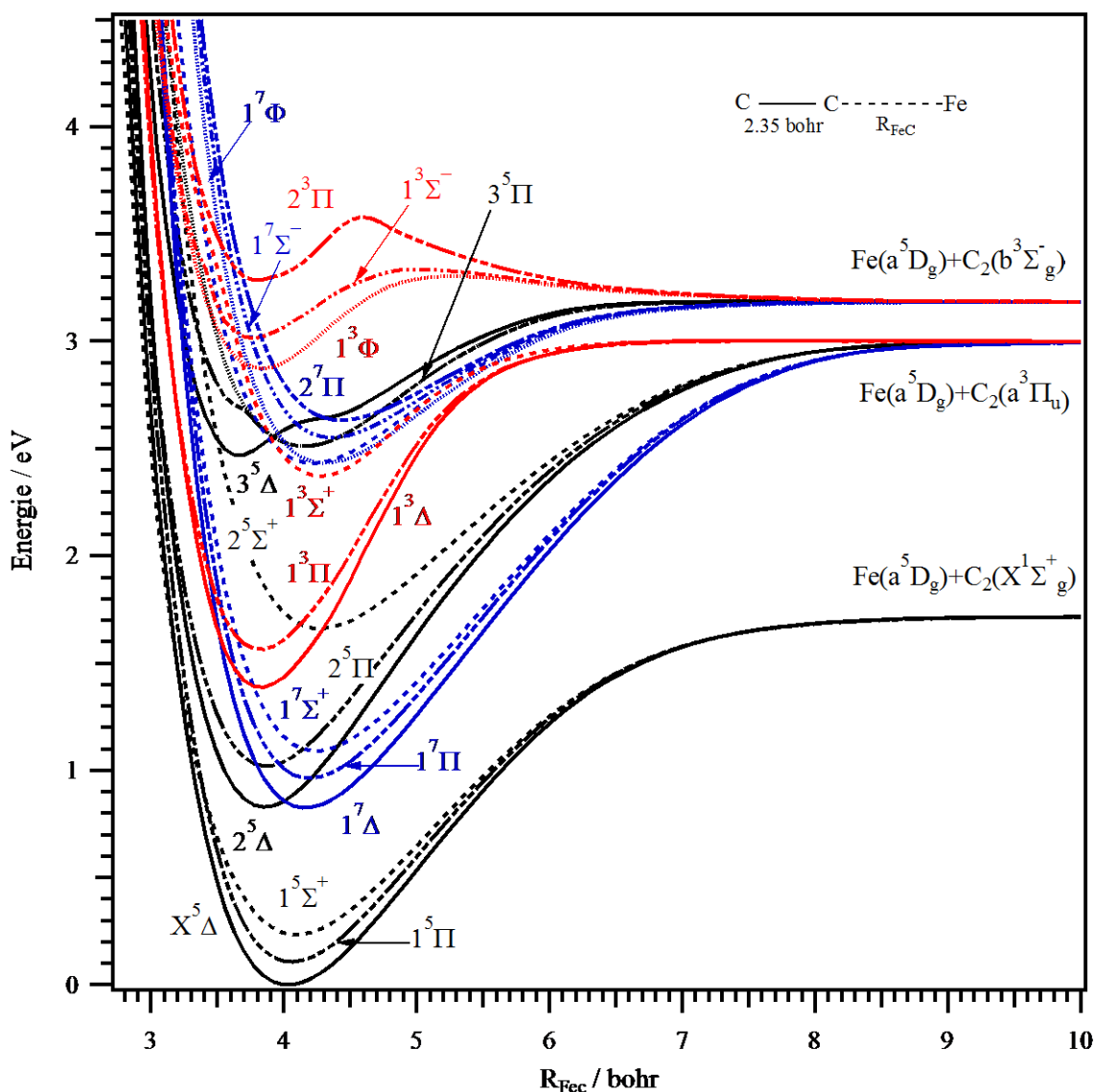


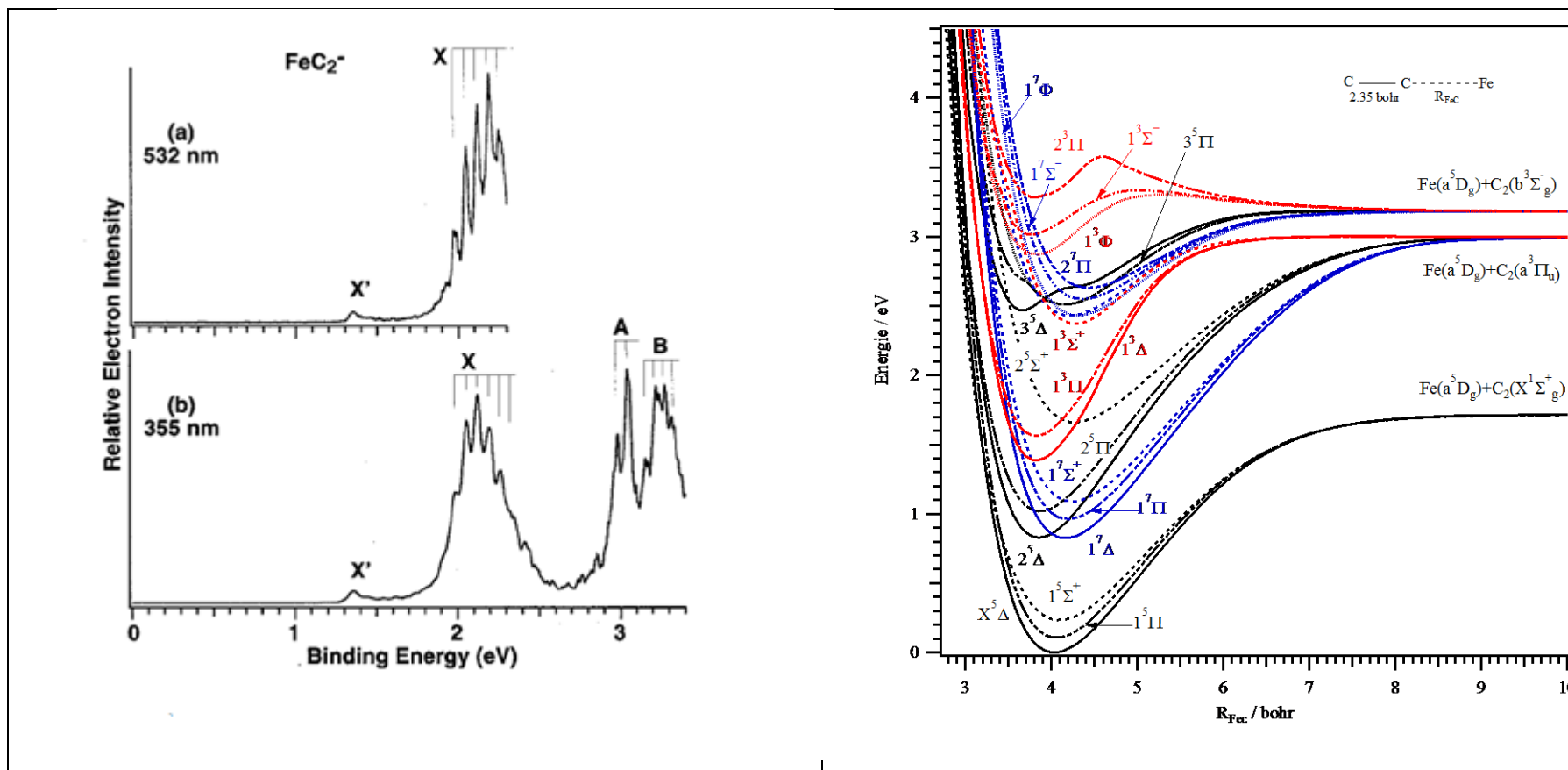
Figure 15: Coupes à une dimension des états électroniques CASSCF/aug-cc-pVDZ du système linéaire FeC_2 selon la coordonnée d'élongation Fe-C pour $r_{CC}=2.35$ bohr et $\Theta=180^\circ$.

D'après cette figure nous pouvons constater que :

- Nos calculs montrent que l'état fondamental est un $^5\Delta$.
- Le premier état excité de FeC_2 ($1^5\Pi$) se trouve à moins de 0.2 eV du minimum de l'état fondamental.
- Seuls les trois états Σ^+ , Π et Δ corréleront vers la première limite de dissociation Fe (a^5D_g) + C_2 ($X^1\Sigma_g^+$). Ces trois états ont un caractère liant. Ils possèdent un puits de potentiel profond ~ 1.5 eV.
- Une forte densité d'états électroniques même à une basse énergie.
- Tous les états corrélatant aux premières asymptotes ont un aspect liant.

Structure électronique de FeC_2 , FeC_2^- et FeC_2^+

Rappelons le spectre de détachement électronique de FeC_2 de la Figure 4. déterminé expérimentalement par X.Li and L.-S. Wang [2] et notre Coupe à une dimension des états électroniques CASSCF/aug-cc-pVDZ du système FeC_2 selon la coordonnée d'élongation Fe-C pour $r_{CC}=2.35$ bohr et $\Theta=180^\circ$.



La figure 4 présente le spectre de photo-détachement électronique. Il présente l'état du neutre noté X à une énergie de liaison égale à 1.98 eV pour la transition 0-0. Cette transition correspond à un recouvrement maximal donc on est devant une courte progression vibrationnelle avec un maximum d'intensité. Vu nos calculs d'optimisation et celle de M.F.A. Hendrickx, S. Clima, FeC_2^- est plus stable dans la structure linéaire et présente l'état $^4\Delta$ comme état fondamental. Donc, la transition X ne peut provenir que d'un état électronique de la molécule neutre dans sa structure linéaire.

Les règles de sélection pour les transitions électroniques sont les suivantes (Herzberg 1950)

$$\Delta\Lambda = \pm 1$$

$$\Delta S = \pm 1$$

Donc, dans notre système les transitions verticales possibles sont : $X \ ^4\Delta \rightarrow \ ^3\Pi$, $X \ ^4\Delta \rightarrow \ ^3\Phi$, $X \ ^4\Delta \rightarrow \ ^5\Pi$ et $X \ ^4\Delta \rightarrow \ ^5\Phi$.

La coupe à une dimension des états électroniques CASSCF/aug-cc-pVDZ du système FeC_2 selon la coordonnée d'élongation Fe-C pour $r_{CC}=2.35$ bohr et $\Theta = 180^\circ$ de la figure 13 nous permet d'attribuer la bande X.

La première bande identifiée ici et noté X correspond à la transition: $FeC_2^-(^4\Delta) \rightarrow FeC_2(1^5\Pi) + e^-$

La bande A correspond à la transition $FeC_2^-(^4\Delta) \rightarrow FeC_2(2^5\Pi) + e^-$. C'est une bande avec une intensité maximale ce qui correspond à un recouvrement maximal et donc une courte progression vibrationnelle. L'énergie de la transition verticale correspondante calculée est ~ 1 eV, ceci accrédite la validité des surfaces de potentiel que nous avons calculées.

En particulier, nous pouvons attribuer le signal observé à 3.3 eV (1.5 eV au dessus de l'état fondamental) au photodétachement d'un électron de FeC_2^- vers l'état $1^3\Pi$ de FeC_2 que nous situons par le calcul 1.62 eV au dessus de l'état fondamental $X^5\Delta$.

Conclusion

Les optimisations de géométrie des molécules FeC_2 , FeC_2^+ et FeC_2^- ont été calculées par la DFT au niveau B3LYP/6-311+G*. Ces calculs nous ont conduit à constater que le traitement DFT n'était pas suffisant pour traiter le problème électronique à cause la nature multiconfigurationnelle des états bas de ces systèmes. Recourir à une méthode ab-initio post Hartree-Fock semble nécessaire et satisfaisante.

Par la suite, nous avons entrepris l'étude de l'espèce neutre. Nous avons étudié en premier lieu la structure électronique de cette molécule en effectuant des coupes des surfaces d'énergie potentielle des états électroniques excités qui corrélaient avec les limites de dissociation les plus basses. Nous nous avons été confronté à plusieurs problèmes : le choix de la base, la description de l'atome du fer dans la liaison moléculaire, La taille de l'espace actif et le choix des orbitales qui le constituent le, le choix du nombre et la nature des états à considéré dans le calcul électronique. Ces difficultés sont dues d'une part à la quasi-dégénérescence des sous-couches 4s et 3d et d'autre part au caractère ionique de la liaison Fe-C₂ conduisant à des états électroniques très proches les uns des autres

Nous avons pour cela mis au point une méthodologie, à travers une étude systématique, pour le choix de l'espace actif, les effets de base et le choix de la méthode de calcul pour arriver à obtenir les coupes unidimensionnelles.

Ces coupes unidimensionnelles nous ont permis d'avoir une idée sur la disposition relative et la stabilité des états électroniques les plus bas de la molécule FeC_2 ainsi que la détermination de l'état fondamental. Nous avons pu remarquer que des états électroniques sont très proches les uns des autres. En revanche le caractère multiconfigurationnel de notre système nous incite à pousser plus loin le calcul en considérant un calcul perturbatif de type CASPT2 afin de bien décrire la dépendance de la surface d'énergie potentielle avec la coordonnée de pliage.

Enfin, en utilisant les coupes unidimensionnelles calculées, nous avons proposé une interprétation du spectre de détachement électronique de FeC_2 fourni par les expérimentateurs

Références bibliographiques Partie III

- [1] Jiawen Fan and Lai-Sheng Wang *J. Phys. Chem.* **98**, 11814 (1994)
- [2] Xi. Li and Lai-Sheng. Wang, *J. Chem. Phys.* Vol. **111**, No 18, 8389 (1999)
- [3] W. J. Balfour, J. Cao, C. V. V. Prasad, and C. X. W. Qian, *J. Chem. Phys.***103**, 4046 (1995).
- [4] N. D. Allen, T. C. Pesch, and L. M. Ziurys, *Astrophys. J. Lett.* **472**, L57(1996).
- [5] D. J. Brugh and M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **107**, 9772 (1997).
- [6] Aiuchi, K. Tsuji, and K. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 229 (1999).
- [7] J. W.-H. Leung, W. S. Tam, Q. Rin, and A. S.-C. Cheung, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 64 (2001).
- [8] B. K. Nash, B. K. Rao, and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **105**, 11020 (1996).
- [9] I. Shim and K. A. Gingerich, *Eur. Phys. J. D* **7**, 163 (1999).
- [10] S. S. Itono, T. Taketsugu, T. Hirano, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.***115**, 11213 (2001).
- [11] E. G. Noya, R. C. Longo, and L. J. Gallego, *J. Chem. Phys.* **119**, 11130 (2003).
- [12] Demeter Tzeli and Aristides Mavridis, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, VOL **116**, NO 12 (2002)
- [13] B. R. CONARD and R. SRIDHAR *Can. J. Chem.* **56**, 2607 (1978)
- [14] G. Drechsler, C. Bäßmann, U. Boesl and E. W. Schlag, *J. Mol. Struct* **348**, 337 (1995)
- [15] Z. Cao/*Journal of Molecular Structure (Theochem)* **365**, 211. (1996)
- [16] Alexei V. Arbuznikov, Marc Hendricks), Luc G. Vanquickenborne *Chemical Physics Letters* **310**, 515 (1999)
- [17] M.F.A. Hendrickx and S. Clima. *Chemical Physics Letters* **388**, 290 (2004)
- [18] Mikhail V. Ryzhkov, Alexander L. Ivanovskii and Bernard T. Delley *Chemical Physics Letters* **404**, 400 (2005)
- [19] Wulue Zhu, Guoliang Li, *International Journal of Mass Spectrometry* **281**, 63(2009)
- [20] G. A. Peterson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **94**, 6081(1991).
- [21] G. A. Peterson, A. Benett, T. G. Tensfeldt, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **89**, 2193 (1988)
- [22] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene,

Références bibliographiques Partie III

- X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [23] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989)
- [24] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993)
- [25] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*. Circular of the national Bureau of standards 467(1949).
- [26] G. Herzberg. In *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 3, VNR, New York(1966).
- [27] G. Herzberg. In *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 3, VNR, New York(1966).
- [28] P. J. Knowles and H. -J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985)
- [29] H-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Loyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R. Pitze, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, A.J. Stone, and T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs(2010). Plus de détails //www.molpro.net
- [30] K.P. HUBER and G. Herzberg. In *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 4, VNR, New York (1979).
- [31] Z. Cao *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **365**, 211 (1996)

Conclusions générales et perspectives

Nous avons présenté dans ce manuscrit l'application d'un ensemble de méthodes de calcul ab-initio permettant de résoudre l'équation de Schrödinger électronique, ainsi que le traitement du mouvement des noyaux pour les molécules diatomiques et triatomiques.

Pour la molécule MgO, la spectroscopie et la métastabilité des états électroniques qui corrélient aux limites de dissociation les plus basses de MgO ont été discutées par les méthodes d'interaction de configuration et avec une base étendue. Les courbes d'énergie potentielle et les différentes interactions sont utilisées plus tard pour déduire les données spectroscopiques de MgO qui sont en excellent accord avec les valeurs mesurées expérimentalement.

Par la suite, les durées de vie radiative et les durées de vie de prédissociation des niveaux rovibrationnels des états $A^1\Pi$ et $B^1\Sigma^+$ de la molécule MgO ont été calculées à partir de nos courbes d'énergie potentielle hautement corrélées et de nos couplages spin-orbite. Pour la durée de vie radiative $MgO(X^1\Sigma^+, v''=0) \leftarrow MgO(A^1\Pi, v'=0)$, nous avons trouvé $\tau^{rad,v'} = 0.213$ ms, qui est proche de la valeur estimée expérimentalement (0,23 ms). Nos résultats montrent l'importance du niveau de théorie utilisé lors de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Ainsi, nous avons utilisé la même méthodologie afin de prédire les durées de vie des niveaux rovibrationnels de l'état MgO($B^1\Sigma^+$) qui est très proche de la valeur expérimentale.

En effet la dynamique des états Rydberg-valence de MgO est très complexe à cause de la forte densité des états électroniques localisés au dessus de l'état fondamental ce qui favorise les différentes interactions et les couplages rovibroniques. Ces couplages sont cruciaux car ils sont impliqués dans les processus de dissociation moléculaire de MgO et lors des collisions bimoléculaires entre les atomes Mg et O

En particulier, nous avons remarqué la production d'espèces froides à travers les transitions horizontales nécessaires. Plusieurs étapes sont prévues. Ce travail devrait motiver les expérimentateurs sur ces thématiques surtout la production d'atomes d'oxygène froids qui reste expérimentalement difficile à réaliser en leur proposant une nouvelle méthode pour le faire.

Conclusions générales et perspectives

La qualité de nos résultats pour le système diatomique MgO, nous a permis d'étudier le système MgO^+ sur lequel on ne dispose que de très peu de données théoriques. Dans ce travail, notre but était de fournir aux expérimentateurs des valeurs théoriques suffisamment précises pour avoir une valeur prédictive. Pour y parvenir, nous avons utilisé la même méthodologie que MgO afin de déterminer des données spectroscopiques de haute précision de prédire les durées de vie des niveaux rovibrationnels MgO^+ ($1^2\Sigma^+$) et le spectre d'ionisation de MgO.

Ce travail, sur la molécule MgO^+ , a fait l'objet d'un article intitulé « Theoretical investigations of the MgO^+ cation: spectroscopy, spin-orbit coupling and single ionization spectrum » paru dans « J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44** (2011) 225101 ». Cet article est présenté en annexe.

Cette première étape de l'application des méthodes de calculs ab-initio à l'étude des systèmes diatomiques nous a servi à maîtriser les méthodes de calcul, à justifier le choix des bases de calculs, et enfin à fournir des résultats prédictifs pour ces systèmes. Cette étape a été utile pour étudier les systèmes plus complexes : le dicarbone de fer neutre et chargé.

Pour l'étude les molécules triatomiques, notre stratégie a été de valider une méthode de calcul en reproduisant de la meilleure façon les données expérimentales disponibles, telles que la structure géométrique, les fréquences de vibration harmonique, les énergies d'excitation. Pour un système donné, une fois la méthode déterminée, on peut l'utiliser pour compléter nos connaissances par l'étude de la liaison chimique, ou de la réactivité en construisant les surfaces de potentiel. C'est cette stratégie qui a été menée dans l'étude des systèmes contenant un métal de transition i.e. FeC_2 , FeC_2^+ et FeC_2^- .

Pour ces derniers, les optimisations de géométrie ont été effectuées en utilisant la méthode de la fonctionnelle densité (DFT) au niveau B3LYP/6-311+G*, en effet ce choix de base est nécessaire pour reproduire les structures fournies par Wulue. Zhu et Guoliang [1]. Ces calculs nous ont conduits à constater que le traitement DFT n'était pas suffisant pour traiter le problème électronique à cause de la nature multiconfigurationnelle de ces systèmes et qu'il faut choisir une méthode de calcul satisfaisante.

Conclusions générales et perspectives

Par la suite, nous avons entrepris l'étude de l'espèce neutre. Nous avons étudié en premier lieu la structure électronique de cette molécule en effectuant des coupes des surfaces d'énergie potentielle des états électroniques excités qui corrélerent avec les limites de dissociation les plus basses. Nous nous avons été confronté à plusieurs problèmes : le choix de la base, la description de l'atome de fer dans la liaison moléculaire, La taille de l'espace actif et le choix des orbitales qui le constituent le, le choix du nombre et la nature des états à considéré dans le calcul électronique.

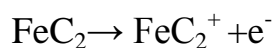
L'étude que nous avons effectuée de cette espèce (i.e. FeC_2), nous a permis de développer et de tester une stratégie pour l'étude théorique des molécules contenant un centre métallique et des atomes de carbone. Nous avons pour cela mis au point une méthodologie, à travers une étude systématique, pour le choix de l'espace actif, les effets de base et le choix de la méthode de calcul pour arriver à obtenir des résultats conformes aux observations expérimentales.

Enfin, en utilisant les coupes unidimensionnelles calculées, nous avons proposé une interprétation du spectre de détachement électronique de FeC_2 fourni par les expérimentateurs

Perspectives.

Parmi les perspectives que l'on peut envisager pour compléter ces travaux, on reprendra d'abord le cas de FeC_2 .

D'autre part nous avons uniquement étudié des coupes à une dimension des surfaces de potentiel des états électroniques les plus bas de FeC_2 . La formation et la réactivité de ces systèmes métalliques ne sont pas encore très bien connues. Un des prolongements à cette étude serait la construction et l'étude des surfaces de potentiel de cette molécule ainsi celles des ses ions (FeC_2^+ , FeC_2^-). La détermination des coupes des surfaces d'énergie potentielle des états électroniques excités de FeC_2^+ nous permettra de prédire le spectre d'ionisation i.e.



Enfin, la méthodologie que nous avons établie pour le calcul des états électroniques des systèmes triatomique peut permettre d'étudier des systèmes de type Fe_nC_m d'ordre supérieur afin de comprendre la dynamique et la croissance des nanotubes de carbone catalysée par le Fer.

Références bibliographiques conclusions générales et perspectives

- [1] Wulue Zhu, Guoliang Li, International Journal of Mass Spectrometry **281**, 63(2009)

Publications

1. “Electronic states of MgO: Spectroscopy, pre-dissociation and cold atomic Mg and O production”

A. *Maatouk*, A. Ben Houria, O. Yazidi, N. Jaidane et M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.* **133**, 144302 (2010);

2. “Theoretical investigations of the MgO⁺ cation: spectroscopy, spin–orbit coupling and single ionization spectrum”

A. *Maatouk*, A. Ben Houria, O. Yazidi, N. Jaidane et M. Hochlaf, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 225101 (2011).

**Theoretical investigations of the MgO⁺
cation: spectroscopy, spin-orbit coupling
and single ionization spectrum**