



Modélisation quantique des agrégats d'hélium dopés

Ji Jiang

► To cite this version:

Ji Jiang. Modélisation quantique des agrégats d'hélium dopés. Autre. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT : 2013PEST1030 . tel-00861164

HAL Id: tel-00861164

<https://theses.hal.science/tel-00861164>

Submitted on 12 Sep 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.

UNIVERSITÉ PARIS-EST MARNE-LA-VALLÉE
ÉCOLE DOCTORALE SIE
SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

T H È S E

pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

de l'Université Paris-Est Marne-La-Vallée

Mention : CHIMIE THÉORIQUE

Présentée et soutenue publiquement par

Ji JIANG

**Modélisation quantique des agrégats
d'hélium dopés**

Thèse dirigée par Marius LEWERENZ

préparée dans l'équipe de Chimie Théorique

soutenue le 17 janvier 2013

Devant la Commission d'Examen

JURY

M.	Marius LEWERENZ	Professeur d'Université	Directeur de thèse
M.	Benoit GERVAIS	Ingénieur	Rapporteur
M.	Julien TOULOUSE	Maître de Conférences	Rapporteur
M.	Massimo MELLA	Professeur d'Université	Examineur
Mme.	Nadine HALBERSTADT	Directrice de Recherche au CNRS	Examineur
M.	Fernand SPIEGELMAN	Directeur de Recherche au CNRS	Examineur
M.	Marcel DRABBELS	Maître d'Enseignement et de Recherche	Examineur

Résumé

La photo-dissociation d'une molécule comme CH_3I dans un agrégat d'hélium présente un grand intérêt pour comprendre la recombinaison et la solvation de photo-fragments après la dissociation dans un liquide quantique. Après la recombinaison certaines structures de D@He_n ($\text{D} = \text{Ar}^+, \text{I}^q$, $q = -1, 0, +1, +2$) montrent des stabilités particulières avec des nombres magiques bien définis. Notre but ultime est d'étudier théoriquement la dynamique de la photo-dissociation de CH_3I dans les agrégats d'hélium et de comparer avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Notre recherche préliminaire est motivée par les données disponibles sur les espèces de couche ouverte comme DHe ($\text{D} = \text{Ar}^+, \text{Mg}^+$) et commence par un test de notre potentiel analytique pour les systèmes D@He_n à plusieurs corps. Notre modèle inclut les énergies électrostatique classique et quantique de dispersion, et également les énergies de charge/dipôle induit et de dipôle induit/dipôle induit dans le cas où le dopant D est ionique. La représentation analytique de l'interaction D-He est obtenue en fittant des fonctions ayant une forme asymptotique physiquement correcte aux résultats de calculs *ab initio* corrélés de haut niveau pour la molécule D-He . Une matrice "Diatomics-in-Molecules" (DIM) de notre potentiel à plusieurs corps est construite dans des situations d'anisotropie électronique et le couplage spin-orbite (SOC) pour des atomes lourds D est inclus dans la base de couplage du type $s-l$ pour l'atome D . Les structures et les énergies de cohésion de systèmes D@He_n sont étudiées en fonction de la taille de systèmes n par la méthode Monte Carlo quantique de diffusion (DMC). De nouvelles sous-routines pour évaluer le potentiel D-He ont été programmées pour le programme DMC existant et une fonction d'essai améliorée a été mise au point.

Abstract

The photo-dissociation of a molecule like CH_3I inside a helium droplet is of great interest for understanding the recombination and solvation of photo-fragments after dissociation inside a quantum liquid. After recombination certain structures of D@He_n ($\text{D} = \text{Ar}^+, \text{I}^q$, $q = -1, 0, +1, +2$) show particular stability with well defined magic numbers. Our ultimate goal is to theoretically study the dynamics of the photo-dissociation of CH_3I inside helium clusters and to compare with experimental results available for this process in the literature. Our initial research is motivated by the available information on open shell species like D@He_n ($\text{D} = \text{Ar}^+, \text{Mg}^+$). We begin by an examination of our analytical potential model for many body systems D@He_n . Our model includes the classical electrostatic and the quantum dispersion energies and also the charge-induced dipole and induced dipole-induced dipole interaction energies in the case of ionic D^q . The analytic representation of the D-He interaction is obtained by fitting functions with the physically correct asymptotic forms to the results of high level correlated *ab initio* calculations for D-He . Diatomics-in-Molecules (DIM) matrices of our many body potential model are constructed for situations with electronic anisotropy and the spin-orbit coupling for heavy atom D included in the basis of the $s-l$ coupling pattern of the doping atom D . The structures and cohesive energies of the D@He_n systems are computed as a function of system size n by the diffusion quantum Monte Carlo method (DMC). New subroutines for the potential evaluation have been programmed for the existing DMC program and an improved type of trial wave function has been implemented.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur de cette thèse, M. le Professeur Marius Lewerenz, pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais en octobre 2009 sur la modélisation Monte Carlo des systèmes quantiques, puis pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé pendant plus de trois ans tout en me laissant une grande liberté.

Je remercie tous ceux sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est : aussi bien par les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec eux, leurs suggestions ou contributions. Je pense ici en particulier à Mme. la Directrice Gilberte Chambaud et Mme. Mirjana Mladenovic pour leurs encouragements, à Céline Léonard avec qui j'ai appris à faire le calcul *ab initio* pour l'atome d'iode avec le pseudo-potentiel en utilisant le logiciel "Molpro". Je doit aussi remercier avec ma sincérité le Maître de Conférence Frédéric Le Quere pour sa lecture attentive du manuscrit et son aide pertinente. Le post-doctorant Dominik Domin et le doctorant Kévin Mathivon n'ont pas hésité à accepter la lecture du manuscrit et à me donner leurs avis scientifiques et linguistiques, je prend cette occasion pour les remercier.

M. Julien Toulouse et M. Benoit Gervais ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et je les en remercie, de même que pour leurs participation au Jury. Mme. la Directrice Nadine Halberstadt, M. le Directeur Fernand Spiegelman, et M. les Professeurs Massimo Mella et Marcel Drabbels m'ont fait l'honneur de participer au Jury de soutenance, je les en remercie profondément.

Pour leurs encouragements moraux qui m'ont permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions, je remercie chaudement Chi Zhang, ma femme ; Mei Yu, ma mère et Bao-Zhong Jiang, mon père et le reste de la famille.

Je passe une dédicace à tous les gens que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années à Champs-sur-Marne, à savoir M. Roberto Linguerri, Mme. Marie Guitou, M. le Professeur Majdi Hochlaf, M. Alexander Mitruschenkov, les docteurs Vincent Brites, Laurent Jutier, Mohamed Elhiyani, Hossain Khalil, et Hua Sun.

Je remercie de plus tous les auteurs des programmes que j'ai utilisés intensément durant cette thèse, à savoir tous les contributeurs à $\text{\LaTeX}$, Linux, Netlib, Fortran et Molpro du domaine public, sans qui je travaillerai sans doute dans une condition moins agréable.

Table des matières

Table des matières	iii
Table des figures	vii
Liste des tableaux	ix
 I Introduction	 1
 II Méthodologie	 7
1 Choix des méthodes	9
2 Mécanique Quantique	13
1 Introduction	13
1.1 Equation de Schrödinger	13
1.2 Opérateurs hermitiques	14
1.3 Forme explicite de l'opérateur hamiltonien	14
1.4 L'échelle atomique	15
1.5 Propriétés générales d'une fonction d'onde	16
1.6 Approximation orbitalaire	17
1.7 LCAO	19
2 Approche Ab initio	19
2.1 Energie Hartree-Fock	19
2.2 Interaction de Configuration (CI)	20
2.3 Coupled Cluster (CC)	23
2.4 Méthodes Coupled-Cluster avec la corrélation explicite.	27
2.5 ECP	30
 3 Interaction intermoléculaire	 31
1 Introduction	31
1.1 Potentiel électrostatique	31
1.2 Energie d'induction	33
1.3 Energie de dispersion	34
2 Les systèmes : $D^q\text{He}_n$, $D = \text{Mg, Ar, I}$ ($q = -1, 0, +1, +2$; $n = 1 \cdots 25$)	35
2.1 L'interaction $V_{D^q\text{He}_i}$	36
2.2 L'interaction $V_{\text{He}_i\text{He}_j}$	37
2.3 L'interaction $V_{\mu_{\text{He}_i}\mu_{\text{He}_j}}$	38
3 Couplage Spin-Orbite (SOC)	39
3.1 SOC entre $^2\Sigma$ et $^2\Pi$	39

3.2	SOC entre $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$	40
4	"Diatomics in Molecules" (DIM)	41
5	Constantes Spectroscopiques	42
4	Monte Carlo Quantique (QMC)	45
1	Introduction	45
2	Notions statistiques	45
3	Marche aléatoire	47
3.1	Chaîne de Markov	47
3.2	Bilan détaillé	48
3.3	Décomposition du processus transitionnel	48
4	Monte Carlo variationnel (VMC)	49
4.1	Intégration de Monte Carlo	49
4.2	VMC	49
5	Monte Carlo diffusionnel (DMC)	51
5.1	Fonctions de Green	51
5.2	Echantillonnage préférentiel (Importance Sampling)	52
5.3	Fonction de Green avec l'échantillonnage préférentiel	53
5.4	Estimation des valeurs attendues	56
5.5	Fonction d'essai Ψ_T	57
5.6	Energie locale $\Psi_T^{-1}\hat{H}\Psi_T$	58
5.7	Energies DMC extrapolées	59
5.8	La densité radiale	60
III	Résultats	61
5	Mg⁺@He_n	63
1	Introduction	63
2	Calcul ab initio	63
3	Constantes spectroscopiques de Mg ⁺ He	66
4	DMC	66
6	Ar⁺@He_n	73
1	Introduction	73
2	CCSD(T)	73
2.1	Résultats	74
3	Couplage SO	78
4	Constantes spectroscopiques	81
5	DMC	87
6	Conclusion	90
7	I^q@He_n, q=-1,0,+1,+2	93
1	I ⁻ @He _n	93
1.1	Introduction	93
1.2	CCSD(T)	94
1.3	Constantes spectroscopiques	98
1.4	DMC	98

2	I@He _n	103
2.1	Introduction	103
2.2	CCSD(T)	103
2.3	Couplage SO	107
2.4	Constantes spectroscopiques	107
2.5	DMC	111
3	I ⁺ @He _n	114
3.1	Introduction	114
3.2	CCSD(T)	115
3.3	Constantes spectroscopiques	120
3.4	DMC	120
4	I ⁺⁺ @He _n	121
4.1	Introduction	121
4.2	CCSD(T)	121
4.3	Constantes spectroscopiques	125
4.4	DMC	125
5	Conclusion	129
8	CH₃I@He_n	131
1	Introduction	131
2	CH ₃ He	132
2.1	Modèle 4-D	132
2.2	Calculs ab initio	133
3	CH ₃ ⋯I@He _n	133
3.1	Calculs ab initio pour (CH ₃ ⋯I)He	133
3.2	Energie et Polarisabilité	135
3.3	Potentiel analytique pour (CH ₃ ⋯I)He _n	136
IV	Conclusion	139
	Annexe	142
A	AlHe	145
1	Introduction	145
2	CCSD(T)	145
3	Couplage SO	148
4	Constantes spectroscopiques	150
B	Unités atomiques	151
C	Fonctions associées de Legendre	153
D	Eléments matriciels du second polynôme de Legendre	155
E	Matrice d'interaction spin-orbite $\hat{l} \cdot \hat{s}$ pour le cas ²P	157
F	Eléments matriciels de $\langle \hat{H}^{el} \rangle$ pour le cas ²P-¹S	159

G Polynômes de Laguerre	163
Bibliographie	165

Table des figures

2.1	Le cusp électronique comparé avec le comportement des fonctions d'onde avec les bases cc-pVXZ, X= 2, 3, 4, 5.	27
2.2	Les comparaisons entre les énergies ab initio de RCCSD(T)(+CP)/aV5Z et de RCCSD(T)-F12(+CP)/aVQZ pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule IHe	29
2.3	Les comparaisons entre les énergies ab initio de RCCSD(T)(+CP)/aV5Z et de RCCSD(T)-F12(+CP)/aVQZ pour l'état $^2\Pi$ de la molécule IHe	29
5.1	La courbe extrapolée et les points fittés pour la molécule Mg^+He . . .	65
5.2	A gauche : l'observation expérimentale ; A droite : les énergies de l'état fondamental des Mg^+He_n (n = 1 - 25)	67
5.3	A gauche : les densités radiales des atomes d'hélium en fonction de la distance ; A droite : les énergies incrémentales en fonction du nombre d'atomes d'hélium pour la molécule Mg^+He_n	70
5.4	Les distributions de la densité radiale ($\text{\AA}^{-3}$) 2-D pour l'agrégat Mg^+He_n , la figure de gauche pour n=18 et la figure de droite pour n=19.	71
5.5	Une des géométries DMC qui donne l'énergie minimale trouvée pour les molécules Mg^+He_7 (g.) et Mg^+He_8 (d.).	71
6.1	Les comparaisons entre les potentiels d'interaction aux niveaux RHF (en haut) et RCCSD(T) (en bas) avec les bases VXZ (g.) et aVXZ (d.), X = D, T, Q, 5, 6.	74
6.2	L'extrapolation pour les états $^2\Pi$ à gauche et $^2\Sigma^+$ à droite de la molécule Ar^+He	77
6.3	Les points extrapolés avec les bases aVXZ, X= Q, 5, 6, et les courbes fittées pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ (gauche) ; Les points ab initio asymptotiques de RHF, RCCSD(T) +CP/av6z ont une dépendance de $-C_4/r^4$ pour les deux états de la molécule Ar^+He (droite).	81
6.4	Le calcul CEPA (à gauche) et nos calculs selon l'équation (3.41) (à droite) sans et avec le couplage SO entre les états $^2\Sigma_{1/2}^+$ et $^2\Pi_{1/2}$	82
6.5	Les énergies DMC (g.) sans SO (points) et avec SO (courbe) ; Les énergies incrémentales (d.) sans SO (points) et avec SO (courbe) pour les agrégats Ar^+He_n	89
6.6	Les densités radiales DMC (g.) et l'observation expérimentale (d.) pour les agrégats Ar^+He_n	90

6.7	Les distributions radiales pour la molécule $\text{Ar}^+\text{He}_{12}$ à gauche et pour la molécule $\text{Ar}^+\text{He}_{13}$ à droite.	90
6.8	Une des géométries DMC pour les molécules Ar^+He_2 (gauche) et Ar^+He_4 (droite) avec les énergies correspondantes minimales parmi les géométries DMC.	92
7.1	Les courbes potentielles HF et RCCSD(T) pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He	94
7.2	Les courbes potentielles des calculs RCCSD(T)(+CP) et de CBS pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He	95
7.3	Les énergies DMC (g.) et incrémentales (d.) pour les agrégats $\text{I}^-@\text{He}_n$	102
7.4	Les distributions radiales et angulaires pour les agrégats $\text{I}^-@\text{He}_n$. . .	102
7.5	Une des géométries de I^-He_n , $n=2, 4$ correspondante à l'énergie minimale trouvée dans le calcul DMC.	103
7.6	Les résultats RCCSD(T) et extrapolés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule neutre IHe	105
7.7	Les résultats de RCCSD(T) et extrapolés pour l'état $^2\Pi$ de la molécule neutre IHe	106
7.8	Le couplage SO entre les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule IHe donne l'état A_2 en haut ; Le couplage SO entre les états $^2\Sigma^+$ (courbe solide) et $^2\Pi$ (courbe pointillée) de la molécule IHe donne les états X (croix) et A_1 (étoiles).	110
7.9	Les énergies incrémentales des agrégats IHe_n sans SO(g.) et avec SO(d.)	113
7.10	Les résultats DMC des densités radiales (g.) et angulaires (d.) des atomes He par rapport au COM pour les agrégats $\text{I}@\text{He}_n$, $n=1, \dots, 30$.	114
7.11	Une des géométries DMC correspondante à l'énergie DMC minimale pour la molécule IHe_2 (g.) et IHe_4 (d.)	114
7.12	Les résultats HF, RCCSD(T) et RCCSD(T)+CP pour les états $^3\Pi$ en haut et $^3\Sigma^-$ en bas ; les points correspondent aux énergies extrapolées RCCSD(T)/aVXZ, X=T, Q, 5 de la molécule I^+He	116
7.13	Les énergies DMC incrémentales (g.) et les distributions radiales pour les agrégats I^+He_n , $n=1 \dots 40$	121
7.14	Les potentiels des calculs de RHF/+CBS en haut, et de RCCSD(T)/+CP/+CBS en bas pour l'état $^4\Sigma^-$ de la molécule I^{++}He .	124
7.15	Les résultats DMC pour les énergies d'agrégats (g.) et les énergies incrémentales (d.) pour les agrégats $\text{I}^{++}@\text{He}_n$	127
7.16	Les distributions radiales (g.) et angulaires (d.) du résultat DMC pour les agrégats $\text{I}^{++}@\text{He}_n$	128
8.1	L'observation expérimentale de la photodissociation de CH_3I dans l'agrégat d'hélium.	131
8.2	Le calcul RCCSD(T) pour CH_3He	133
8.3	Les densités radiales pour les D^qHe_n ($\text{D}^q = \text{Mg}^+$ et Ar^+ avec $n=25$, $=\text{I}^q$ avec $q=-1, 0, +1, +2$ avec $n=30$)	141
A.1	L'état $^2\Pi$ en haut et l'état $^2\Sigma^+$ en bas pour la molécule AlHe	149
A.2	Le couplage SO entre les états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Sigma_{1/2}^+$ de la molécule AlHe . . .	150

Liste des tableaux

5.1	Les énergies d'interaction E_{int} extrapolées (E_h) pour la molécule Mg^+He	64
5.2	Les paramètres fittés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Mg^+He	64
5.3	La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Mg^+He .	65
5.4	Les énergies vibrationnelles $G(v)$, les intervalles vibrationnels et les constantes rotationnelles correspondants (en cm^{-1}) pour l'état $^2\Sigma_{1/2}^+$ de la molécule $^4He^{24}Mg^+$.	66
5.5	L'énergie $D_e/(cm^{-1})$ et la distance correspondante $R_e/(Å)$ pour l'état $^2\Sigma_{1/2}^+$ de la molécule $^4He^{24}Mg^+$	66
5.6	Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats Mg^+He_n , $n=1 \dots 9$	68
5.7	Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats Mg^+He_n , $n=10 \dots 25$	68
5.8	Les énergies DMC extrapolées ($n=10-25$) et incrémentales ($n=1-25$) (cm^{-1}) pour les agrégats Mg^+He_n , $n=1, \dots, 25$.	69
6.1	Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/Å$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T) et RCCSD(T)+CP avec (a)VXZ, $X=2 \dots 6$ pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Ar^+He .	76
6.2	Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/Å$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T) et RCCSD(T)+CP avec (a)VXZ, $X=2 \dots 6$ pour l'état $^2\Pi$ de la molécule Ar^+He .	76
6.3	Les comparaisons entre les énergies d'interaction sans et avec la correction CP, et entre les BSSE (E/cm^{-1}) des méthodes CEPA/S96 et RCCSD(T)/aV6Z pour certaines distances.	76
6.4	Les paramètres fittés pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule $HeAr^+$ avec C_4 déduit depuis la polarisabilité expérimentale de l'atome d'hélium.	77
6.5	La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Ar^+He .	78
6.6	La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Pi$ de la molécule Ar^+He .	78
6.7	Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 529 E_h) sans BSSE et extrapolées en cm^{-1} pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Ar^+He	79
6.8	Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 529 E_h) sans BSSE et extrapolées en cm^{-1} pour l'état $^2\Pi$ de la molécule Ar^+He	80

6.9	Les énergies vibrationnelles $G(v)$, les intervalles vibrationnels et les constantes rotationnelles correspondants (en unité cm^{-1}) pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$	82
6.10	Les niveaux vibrationnels $\Delta G(v)$ (cm^{-1}) pour les états avec le SOC de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$	83
6.11	Les constantes rotationnelles B_v (cm^{-1}) pour les états avec SOC de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$	84
6.12	Les comparaisons entre certaines constantes spectroscopiques pour les états sans SOC (nos résultats pour R_e et B_e sont déduits depuis les valeurs de B_v) de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$	85
6.13	Les comparaisons entre les géométries d'équilibre et entre certaines constantes spectroscopiques pour les états avec SOC de $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$ (nos résultats pour R_e et B_e sont déduits depuis les valeurs de B_v correspondantes) de la molécule Ar^+He	86
6.14	Les constantes de géométrie d'équilibre (cm^{-1}) pour les états sans SOC $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, et avec SOC $X_{1/2}$, $A_{1\frac{3}{2}}$ et $A_{2\frac{1}{2}}$ de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$ (nos résultats sont déduits depuis les valeurs de B_v).	86
6.15	Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats Ar^+He_n	88
6.16	Les énergies DMC extrapolées et incrémentales (cm^{-1}) pour les agrégats Ar^+He_n , $n=1, \dots, 25$	91
7.1	Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} avec $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T)+CBS et RCCSD(T)+CP avec les base aVXZ, $X= T, Q, 5$ pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He	95
7.2	Les paramètres fittés pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He	96
7.3	La matrice de corrélation pour les paramètres fittés pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He	96
7.4	Les comparaisons entre les distances d'équilibre R_e et les énergies D_e correspondantes pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He	96
7.5	Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He	97
7.6	Les niveaux vibrationnels, les intervalles vibrationnels et constantes rotationnelles correspondants(cm^{-1}) pour l'état $^1\Sigma_0^+$ de la molécule $^4\text{He}^{127}\text{I}^-$	98
7.7	Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats $\text{I}^-@ \text{He}_n$, $n= 1, \dots, 50$	98
7.8	Les énergies DMC extrapolées ($N=14-50$) et incrémentales (cm^{-1}) pour les agrégats $\text{I}^-@ \text{He}_n$, $n=1 \dots 50$	101
7.9	Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} avec les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T)+CBS et RCCSD(T)+CP avec aVXZ, $X= T, Q, 5$ pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule IHe	104
7.10	Les paramètres fittés pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule IHe	105
7.11	La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule IHe	106
7.12	La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Pi$ de la molécule IHe	106
7.15	Les Intervalles vibrationnels et les constantes rotationnelles correspondantes pour les états $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, X , A_1 et A_2 de la molécule $^4\text{He}^{127}\text{I}$	107

7.13	Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule IHe	108
7.14	Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^2\Pi$ de la molécule IHe	109
7.16	Les distances d'équilibre et les énergies D_e correspondantes pour les états sans et avec SOC de la molécule $^{127}\text{I}^4\text{He}$	111
7.17	Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats IHe_n , $n=1, \dots, 30$	112
7.18	Les énergies DMC incrémentales (cm^{-1}) pour les agrégats IHe_n , $n=1 \dots 30$	112
7.19	Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T)+CBS et RCCSD(T)+CP avec les bases aVXZ, X= T, Q, 5 pour les états $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$ de la molécule I^+-He	117
7.20	Les comparaison pour les géométries d'équilibre et les coefficients de dispersion pour les états $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$ de la molécule I^+He	117
7.21	Les paramètres fittés pour les états $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$ de la molécule I^+He avec les coefficients C_8 activés.	117
7.22	Les énergies ab initio absolues et extrapolées en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^3\Sigma^-$ de la molécule I^+He	118
7.23	Les énergies ab initio absolues et extrapolées en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^3\Pi$ de la molécule I^+He	119
7.24	Les énergies vibrationnelles $G(v)$, intervalles vibrationnels $\Delta G(v)$ et constantes B_v de l'état X_2 de la molécule $^4\text{He}^{127}\text{I}^+$	120
7.25	Des constantes de géométrie d'équilibre, les constantes dérivées selon les premières valeurs de B_v de l'état X_2 de la molécule $^4\text{He}^{127}\text{I}^+$	120
7.26	Les énergies DMC (cm^{-1}) et les paramètres dans le calcul DMC pour les agrégats I^+He_n , $n=1, \dots, 40$	122
7.27	Les énergies incrémentales et les erreurs correspondantes des résultats DMC (cm^{-1}) pour I^+He_n , $n=1 \dots 40$	123
7.28	Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T)+CBS et RCCSD(T)+CP avec les bases aVXZ, X= T, Q, 5 pour l'état $^4\Sigma^-$ de la molécule $\text{I}^{++}-\text{He}$	123
7.29	Les paramètres fittés pour l'état $^4\Sigma^-$ de la molécule I^{++}He	125
7.30	Les énergies ab initio absolues et extrapolées en E_h (+ 296 E_h) pour l'état $^4\Sigma^-$ de la molécule I^{++}He	126
7.31	Les niveaux vibrationnels, les intervalles vibrationnels correspondants et les constantes rotationnelles pour l'état $^4\Sigma_{3/2}^-$ de la molécule $^4\text{He}^{127}\text{I}^{++}$ en cm^{-1}	127
7.32	Des constantes spectroscopiques déduites depuis B_v , et la distance d'équilibre et l'énergie correspondante pour l'état $^4\Sigma_{3/2}^-$ de la molécule $^4\text{He}^{127}\text{I}^{++}$ (en cm^{-1}).	127
7.33	Les énergies DMC (cm^{-1}) et extrapolées pour les agrégats $\text{I}^{++}@\text{He}_n$, $n=1, \dots, 30$	128
7.34	Les rayons des dopants r_{ion} déduits depuis le N_s , le nombre des atomes d'hélium dans la 1ère couche du calcul DMC selon l'équation empirique de da Silva.	129

8.1	Les énergies d'interaction (cm^{-1}) approximées pour l'état singulet fondamental à l'asymptote $\text{CH}_3 \cdots \text{I}$ de la molécule $(\text{CH}_3 \cdots \text{I})\text{He}$ en fonction de positions de l'atome d'hélium par rapport à l'atome C. . .	135
8.2	Les énergies MRCISD/aVTZ correspondant aux même géométries choisies pour l'atome He par rapport à l'atome C comme dans le tableau (8.1).	135
8.3	Les énergies d'interaction (cm^{-1}) calculées via le rapport entre les polarisabilités du singulet et du triplet pour l'état fondamental de $(\text{CH}_3 \cdots \text{I})\text{He}$ à certaines géométries par rapport à la position de l'atome d'hélium à la distance asymptote entre $\text{CH}_3\text{-I}$	136
A.1	Les énergies ab initio absolues HF, RCCSD(T)/aVXZ, X= T, Q, 5, et extrapolées en E_h (+ 244 E_h) pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule AlHe	146
A.2	Les énergies ab initio absolues HF, RCCSD(T)/aVXZ, X= T, Q, 5, et extrapolées en E_h (+ 244 E_h) pour l'état $^2\Pi$ de la molécule AlHe	147
A.3	Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T) +CBS et RCCSD(T) +CP avec les bases aVXZ, X= T, Q, 5 pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule AlHe.	148
A.4	Les paramètres fittés pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule AlHe	148
A.5	Les constantes de la géométrie d'équilibre pour les états sans SOC $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, et les états avec SOC X, A_1 et A_2 de la molécule AlHe. . .	150
A.6	Des Constantes spectroscopiques pour les trois états plus bas de la molécule $^4\text{He}^{27}\text{Al}$	150
B.1	Unités atomiques fondamentales	151
B.2	Unités atomiques dérivées	151

Première partie

Introduction

Les études sur les interactions entre une particule D^q ($q=-1,0,+1,+2$) et son environnement sont importantes pour comprendre la solvation de la particule [1]. Parmi ces études, l'étude sur l'interaction entre une molécule et des atomes d'hélium est un cas très simple et intéressant. Par ailleurs, ces études fournissent aussi une opportunité unique de sonder les propriétés microscopiques de l'hélium superfluide. Une impureté chargée dans un liquide peut modifier beaucoup l'environnement local du liquide et la densité locale peut augmenter jusqu'à une certaine structure solide soit formée qu'on l'appelle la formation d'un "snowball" [2]. L'atome d'hélium a une couche fermée et est sphérique, l'agrégat d'hélium fournit une matrice peu perturbative dans laquelle les particules du dopant sont libres de se déplacer au-dessous de $T = 0,38\text{K}$ [3]. Cette matrice peut être utilisée pour assembler des nano-agrégats métalliques. De nombreuses recherches ont été effectuées sur des agrégats d'hélium dopés, soit théoriquement par des méthodes *ab initio* [4–9] ou les Monte Carlo classique et quantique [2, 10, 11], soit expérimentalement [12–14].

La description de la mise en installation expérimentale se trouve dans certains articles [13, 14] : le gaz d'hélium à basse température se détend dans le vide et forme des nano-gouttelettes He_m (500 - 10000 atomes d'hélium) qui traversent une chambre contenant de la vapeur du dopant D choisi, et forment des agrégats d'hélium dopés $D@\text{He}_n$ de taille réduite ($n \ll m$) suite à l'évaporation de certains nombres d'atomes d'hélium. Ces agrégats sont ensuite ionisés par un laser ou par des collisions avec des électrons. Cette ionisation s'accompagne de l'évaporation de certains nombres d'atomes d'hélium. On peut, par la spectroscopie de masse, étudier la dépendance de la distribution de densité (abondance) d'agrégats sur leurs taille qui fournit une information sur la stabilité relative d'agrégats en fonction du nombre d'atomes d'hélium n .

Des études sur agrégats d'hélium ont été commencées depuis longtemps. K. R. Atkins [15] en 1959 a publié un article sur la mobilité d'un ion dans un liquide d'hélium par la méthode thermodynamique classique ; W. L. McMillan [16] en 1964 a utilisé la méthode Monte Carlo pour étudier l'énergie de 108 atomes d'hélium ; F. F. da Silva et al. [17] ont étudié la solvation de certains ions d'halogène et trouvé que les anions d'halogène (de F^- à Br^-) ont un rayon deux fois plus grand dans l'agrégat d'hélium que dans leurs cristallins ; V. Mozhayskiy et al. [3] ont étudié la capacité de la nano-gouttelette d'hélium à transporter de grandes molécules et les déposer sur surface ; T. Döppner et al. [14] ont travaillé dans leurs expériences sur l'excitation d'agrégats métalliques (Cd_N , Ag_N et Pb_N) incorporés dans des nano-gouttelettes d'hélium ; S. Paolini et al. [11] ont étudié la structure d'ions positifs dans l'agrégat d'hélium en utilisant la méthode de "Path Integral Monte Carlo" (PIMC) ; T. Döppner et al. [13] ont étudié la formation de couches pour les cations Me^{q+} ($q = 1, 2$; $\text{Me} = \text{Ag}, \text{Mg}$) dans la nano-gouttelette d'hélium.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la stabilité des photofragments CH_3 et I dans l'agrégat d'hélium après la photodissociation de $\text{CH}_3\text{-I}$, par exemple réalisée par un laser de 266 nm au sein d'agrégats de $^4\text{He}_n$ dans l'expérience. Nos études théoriques utilisent la méthode de Diffusion Monte Carlo (DMC) [18]. La photodissociation du $\text{CH}_3\text{-I}$ est suivie par une recombinaison qui donne CH_3He_n et IHe_n . Ces recombinaisons sont bien étudiées dans des travaux expérimentaux parmi lesquels, il faut citer les trois articles de Andreas Braun et al. dont l'article [19] étudie la distribution de l'énergie cinétique des fragments, l'article [20] est sur

la recherche de la corrélation entre le degré de la solvation de fragments et leurs distributions de vitesse et l'article [21] est sur le sujet de la recombinaison de photofragments CH_3I et CF_3I dans l'agrégat d'hélium. Le premier article théorique sur la photo-dissociation de CH_3I en phase gazeuse est daté en 1986 de M. Shapiro [22] sur la photodissociation vers l'état excité i.e. $\text{CH}_3 + \text{I}(^2\text{P}_{1/2})$. De 1990 à 2011, Y. Amatatsu et al. , Aleksey B. Alekseyev et al. et Christian R. Evenhuis et al. ont publié des articles [23–26] avec le calcul ab initio pour des surfaces d'énergie potentielle sur la dynamique de la photodissociation de $\text{CH}_3\text{I}^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}, \text{CH}_3 + \text{I}^*$. Des expérimentateurs comme A. Boatwright et al. [27] ont étudié la stabilité des fragments du méthyle fluoré et chloré en utilisant l'ionisation par impact électronique (Electron Impact Ionization) dans l'agrégat $^4\text{He}_n$.

Le système du méthyle CH_3 dans l'agrégat He_n est pourtant moins étudié. L'étude théorique de la collision inélastique rotationnelle du radical CH_3 avec l'atome He est décrite par Paul J. Dagdigian et al. [28] en utilisant la méthode RCCSD(T) pour construire la surface d'énergie potentielle (PES). À propos des études sur l'interaction entre les gaz rares et les halogènes, V. Aquilanti et al. [29] ont caractérisé les états fondamentaux des Rg-Cl (Rg= He, Ne, Ar, Kr et Xe) avec leurs implémentation expérimentale ; A. A. Buchachenko et ses collaborateurs ont travaillé sur le potentiel d'interaction du Rg- I^q (Rg= He, Ne, Ar, q= +1, 0, -1) en utilisant UCCSD(T) avec pseudopotentiel pour l'atome d'iode I [30] ; C. Léonard et al. [31] ont calculé l'état fondamental $^2\Sigma^+$ et le premier état excité $^2\Pi$ des molécules HeI et HeBr ; L'interaction de dispersion entre les molécules HCl et Cl_2 est publiée par O. Zatsarinny et al. [32] ; Les potentiels ab initio pour XeI^q (q= +1, 0, -1) sont publiés par Gerald J. Hoffman [33] ; L'ionisation par impact d'électrons sur le méthane iodé qui crée le fragment de l'iode deux fois chargé I^{++} dans l'agrégat d'hélium a été publiée par H. Schöbel et al. [34].

Nous avons commencé par l'étude de test sur notre modèle de potentiel. Ceci consiste à commencer par calculer les énergies des systèmes isotrope $\text{Mg}^+(3s\sigma)\cdot\text{He}$ et anisotrope $\text{Ag}^+(3p^5\pi)\cdot\text{He}$ par la méthode ab initio RCCSD(T) en utilisant le package du logiciel commercialisé "Molpro" version 2008.1 [35]. Les points ab initio sont fittés par notre potentiel analytique. Il y a plusieurs articles publiés sur $\text{Mg}^{q+}\text{He}_n$ (q=1,2, n=1,2), Allen W. K. Leung et al. [36] ont estimé les courbes potentielles pour les états van der Waals de $^3\Pi$ du $\text{Mg}(3s\sigma 3p\pi)\text{He}$, de $^3\Sigma^-$ du $\text{Mg}(3p\pi 3p\pi)\text{He}$, de $^2\Sigma^+$ du $\text{Mg}^+(3s\sigma)\text{He}$, de $^2\Pi$ du $\text{Mg}^+(3p\pi)\text{He}$ et de $^1\Sigma^+$ du $\text{Mg}^{2+}(2p^6)\text{He}$; D. Bellert et al. [9] ont analysé le modèle du potentiel pour des états fondamentaux et excités de molécules van der Waals $\text{A}\cdot\text{Rg}$ (A= atome, Rg= atome du gaz rare) y compris les atomes A du type ns comme Mg^+ et np^5 comme Ag^+ . M. Rossi et al. [2] ont utilisé VMC pour estimer les couches de solvation d'ions alcalin terreux dans le liquide d'hélium ; Les calculs ab initio sur la géométrie et la propriété de grands systèmes $\text{Mg}^{m+}\text{He}_n$ (m=1, 2 ; n=1-10) ont été entrepris par X. Bu et al. [37] ; Alister J. Page et al. [7] ont publié par études ab initio des états fondamentaux de MHe_2^{2+} (M= Mg, Ca).

Parmi les articles concernant Ar^+He du type $\text{A}(\text{np}^5)\text{He}$ (A= Atome chargé ou neutre), R. E. Olson et B. Liu [38] ont publié un article en 1978 par calcul CI

sur les deux états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ de Ar^+He ; D. Stärk et al. [39] ont fait des calculs avec la méthode 'multi-reference double-excitation CI' (MRD-CI) pour des états électroniques des molécules ArHe^+ et ArHe^{++} ; V. Staemmler a publié en 1990 [4] le calcul ab initio au niveau CEPA avec une large base gaussienne pour les deux états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ du HeAr^+ en prenant compte du couplage Spin-orbite (SOC) entre ces états par le traitement semi-empirique; B. Gemein et al. [40] ont fait le calcul de l'interaction configurationnelle de multi-référence (MRCI) pour les trois états les plus bas de $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ de Ar^+He avec l'énergie rotationnelle non nulle, et les taux de la prédissociation des niveaux rotationnels du $^2\Pi_{1/2}$ ($\nu=0$) sont calculés en se basant sur les données ab initio; J. N. Murrell et al. [41] ont utilisé les matrices "Diatoms-in-Molecule" (DIM) pour calculer l'énergie de RgHe_n^+ ($\text{Rg} = \text{Ne}$ et Ar ; $n=1-16$) en s'appuyant sur leurs résultats ab initio des molécules RgHe et RgHe^+ , leurs résultats sur la stabilité relative des agrégats ioniques sont cohérents avec les données expérimentales disponibles; A. A. Buchachenko et al. [42] ont calculé les états Σ et Π pour ArO^- avec la méthode ab initio combinée par la méthode 'Atoms-in-Molecules' (AIM). Larry A. Viehland et al. [43] ont publié en 2009 des calculs de courbes d'énergie potentielles en prenant RCCSD(T) avec une grande base pour les molécules Rg^+He ($\text{Rg} = \text{Ar}-\text{Rn}$);

Dans cette thèse, les points ab initio de courbes potentielles des systèmes complexes D^qHe ($\text{D}^q = \text{Mg}^+, \text{Ar}^+, \text{I}^q$, $q=-1, 0, +1, +2$, Al et CH_3) sont calculés au niveau de "single, double excitation et triple excitation perturbative non itérative couple cluster"-CCSD(T) avec de différentes tailles de base augmentées (nécessaire pour les systèmes diffus) du type gaussien contracté [44], par exemple de aug-cc-pVDZ (aVDZ) à aug-cc-pV6Z (aV6Z). Les calculs ab initio ont été faits avec le programme "Molpro 2008.1" [35] dans la machine Intel(R) Xeon(R) CPU X5560 @2.8GHz à l'Université Paris-Est Marne-La-Vallée. Le potentiel effectif relativiste du petit coeur (ECP : Effectif Core Potential) a été utilisé pour les électrons $[\text{Ar}]3d^{10}$ de l'atome d'iode avec des bases adaptées aug-cc-pVXZ-PP, $X=2, \dots, 5$ pour le pseudo-potentiel (PP) [45, 46]. Ces points ab initio du potentiel ont été extrapolés à la limite de base complète [47] (les comparaisons entre les méthodes et les bases sont discutées avec les résultats dans la littérature). Nous obtenons ainsi les points du potentiel extrapolés pour chaque complexe avec la meilleure qualité qui sont ensuite fittés par nos modèles du potentiel analytiques Exp4-8 ou Tang Toennies étendu (ajout d'une fonction de "damping" avec la dépendance radiale pour les coefficients de dispersion individuels C_{2n}) [48] pour les molécules D^qHe . Le potentiel "Tang Toennies étendu" est universel et composé d'une partie répulsive du type Born-Mayer $[A \cdot \exp(-bR)]$ et d'une partie de dispersion [48]. Il n'y a pas le terme C_4/r^4 pour l'interaction entre l'atome neutre ($Z=0$) et l'atome He où l'interaction de charge-moment dipôle induit est absente. Pour compléter la description de l'interaction du complexe D^qHe_n , il faut prendre en compte deux autres types d'interaction : l'interaction des moments dipolaires induits entre les atomes He est décrite par un modèle approximatif électrostatique [49], et l'interaction de dispersion entre les atomes d'hélium est décrite par modèle HFD (Hartree-Fock+dispersion) [50]. Notre représentation analytique du potentiel d'interaction de l'agrégat D^qHe_n est principalement décrite par les trois composantes discutées précédemment. Ces trois composantes sont programmées en langage

informatique Fortran [51] comme des sous-routines appelées et utilisées par le package du programme Monte Carlo à diffusion (DMC) [52] qui utilise la méthode DIM pour le système à plusieurs corps. Le calcul DMC démarre avec 'Importance Sampling' [53] en utilisant la fonction d'essai de VMC avec différents pas de temps et nombres de marcheur dans un bloc. Les énergies de cohésion et les structures des $D^q\text{He}_n$ sont étudiées et comparées avec les résultats dans la littérature.

Deuxième partie

Méthodologie

Chapitre 1

Choix des méthodes

A l'échelle microscopique, l'effet quantique est non négligeable ($\hbar$, constante de Planck non nulle), l'équation de Schrödinger remplace la seconde loi de Newton. Nous considérons ici l'équation de Schrödinger non-relativiste. D'après l'approximation Born-Oppenheimer, les mouvements électroniques et nucléaires peuvent être séparés, du fait que la masse d'un électron est beaucoup plus petite que celle d'un noyau, donc la vitesse d'un électron est beaucoup plus rapide que celle d'un noyau, le mouvement électronique peut alors s'adapter à la position des noyaux instantanément.

Le potentiel des noyaux affecté par leur électrons est donc obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger électronique, ayant les coordonnées des noyaux comme paramètres, par les méthodes hiérarchiques tel que Hartree-Fock, MCSCF, CI, CCSD(T). On injecte ce potentiel électronique dans l'équation totale, on obtient donc la partie nucléaire de l'équation de Schrödinger en fonction des coordonnées nucléaires avec l'énergie électronique obtenue dans la partie potentielle. Cette équation peut être résolue par Monte Carlo Quantique (Quantum Monte Carlo, QMC). Dans cette thèse, les courbes potentielles moléculaires biatomiques avec la meilleure qualité sont cherchées par des méthodes ab initio sophistiquées, MRCI ou CCSD(T) avec des bases "augmented correlation consistent polarized valence double zeta" (aug-cc-pVDZ) jusqu'à "aug-cc-pV5Z" [54]. Ces courbes sont fittées analytiquement par la fonction modèle "Tang Toennies étendu" pour avoir une description du potentiel internucléaire, avant d'être utilisées pour construire un potentiel multi-corps global pour le système $D@He_n$. Ce potentiel est exploité par le calcul de Monte Carlo quantique.

L'atome d'hélium He a pour son premier potentiel d'ionisation (IP : Ionization Potential) 198305 cm^{-1} (24.586 eV) [55]. L'atome Mg a $61669,14 \text{ cm}^{-1}$ (7,644 eV) pour son premier IP et $121267,41 \text{ cm}^{-1}$ (15,03 eV) pour son second IP [55] qui sont nettement inférieurs au premier IP de l'atome He. Il est alors raisonnable de supposer qu'il n'y a pas le transfert de charge entre l'atome He et le cation Mg^+ . L'état fondamental $^2S_{1/2}$ de Mg^+ ($3s\sigma$) a une configuration $[Ne]3s^1$ comme celle de l'atome Na, qui a une symétrie sphérique. Les états électroniques excités du Mg^+ font des états Rydberg et convergent vers Mg^{++} . Le premier état excité de Mg^+ est $^2P_{1/2}$ ($3p\pi$) qui est 35669.42 cm^{-1} plus haut que son état fondamental $^2S_{1/2}$ [55], ces deux états sont bien séparés énergétiquement. En tenant compte de ce fait, l'électron impair dans la couche ouverte vient toujours de Mg^+ , le choix du calcul ab initio mono-configurationnel Coupled-Cluster pour l'état fondamental

$^2\Sigma^+$ du Mg^+He est justifié, par conséquent nous utilisons le "Coupled-Cluster with Single and Double and Perturbative Triple excitations" (CCSD(T)) qui possède de nombreux avantages pour le calcul des énergies d'interaction intermoléculaires.

L'atome d'argon Ar a pour son premier IP 127109.9 cm^{-1} (15.759 eV) qui est nettement inférieur à celui de l'atome He. Sans champ magnétique extérieur le Ar^+ ($[\text{Ne}]3s^23p^5$) a pour son état fondamental le $^2P_{3/2}$ et pour son premier état excité le $^2P_{1/2}$ à 1432.0 cm^{-1} plus haut par rapport à $^2P_{3/2}$ avec le schéma du couplage L-S selon la règle du Hund [56]. Le prochain terme excité de Ar^+ est le 2S ($3s3p^6$) nettement plus haut à 108722.5 cm^{-1} par rapport à $^2P_{3/2}$. Les deux premiers états plus bas pour Ar^+He sont donc $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$. Le $X^2\Sigma^+$ est corrélé avec $^2P_{J=3/2, M_J=\pm 1/2}$ et le $A^2\Pi$ est corrélé avec $^2P_{J=3/2, M_J=\pm 3/2}$ et $^2P_{J=1/2, M_J=\pm 1/2}$ [4]. En tenant compte de la différence entre les IP de l'atome He et de l'atome Ar, l'électron impair dans la couche ouverte pour les distances intramoléculaires vient toujours du cation Ar^+ , le calcul ab initio mono-configurationnel par la méthode CCSD(T) pour les deux états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ de Ar^+He est convenable.

L'atome d'iode I a le premier IP vers 10.45 eV [57], l'hélium en a vers 24.58 eV . Au cours du changement de la distance entre les deux noyaux, l'électron qui occupe la plus haute spin-orbitale se localise toujours sur l'atome d'iode I, il n'y aurait pas de changement de configuration. Il y a le couplage SO entre le $^2\Sigma^+$ et le $^2\Pi$ comme dans le cas $\text{Ar}^+\text{-He}$. Le second IP de l'atome d'iode I est $19,13 \text{ eV}$, inférieur au premier IP de l'hélium. Il n'y a pas de transfert de charge dans les molécules $\text{I}^+\text{-He}$ et $\text{I}^{++}\text{-He}$ avec bonne approximation. Le CCSD(T) avec une seule configuration s'adapte pour calculer les états plus bas pour les molécules I^+He et I^{++}He .

Quant aux méthyle CH_3 et l'atome d'iode I, ils ont tous les deux une couche ouverte, l'interaction entre les deux couches ouvertes de CH_3 et de I concerne une contamination de spin entre l'état du triplet à la distance de la dissociation et l'état singulet fondamental à la distance de l'interaction. Le CCSD(T) peut calculer le singulet du CH_3I à la distance de l'interaction qui a une couche fermée. Cet état est décrit proprement par une seule configuration, mais cette configuration donne une dissociation faussée ionisée vers un singulet excité avec deux couches fermées ; Pour contourner ce défaut, il faut au moins avoir deux configurations électroniques au lieu d'en avoir une dans le CCSD(T). Nous utilisons la méthode de multi-configuration SCF (MCSCF) et de multi-référence de CI (MRCI) qui sont variationnelles.

Notre potentiel analytique pour les interactions intramoléculaires comprend une partie répulsive exponentielle justifiée par la forme radiale de la fonction d'onde de l'hydrogène et une partie attractive selon la théorie de perturbation à l'ordre 2 - une série inverse proportionnelle à la distance interatomique r à la puissance paire de 4 jusqu'à 8 qui prend en compte les interactions de charge/moment dipôle induit ($-1/r^4$), de dipôle induit/dipôle induit ($-1/r^6$), de charge/quadrupôle induit ($-1/r^6$), de dispersions ($-1/r^6$), de dipôle/quadrupôle ($-1/r^8$) et de charge/octupôle induit ($-1/r^8$). Les termes des ordres plus élevés sont négligés. Notre modèle est équivalent à celui dans la référence [9]. La matrice DIM est construite et diagonalisée explicitement dans nos calculs DMC pour le cas anisotrope $^2P\text{-}^1S$, le SOC entre les états $^2\Pi$ et $^2\Sigma^+$ est aussi inclus. Pour le cas $^3P\text{-}^1S$, le SOC entre les états $^3\Pi$ et $^3\Sigma^-$ donne l'état X_2 qui est l'état $^3\Pi_2$, la matrice DIM n'est pas construite et l'état $^3\Pi$ est pris directement comme l'état fondamental pour nos calculs DMC. Notre

calcul DMC avec "importance sampling" s'avère une grande efficacité et précision en réduisant les erreurs systématiques. L'expérience concernant le liquide d'hélium est menée dans la température seulement à quelques kelvin où la population dans les niveaux vibrationnels excités est très petite, par conséquent les états se trouvent dans le niveau de l'énergie point zéro (la condensation de Bose-Einstein pour le boson ${}^4\text{He}$). L'énergie point zéro est très grande dans les agrégats d'hélium et un traitement classique n'est pas convenable. Notre DMC quantique nucléaire à température zéro ne tient pas compte d'éventuels moments cinétiques électroniques.

Chapitre 2

Mécanique Quantique

1 Introduction

Historiquement, la mécanique quantique est formalisée parallèlement par Heisenberg, Schrödinger, Planck et De Broglie, etc.. Heisenberg a formalisé la mécanique matricielle et Schrödinger a formalisé la mécanique ondulatoire. Les deux mécaniques sont prouvés identiques.

1.1 Equation de Schrödinger

En mécanique classique, l'énergie totale du système est la somme des énergies cinétique et potentielle,

$$T + V = E, \quad (2.1)$$

où $T = \frac{p^2}{2m}$ est l'énergie cinétique et V l'énergie potentielle. Schrödinger propose le remplacement de V et T par les opérateurs linéaires $\hat{T}$ et $\hat{V}$ pour décrire le caractère ondulatoire des particules. Selon le principe de correspondance de la mécanique classique à la mécanique quantique,

$$x \rightarrow \hat{x}, \quad p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x},$$

$$T \rightarrow \hat{T}, \quad V \rightarrow \hat{V}, \quad E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t},$$

qui donne

$$\hat{T} + \hat{V} = \hat{H},$$

où $\hat{H}$ s'appelle l'opérateur hamiltonien de l'énergie totale du système. Chaque observable expérimentale correspond à un opérateur. La relation entre la mesure et l'opérateur est biunivoque. Toutes les informations du système sont comprises dans la fonction d'onde du système. Dans un état stationnaire du système, du point de vue théorique, l'opérateur, par exemple $\hat{H}$, opère sur la fonction d'onde propre de cet état du système donne une valeur propre du système correspondant à cet état qui ne change pas après l'opération et donc la fonction d'onde qui représente cet état du système reste la même ; du point de vue expérimental, une mesure de l'énergie sur un système dans un état stationnaire donne une observation sur le système, et le

système ne change pas de son état après l'observation. Cela s'exprime par l'équation suivante pour l'énergie totale d'un système,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

où le $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien et représente une mesure, Ψ est la fonction d'onde propre d'un système stationnaire, E est la valeur propre de l'énergie totale du système stationnaire. Cette équation est l'équation de Schrödinger.

1.2 Opérateurs hermitiques

Dans l'expérience, les valeurs mesurées d'un système sont réelles. Si on multiplie à gauche des deux cotés de l'équation de Schrödinger par Ψ^* , la conjuguée de la fonction d'onde Ψ , et puis on intègre sur tout le domaine (en imposant la condition de normalisation de la fonction d'onde), on obtient :

$$\int \Psi^* \Psi = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad (2.2)$$

ici on utilise la convention dite bracket pour simplifier l'écriture introduite par Dirac : bra = $\langle |$, ket = $| \rangle$, $| \rangle^* = \langle |$, on a donc

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E \langle \Psi | \Psi \rangle = E. \quad (2.3)$$

Comme la valeur propre E doit être réelle, la conjuguée des deux cotés donc donne,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle^* = E^* = E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.4)$$

et on sait $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle^* = \langle \Psi | \hat{H}^{*T} | \Psi \rangle$, c'est-à-dire qu'il est obligé que,

$$\hat{H}^{*T} = \hat{H}. \quad (2.5)$$

Cela veut dire que la transposée d'un opérateur est égale à sa conjuguée. Tous les opérateurs qui ont cette propriété sont dits hermitiques, ou ils ont la propriété de hermiticité. La valeur propre d'un opérateur hermitique est par conséquent réelle.

1.3 Forme explicite de l'opérateur hamiltonien

Selon le principe de correspondance, l'énergie cinétique d'une particule quelconque est,

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \hat{\nabla}^2. \quad (2.6)$$

h est la constante Boltzmann, m est la masse d'une particule, $\hat{\nabla}$ est l'opérateur gradient. Le potentiel $\hat{V}$ comprend en général le potentiel électrostatique et le potentiel créé par un champ extérieur. Pour le cas le plus simple, par exemple un hydrogène isolé, il est simplement l'interaction entre le proton et l'électron ($Z=1$ pour l'hydrogène),

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.7)$$

e est la charge d'un électron, ϵ_0 est la permittivité du vide. Pour l'équation de Schrödinger dépendante du temps, la solution Ψ est la fonction d'onde de particule qui décrit le mouvement spatial et temporel dans le champ du potentiel V , et contient toutes les propriétés physiques du système.

Dans une molécule possédant N noyaux et n électrons, l'énergie cinétique est la somme des énergies cinétiques pour les électrons et les noyaux,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \sum_a^n \nabla_a^2 - \sum_A^N \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2, \quad (2.8)$$

où ∇^2 est l'opérateur de Laplace, m_e est la masse d'un électron et M_A est la masse d'un noyau. Le potentiel V est la somme des interactions des particules chargées (atome léger non-relativiste, terme couplage spin-orbit (SO) négligé, champs magnétique et électrique extérieurs non présents) :

$$4\pi\epsilon_0 \hat{V} = \sum_{a<b} \frac{e^2 Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_a \sum_i \frac{e^2 Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.9)$$

où a et b représentent les indices pour les noyaux, i et j en représentent les indices pour les électrons. Nous sommes concernés par l'état stationnaire où l'opérateur $\hat{H}$ ne dépend pas explicitement du temps t qui donne la fonction d'onde séparable en deux parties dont l'une a une forme exponentielle imaginaire dépendant du temps et l'autre dépend des positions des particules.

1.4 L'échelle atomique

A l'échelle atomique, l'utilisation de la convention de l'unité atomique (u.a.) peut simplifier l'écriture des formules (Appendix A). Dans cette convention, l'unité de la charge électronique est la charge du proton [58],

$$e_0 = 1.602176565(35) \times 10^{-19} C = 1u.a., \quad (2.10)$$

l'unité de masse est la masse d'un électron,

$$m_e = 9.0191 \times 10^{-31} kg = 1u.a., \quad (2.11)$$

l'unité atomique d'une action quantique est la constante de Planck divisée par 2π qui est égale à un,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1u.a., \quad (2.12)$$

et la permittivité du vide a la relation

$$4\pi\epsilon_0 = 1u.a.. \quad (2.13)$$

Les unités dérivées sont, par exemple l'unité de distance qui est par conséquent le rayon du premier orbite d'hydrogène

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0,529167 \times 10^{-10} m = 1u.a., \quad (2.14)$$

et l'unité atomique énergétique qui est l'énergie entre deux charges unitaires séparées par un bohr,

$$E_h = \frac{e^2}{a_0} = 4.35974417(75) \times 10^{-18} J = 1u.a.(1\text{Hartree}). \quad (2.15)$$

Par cette convention, la formulation de l'opérateur Hamiltonien se simplifie à,

$$H = H^{el} + H^{nuc}, \quad (2.16)$$

avec les parties électronique et nucléaire données par,

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} \nabla_i^2 - \sum_a^N \sum_i^n \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.17)$$

$$H^{nuc} = -\sum_a^N \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 + \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}, \quad (2.18)$$

où N est le nombre total de noyaux, n est celui pour l'électron ; M_a est la masse du noyaux a .

1.5 Propriétés générales d'une fonction d'onde

Une fonction d'onde physique doit être de carré intégrable et convergente à la distance infinie et peut donc être normée. Dans le calcul, on utilise souvent les fonctions de base orthogonales. Les conditions orthogonale et normales s'appellent aussi sous 'la condition orthonormale' qui est exprimée dans l'espace de la position r comme,

$$\int \psi_a(r) \psi_b(r) dr = \delta_{a,b}, \quad (2.19)$$

$\delta_{a,b} = 1$ si $a = b$, sinon $\delta_{a,b} = 0$. Dans une représentation quelconque avec la base i complète, on a la relation de fermeture suivante,

$$\sum_i |i\rangle \langle i| = 1. \quad (2.20)$$

En physique quantique, la fonction d'onde peut être en général imaginaire à cause que sa phase du type exponentiel imaginaire pour conserver sa norme globale. Un produit scalaire entre deux vecteurs représente une projection entre ces deux vecteurs qui est calculé par la multiplication entre la transposée du premier vecteur (qui donne un vecteur de colonne) et le deuxième vecteur de ligne. Ce produit est justement la sommation des produits entre les mêmes directions unitaires correspondantes.

Le produit scalaire entre deux fonctions d'onde continues dans une base complète représente aussi une projection entre elles qui est calculé par le produit entre la transposée de la première fonction d'onde et la deuxième fonction d'onde. Selon la propriété de l'hermiticité des fonctions d'onde, la transposée d'une fonction d'onde est égale à sa conjuguée.

Le produit scalaire d'un vecteur avec sa transposée donne le carré de sa norme, le produit scalaire d'une fonction d'onde avec sa conjuguée donne la densité (le

nombre de particules par volume) de probabilité des particules se trouvant dans un interval infinitésimal de l'espace du point défini. On appelle donc la fonction d'onde l'amplitude de probabilité. L'intégration du carré de la fonction d'onde sur tout espace donne le nombre total de particules du système étudié, qui est égale à un si la fonction d'onde est normée.

On utilise souvent cette notion de densité dans la physique, on sait que la densité d'un système de particules identiques doit être invariante par rapport à l'échange de deux particules, c'est-à-dire que,

$$\hat{P}_{ab}\psi^*(...a...b...) \psi(...a...b...) = \psi^*(...b...a...) \psi(...b...a...), \quad (2.21)$$

où $\hat{P}_{ab}$ est un opérateur d'échange entre deux particules a et b qui donne $\psi(...b...a...)$, selon cette observation on peut déduire que

$$\psi(...b...a...) = \pm \psi(...a...b...). \quad (2.22)$$

Toutes les particules dans l'univers doivent obéir à cette relation. Les fonctions d'onde des particules sont soit symétriques (+) soit antisymétriques (-) par rapport à l'échange. C'est depuis l'expérience qu'on sait que l'électron est un fermion, donc

$$\psi_e(...j...i...) = -\psi_e(...i...j...). \quad (2.23)$$

L'antisymétrisation électronique est exprimée par le principe de Pauli qui dit que deux électrons ne peuvent pas avoir un même état dans même space. Nous allons aussi rencontrer la situation où

$$\psi(...j...i...) = \psi(...i...j...), \quad (2.24)$$

dans le traitement quantique des mouvements de ${}^4_2\text{He}$ (un boson).

1.6 Approximation orbitalaire

Approximation Born-Oppenheimer

On sait que la masse d'un noyau est quelques millièmes fois plus grande que celle d'un électron, la vitesse d'un électron est par conséquent des centaines fois plus grande que celle d'un noyau. Dans cette situation, on prend les noyaux comme immobiles, leurs potentiels répulsifs sont constants dans l'équation de Schrödinger. L'hamiltonien total peut être pris comme deux parties, dont l'une est l'hamiltonien électronique avec les coordonnées nucléaires comme paramètres dans le potentiel attractif noyau-électron. La fonction d'onde totale du système peut être ainsi décomposée en deux fonctions d'onde multipliées, dont l'une est la fonction d'onde électronique avec les coordonnées des noyaux comme les paramètres, et l'autre est la fonction d'onde des noyaux. On résoud d'abord l'équation de Schrödinger électronique, on obtient l'énergie électronique explicitement dépendante des coordonnées des noyaux. Cette énergie électronique entre dans l'équation de Schrödinger nucléaire comme un potentiel, la résolution de cette équation donne les énergies rotationnelles et vibrationnelles [44]. On néglige aussi les couplages cinétiques.

Modèle d'électrons indépendants

Dans la théorie de calcul, une autre approximation est souvent introduite. Un électron se déplace dans un champ moyenné par les autres électrons. Etant indiscernables, les électrons sont identiques de cette façon. Le hamiltonien s'exprime par la somme des opérateurs $\hat{h}(i)$ décrivant les énergies cinétique et potentielle de l'électron individuel i , qui dépend de j en champs moyen :

$$\hat{H} = \sum \hat{h}(i). \quad (2.25)$$

La fonction d'onde des électrons peut par conséquent être exprimée par la multiplication des fonctions d'onde de chaque électron,

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \cdots \phi_n(x_N), \quad (2.26)$$

où les numéros $1, 2, \dots, n$ sont les indices pour les **spin-orbitales**, les $x_1, x_2, \dots, x_N$ sont les indices pour les électrons. $\phi(x) = \varphi(r)\chi(s)$ est la fonction d'onde spin-orbitale, composée par une partie spatiale et une partie de spin avec $s=\alpha$ ou β . La valeur propre E est simplement une somme des valeurs propres de chaque électron i indépendant $\epsilon(i)$. Ce type de fonction d'onde est appelé le **produit de Hartree**.

Le Spin

Les coordonnées sont exprimées par x qui comprennent les coordonnées spatiales exprimées par r et les coordonnées de spin exprimées par s . Il n'y a que deux valeurs propres du spin $\alpha = \frac{1}{2}$ et $\beta = -\frac{1}{2}$. Les fonctions propres du spin sont orthonormales, $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$, $\langle \beta | \beta \rangle = 1$ et $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$, ici les valeurs propres et les fonctions propres sont exprimées par les mêmes symboles.

Le déterminant de Slater

La propriété antisymétrique de la fonction d'onde électronique exige que l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons va induire un changement de signe moins '-' à la fonction d'onde. L'antisymétrisation peut être mieux représentée par l'introduction de l'opérateur de l'antisymétrie :

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-)^{n_P} \hat{P},$$

la somme est sur toutes les possibilités d'échange non répétitives, le $\hat{P}$ est l'opérateur d'échange, le n_P est la parité d'échanger des électrons pour avoir une configuration. La bonne fonction d'onde antisymétrisée doit avoir la relation suivante,

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-)^{n_P} \hat{P} \psi(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad (2.27)$$

où le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ assure la normalisation de la fonction d'onde et l'indiscernabilité des électrons à la fois. Cette équation n'est rien d'autre que le développement du déterminant de matrice formée par les orbitales atomiques $\phi_i(x_a)$ avec les lignes

de la matrice indexées par les indices des orbitales atomiques et les colonnes de la matrice indexées par les indices des électrons,

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \cdots \phi_N(x_N)], \quad (2.28)$$

où le déterminant est abrégé par les éléments diagonaux. Ce déterminant est appelé le déterminant de Slater.

L'antisymétrisation du produit de Hartree donne le déterminant de Slater. Une fonction d'onde exprimée sous cette forme introduit une corrélation d'échange pour deux électrons avec le même spin dans deux spin-orbitales différentes. Cette corrélation d'échange a pour effet d'annuler la densité électronique quand ces deux électrons se trouvent dans un même point spatial. Dans ce sens-là on dit qu'il y a un **trou de Fermi** autour d'un électron. Dans ce modèle, en revanche deux électrons avec les spins différents peuvent se trouver dans un même point spatial quelque soit leurs orbitales. Cela n'est pas physiquement correct parce que deux charges négatives ne peuvent pas se trouver dans un même point à cause de l'énergie répulsive coulombienne entre elles.

1.7 LCAO

Dans la pratique il est souhaitable de développer les $\varphi(r)$ sur une base. Si on prend des orbitales atomiques comme base, on a la méthode "la combinaison linéaire des orbitales atomiques" (LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals) du modèle des électrons indépendants donne l'orbitale moléculaire,

$$\varphi_a = \sum_i C_{ai} \chi_i, \quad (2.29)$$

où φ_a est l'orbitale spatiale moléculaire et χ_i est la base atomique. C'est la base de la théorie des orbitales moléculaires. Cette idée montre sa puissance dans l'explication des liaisons moléculaires et des transitions électroniques.

2 Approche Ab initio

2.1 Energie Hartree-Fock

L'énergie Hartree-Fock (HF) d'une couche fermée est,

$$E_0 = \sum_a^N h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle ab || ab \rangle,$$

où h_{aa} est l'énergie d'un électron 1 dans l'orbitale a et $\langle ab || ab \rangle$ comprend l'énergie de coulomb et d'échange :

$$\begin{aligned} h_{aa} &= \langle \phi_a(1) | \hat{h}(1) | \phi_a(1) \rangle \\ \langle ab || ab \rangle &= \langle \phi_a(1) | \int dx_2 \phi_b^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{P}_{12}) \phi_b(2) | \phi_a(1) \rangle, \end{aligned}$$

avec

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_a \frac{Z_a Z_e}{r_{1a}}.$$

où r_{1a} est la distance entre l'électron 1 et le noyau a , Z_a est la charge du noyau a , $Z_e = -1$ est la charge d'un électron.

2.2 Interaction de Configuration (CI)

En réalité les électrons ne sont pas indépendants. Une description complète doit prendre en compte d'autres configurations autre que celle de $|\Psi_0\rangle$. Dans l'espace de $2K$ spin-orbitales avec N électrons, il y a au total

$$\binom{2K}{N} = \frac{2K!}{N!(2K-N)!}, \quad (2.30)$$

nombre de configurations. Ces configurations sont à priori classées par le nombre d'électrons excités par rapport à la configuration $|\Psi_0\rangle$ prise comme référence.

Fonction d'onde et Energie de CI

La fonction exacte est

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{ai} c_a^i \Phi_a^i + \sum_{a<b, i<j} c_{ab}^{ij} \Phi_{ab}^{ij} + \dots, \quad (2.31)$$

où Φ_0 est le déterminant Hartree-Fock, les $a, b, c, \dots$ représentent les orbitales occupées et les $i, j, k, \dots$ représentent les orbitales vacantes, avec les formes explicites,

$$\Phi_0 = |\phi_1 \cdots \phi_a \phi_b \cdots \phi_N\rangle, \quad (2.32)$$

$$\Phi_a^i = |\phi_1 \cdots \phi_i \phi_b \cdots \phi_N\rangle, \quad (2.33)$$

etc. Une condition de normalisation intermédiaire est imposée par,

$$\langle \Phi_0 | \Psi \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1, \quad (2.34)$$

qui veut dire que les états excités Φ_a^i etc. sont orthogonaux par rapport à l'état fondamental Φ_0 . L'énergie de corrélation est définie par la différence entre les énergies totale E et de Hartree-Fock E_{HF}

$$E_{corr} = E - E_{HF}, \quad (2.35)$$

avec les équations de Schrödinger pour E ,

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.36)$$

La méthode variationnelle donne

$$HC = ESC. \quad (2.37)$$

La matrice H de hamiltonien dans l'espace des déterminants est tri-diagonal du fait que la valeur matricielle de l'opérateur biélectronique répulsif coulombien est zéro si

les fonctions d'onde bracket sont différentes plus de deux paires d'électrons imposé par la condition de normalisation des orbitales moléculaires. La matrice C est la matrice des coefficients. La matrice E est la matrice des énergies fondamentale et excitées, la matrice S est la matrice de recouvrement qui est une matrice unitaire si les spin-orbitales dans le déterminant de Hartree-Fock sont canoniques. La méthode itérative comme celle pour résoudre l'énergie de Hartree-Fock est appliquée, les informations des énergies de corrélation sont comprises dans la matrice C . Les équations peuvent aussi s'écrire comme

$$(\hat{H} - E_{HF}) | \Psi \rangle = E_{corr} | \Psi \rangle. \quad (2.38)$$

Les multiplications par la gauche sur cette équation par les déterminants de Hartree-Fock Φ_0 , de single excitation Φ_a^i ect., peuvent résoudre cette équation en donnant les énergies de corrélation.

$$E_{corr} = \sum_{a < b, i < j} c_{ab}^{ij} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ab}^{ij} \rangle, \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} c_a^i E_{corr} &= \sum_{b,j} c_b^j \langle \Phi_a^i | \hat{H} - E_0 | \Phi_b^j \rangle \\ &+ \sum_{b < c, j < k} c_{bc}^{jk} \langle \Phi_a^i | \hat{H} | \Phi_{bc}^{jk} \rangle \\ &+ \sum_{b < c, j < k} c_{abc}^{ijk} \langle \Phi_a^i | \hat{H} | \Phi_{abc}^{ijk} \rangle, \\ \dots &\text{etc.} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Les fonctions d'onde de Hartree-Fock et de la mono-excitation ne sont pas couplées par le hamiltonien selon le **théorème de Brillouin** qui donne la première équation montrant que l'interaction entre la double excitation et l'état fondamental donne plus d'énergie de corrélation. La deuxième équation montre que même la mono-excitation n'a pas d'interaction directe avec l'état fondamental mais l'a indirectement via les interactions avec les double et triple excitations.

Problème de Taille Extensive

Un système physique a la propriété de taille extensive (**Size Extensivity**) qui dit que l'énergie totale du système est la somme des énergies de ses sous-systèmes. Cette propriété est conservée par la multiplicité de la fonction totale par les fonctions d'onde des sous-systèmes et l'additivité de hamiltonien total par les hamiltoniens des sous-systèmes.

Le CI complet (**FCI, Full CI**) est taille extensive mais n'est pas praticable, le CI complet est souvent tronqué jusqu'à l'ordre deux d'excitation (**CISD, CI single et double excitation**). La fonction d'onde de CI tronqué n'est plus multiplicativement séparable, cela montre que le CI n'est plus taille extensive. Par exemple pour deux systèmes identiques sans interaction, la méthode CIS donne la fonction d'onde pour l'ensemble des deux systèmes 1 et 2,

$$| \Psi \rangle_{12} = (1 + \hat{T}_{12}^1) | \Phi_0 \rangle_{12}, \quad (2.41)$$

où l'indice en bas pour le numéro du système, l'indice en haut pour le nombre d'excitation. Par contre la multiplication des fonctions d'onde des deux systèmes isolés donne,

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_1 \times |\Psi\rangle_2 &= (1 + \hat{T}_1^1) |\Phi_0\rangle_1 \times (1 + \hat{T}_2^1) |\Phi_0\rangle_2, \\ &= (1 + \hat{T}_1^1 + \hat{T}_2^1 + \hat{T}_1^1 \hat{T}_2^1) |\Phi_0\rangle_{12}, \\ &= (1 + \hat{T}_{12}^1 + \hat{T}_1^1 \hat{T}_2^1) |\Phi_0\rangle_{12}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

qui comprend aussi la double excitation $\hat{T}_1^1 \hat{T}_2^1$. Donc la fonction d'onde n'est pas séparable multiplicativement,

$$|\Psi\rangle_{12}^{CIS} \neq |\Psi\rangle_1^{CIS} \times |\Psi\rangle_2^{CIS}. \quad (2.43)$$

Par conséquent l'énergie de l'ensemble des deux système n'est pas égale à la somme des énergies des deux systèmes isolés.

MRCI

L'équation de CI peut aussi être écrite sous la forme d'excitation par rapport à la configuration de l'état fondamental $|\text{HF}\rangle$ par la notation de seconde quantification,

$$\Psi = (1 + \sum_a C_a \hat{T}_a) |\Phi_0\rangle, \quad (2.44)$$

où C_a est l'amplitude d'excitation, $\hat{T}_a$ est l'opérateur d'excitation sous la forme de seconde quantification, la somme est sur les excitations singulet, doublet et triplet excitations etc. Dans un cas où il y a plusieurs états importants, il faut prendre les déterminants correspondants comme configurations de référence au lieu de n'en prendre qu'un. L'interaction de Configuration de Multi-Référence (MRCI, multi-reference CI) suppose que la fonction d'onde du système est exprimée

$$|\text{MRCI}\rangle = (1 + \sum_a C_a \hat{T}_a) |\text{MCSCF}\rangle, \quad (2.45)$$

où le $|\text{MCSCF}\rangle$ est la fonction d'onde de multi-configuration (MCSCF, multi-configuration self-consistent field) de Hartree-Fock qui est définie par

$$|\text{MCSCF}\rangle = (1 + \sum_a c_a \hat{t}_a) |\text{HF}\rangle, \quad (2.46)$$

où $|\text{HF}\rangle$ est Φ_0 . L'espace de configuration est partitionné en trois parties : l'espace du coeur (couche fermée remplie par les électrons de paire), l'espace de valence (couche valence) et l'espace virtuel. La $|\text{MCSCF}\rangle$ prend les configurations avec l'excitation d'électrons dans la couche valence, s'il n'y a pas l'espace de valence, le $|\text{MCSCF}\rangle$ est équivalent à $|\text{HF}\rangle$, si l'espace de valence prend toutes les trois parties d'espace, le $|\text{MCSCF}\rangle$ est équivalent à $|\text{FCI}\rangle$.

2.3 Coupled Cluster (CC)

Fonction d'onde et Energie du CC

La fonction d'onde du CC est définie comme,

$$\begin{aligned} |CC\rangle &= \prod_s (1 + c_s \hat{t}_s) \prod_d (1 + c_d \hat{t}_d) \cdots |HF\rangle, \\ &= \exp(\hat{T}) |HF\rangle, \end{aligned} \quad (2.47)$$

où les $\hat{t}_s$ et $\hat{t}_d$ sont les opérateurs de mono et double etc. excitations. Ces opérateurs remplissent la condition suivante,

$$\hat{t}_u \hat{t}_u = 0, \quad (2.48)$$

qui signifie que la succession de deux opérations identiques sur un état donne zéro. Les c_s et c_d etc. sont les amplitudes de mono et double excitation. L'opérateur $\hat{T}$ comprend les opérateurs de mono-excitation $\hat{T}_1$, double excitation $\hat{T}_2$ etc.,

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots, \\ \hat{T}_1 &= \sum_s c_s \hat{t}_s, \quad \hat{T}_2 = \sum_d c_d \hat{t}_d, \end{aligned} \quad (2.49)$$

où c est l'amplitude d'excitation et le $\hat{t}$ est l'opérateur d'excitation. Le CC est équivalent à FCI mais sa fonction d'onde est plus compacte et multiplicativement séparable qui implique que le CC a toujours la propriété de l'extensivité de taille même au niveau tronqué. Les informations de corrélation sont comprises dans les amplitudes d'excitation c du CC. L'équation de Schrödinger dans le CC est écrite comme,

$$\hat{H} [\exp(\hat{T}) |HF\rangle] = E [\exp(\hat{T}) |HF\rangle]. \quad (2.50)$$

La multiplication par la gauche sur les deux côtés de cette équation par $\langle HF | \exp(-\hat{T})$ et $\langle u | \exp(-\hat{T})$ donne

$$\langle HF | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) |HF\rangle = E, \quad (2.51)$$

et,

$$\langle u | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) |HF\rangle = 0, \quad (2.52)$$

où le déterminant $\langle u |$ est mono-excité et défini par

$$\langle u | = \langle HF | \hat{t}_u^+. \quad (2.53)$$

Le théorème de Brillouin dit que l'équation (2.52) est zéro. Ces deux équations donnent l'énergie et la fonction d'onde du CC par la résolution des amplitudes d'excitation c_u dans l'opérateur $\hat{T}$ par la méthode itérative de Newton en développant la fonction $F_u(c^{(n)} + \Delta c)$ en série de Taylor en fonction de l'amplitude d'excitation c_u où le n représente la n -ième itération,

$$\begin{aligned} F_u(c^n + \Delta c) &= F_u^{(0)}(c^{(n)}) + F_u^{(1)}(c^{(n)}) \Delta c + \cdots = 0, \\ F_u^{(0)}(c^{(n)}) &= \langle u | \exp(-\hat{T}^{(n)}) \hat{H} \exp(\hat{T}^{(n)}) |HF\rangle, \\ F_u^{(1)}(c^{(n)}) &= \langle u | \exp(-\hat{T}^{(n)}) [\hat{H}, \hat{t}_u] \exp(\hat{T}^{(n)}) |HF\rangle. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Si on partitionne $\hat{H}$ en une partie importante $\hat{f}$ et une partie perturbative $\hat{V}$ et l'introduit dans les deux équations précédentes, on a

$$F_u^{(0)}(c^{(n)}) = \varepsilon_u c_u^{(n)} + \langle u | \exp(-\hat{T}^{(n)}) \hat{V} \exp(\hat{T}^{(n)}) | HF \rangle, \quad (2.55)$$

$$F_{uv}^{(1)}(c^{(n)}) = \varepsilon_u \delta_{uv} + \langle u | \exp(-\hat{T}^{(n)}) [\hat{V}, \hat{t}_v] \exp(\hat{T}^{(n)}) | HF \rangle. \quad (2.56)$$

Le deuxième terme sur la droite de la dernière équation est négligeable. En regroupant ces équations, la variation de l'amplitude $c_u^{(n)}$ dans la n-ième itération peut être écrite comme

$$\Delta c_u^{(n)} = -\varepsilon_u^{-1} F_u^{(0)}(c^{(n)}). \quad (2.57)$$

L'ensemble des amplitudes est traité comme un vecteur et mises à jour par

$$c^{(n+1)} = c^{(n)} + \Delta c^{(n)}. \quad (2.58)$$

La méthode d'extrapolation DIIS peut accélérer la convergence de cette itération [59].

CCSD

La mono-excitation n'a pas d'interaction directe avec l'état fondamental mais l'a indirectement via les interactions avec les double et triple excitations. L'interaction entre la double excitation et l'état fondamental donne plus d'énergie de corrélation. Une approximation de CC au niveau de single et double excitations donne le singulet et doublet CC (CCSD) qui a pour l'opérateur

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2. \quad (2.59)$$

L'énergie du CCSD est correcte au troisième ordre et la fonction d'onde du CCSD est correcte au premier ordre par rapport à la théorie de perturbation.

CCSD(T)

Le CCSD(T) (Couple Cluster Single and Double with Triple perturbative non iterative) ajoute une correction perturbative de la triple excitation $\Delta E^{CCSD(T)}$ [59]

$$E^{CCSD(T)} = E^{CCSD} + \Delta E^{CCSD(T)}, \quad (2.60)$$

avec la correction

$$\Delta E^{CCSD(T)} = \langle \bar{t} | [\hat{V}, \hat{T}_3^{(2)}] | HF \rangle, \quad (2.61)$$

où le $\hat{V}$ est le potentiel perturbatif (il est égal à la différence entre le hamiltonien $\hat{H}$ et l'opérateur de Fock $\hat{f}$), et le $\langle \bar{t} |$ est le vecteur biorthogonal avec le $| t \rangle$ qui sont donnés par,

$$\langle \bar{t} | = \sum_{ai} \bar{t}_i^a \langle \bar{a} | + \frac{1}{2} \sum_{abij} \bar{t}_{ij}^{ab} \langle \bar{a}\bar{b} |, \quad (2.62)$$

$$| t \rangle = \sum_{ai} t_i^a | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} | ab \rangle, \quad (2.63)$$

$$(2.64)$$

avec les amplitudes d'excitations singulet et doublet ayant les relations suivantes,

$$\bar{t}_i^a = 2t_i^a, \quad (2.65)$$

$$\bar{t}_{ij}^{ab} = 4t_{ij}^{ab} - 2t_{ji}^{ab}. \quad (2.66)$$

Le $\hat{T}_3^{(2)}$ est l'opérateur de la triple excitation au second ordre, il est relié avec l'opérateur $\hat{T}_2^{(1)}$ de la double excitation au premier ordre par,

$$\hat{T}_3^{(2)} = - \sum_{u_3} |u_3 > \varepsilon_{u_3}^{-1} < u_3 | [\hat{V}, \hat{T}_2^{(1)}], \quad (2.67)$$

$$\hat{T}_2^{(1)} = \sum_{u_2} t_{u_2}^{(1)} \hat{t}_{u_2} = \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab(1)} a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j, \quad (2.68)$$

où l'amplitude de double excitation au premier ordre $t_{ij}^{ab(1)}$, la fonction d'onde triple excitée $|u_3 >$ et l'énergie de triple excitation ε_{u_3} sont données par,

$$t_{ij}^{ab(1)} = - \frac{\langle \Phi_0 | [a_j^\dagger a_b a_i^\dagger a_a, \hat{H}] | \Phi_0 \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (2.69)$$

$$|u_3 > = \hat{t}_{u_3} | \Phi_0 \rangle = a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j a_c^\dagger a_k | \Phi_0 \rangle, \quad (2.70)$$

$$\varepsilon_{u_3} = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k. \quad (2.71)$$

Les opérateurs $a_A^\dagger$ et a_I sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron dans les spin-orbitales vacante A et occupée I. Les ε sont les énergies de Fock des spin-orbitales correspondantes. L'énergie du CCSD(T) est correcte au quatrième ordre et sa fonction d'onde est correcte au deuxième ordre par rapport à la théorie de perturbation (PT). Le CCSD(T) donne l'énergie avec une grande précision à la distance d'interaction du système où la contribution de l'énergie de Hartree-Fock est prédominante, mais fonctionne moins bien à la distance de dissociation où la HF est incapable de prendre en compte un caractère multi-configurationnel (corrélacion statique), par conséquent la méthode de multi-référence est nécessaire.

Taille Extensive

Le CC tronqué a la propriété de la taille extensive, du fait que son opérateur hamiltonien est décomposable addtionnellement et sa fonction d'onde l'est multiplicativement. Par exemple pour deux systèmes non interactifs A et B, on a l'opérateur pour l'ensemble de A et B en tenant compte de l'indépendance entre A et B

$$\begin{aligned} \hat{H}_{AB}^T &= \exp(-\hat{T}_{AB})(\hat{H}_{AB}) \exp(\hat{T}_{AB}), \\ &= \exp(-\hat{T}_A - \hat{T}_B)(\hat{H}_A + \hat{H}_B) \exp(\hat{T}_A + \hat{T}_B), \\ &= \exp(-\hat{T}_A)(\hat{H}_A) \exp(\hat{T}_A) + \exp(-\hat{T}_B)(\hat{H}_B) \exp(\hat{T}_B), \\ &= \hat{H}_A^T + \hat{H}_B^T. \end{aligned} \quad (2.72)$$

La fonction d'onde de Hartree-Fock de l'ensemble de A et B a pour expression

$$| \Phi_{AB} > = | \Phi_A \Phi_B >. \quad (2.73)$$

L'énergie totale de l'ensemble de A et B est

$$\begin{aligned}
 E_{AB} &= \langle \Phi_{AB} | \hat{H}_{AB}^T | \Phi_{AB} \rangle, \\
 &= \langle \Phi_A \Phi_B | \hat{H}_A^T + \hat{H}_B^T | \Phi_A \Phi_B \rangle, \\
 &= \langle \Phi_A | \hat{H}_A^T | \Phi_A \rangle + \langle \Phi_B | \hat{H}_B^T | \Phi_B \rangle, \\
 &= E_A + E_B.
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

L'énergie totale de l'ensemble est donc la somme des énergies de sous-systèmes A et B.

BSSE (Basis Set Superposition Error)

Le calcul d'énergie d'interaction entre des particules par exemple A et B est fait habituellement par la soustraction entre $E(AB)_{ab}$ (l'énergie du système total dans la base totale ab) et $E(A)_a$ et $E(B)_b$ (leur énergies individuelles dans leurs propres bases a et b avec une distance assez grande entre elles, donc supposées non-interactives). Mais la fonction de base s'étend théoriquement à l'infini, par conséquent des interactions existent toujours entre l'électron de l'une particule et le noyau de l'autre particule que cela est susceptible d'introduire une erreur appelée l'erreur de superposition de base (**BSSE**). Une façon de corriger cette erreur est d'utiliser aussi la base totale ab pour calculer les énergies de chaque particule individuelle (en introduisant le "Dummy center" dans le Molpro, c'est-à-dire la charge nucléaire de A est mis à zéro ($Z_A=0$) pour calculer $E(B)_{ab}$ et $Z_B = 0$ pour calculer $E(A)_{ab}$). Cette méthode est appelée la méthode de "Counterpoise approach" (**CP**). La BSSE est estimée par la différence entre les deux énergies d'interaction [60].

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{complexation} &= E(AB)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b, \\
 \Delta E_{CP} &= E(AB)_{ab}^* - E(A)_{ab}^* - E(B)_{ab}^*, \\
 \Delta E_{BSSE} &= E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b.
 \end{aligned} \tag{2.75}$$

Méthode d'extrapolation à la base complète

La méthode d'extrapolation est aussi utilisée dans ce travail pour trouver les potentiels à la limite de base complète ($E_{CCSD(T)}^\infty$), la BSSE est absente dans cette limite. Trois bases au minimum devraient être utilisées parce qu'il y a au maximum trois paramètres à fitter, comme le montrent les équations suivantes utilisées pour l'extrapolation (les $E_{CCSD(T)}(X)$ et $E_{SCF}(X)$ sont connues, les E_{SCF}^∞ , A_{SCF} , b , E_{corr}^∞ et A_{corr} sont à fitter) [59] :

$$\begin{aligned}
 E_{corr}(X) &= E_{CCSD(T)}(X) - E_{SCF}(X), \\
 E_{SCF}(X) &= E_{SCF}^\infty + A_{SCF} \cdot e^{-b \cdot X}, \\
 E_{corr}(X) &= E_{corr}^\infty + A_{corr} \cdot X^{-3}, \\
 E_{CCSD(T)}^\infty &= E_{SCF}^\infty + E_{corr}^\infty,
 \end{aligned} \tag{2.76}$$

avec X le nombre cardinal de la base ($X = T, Q, 5$). Il existe aussi d'autres formules de l'extrapolation discutées dans la référence [47].

2.4 Méthodes Coupled-Cluster avec la corrélation explicite.

Il existe deux types de singularité dans le hamiltonien, la singularité nucléaire quand la distance entre l'électron et le noyau $r_{ia}=0$, et la singularité électronique quand la distance entre deux électrons $r_{ij}=0$. Les énergies potentielles électroniques sur les points de singularité sont compensées par les énergies cinétiques électroniques qui donnent deux conditions de "cusp" [59]. La condition de cusp nucléaire montre que la forme de la fonction d'onde électronique doit avoir la partie radiale exponentielle du type Slater. Cette condition est relativement bien remplie si les orbitales du type Slater sont utilisées.

Nous sommes concernés par le cusp électronique. Il est montré que la convergence du calcul ab initio au point de cusp électronique est extrêmement lente en augmentant le moment angulaire orbitalaire L_{max} dans la base atomique [61]. Ce fait est montré dans la figure (2.1). Dans la méthode traditionnelle, cette difficulté de convergence au point du cusp est enlevée à l'aide de l'utilisation de l'extrapolation à la limite de base complète (CBS). La figure (2.1) montre un exemple du problème de cusp électronique dans l'atome hélium. L'atome hélium He a deux électrons, le premier électron est fixé à la distance $r_{1N}=0.5$ bohr du noyau, le deuxième tourne autour du noyau sur le cercle avec aussi un rayon $r_{2N}=0.5$ bohr et est dans le même plan avec le noyau et le premier électron ; l'angle formé par les deux vecteurs r_{1N} et r_{2N} est l'angle θ . La figure (2.1) à droite montre l'amplitude de la fonction d'onde du deuxième électron en fonction de l'angle θ . L'amplitude change continuellement sauf au point de l'angle $\theta=0$ où les deux électrons se rencontrent. Au point de rencontre, l'amplitude a une relation linéaire avec le changement angulaire ($\Delta r \approx \Delta \theta$), cette relation linéaire est montrée par l'équation de la condition de cusp électronique (2.77), qui est la relation rigoureuse de la condition de cusp pour la fonction

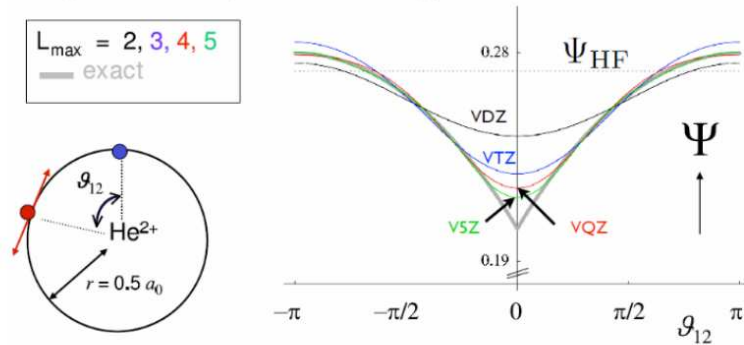


FIGURE 2.1 – Le cusp électronique comparé avec le comportement des fonctions d'onde avec les bases cc-pVXZ, X= 2, 3, 4, 5.

d'onde exacte,

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right) = \frac{1}{2} \Psi(r_{12} = 0), \quad (2.77)$$

qui suggère un comportement linéaire de la fonction d'onde à la petite distance interélectronique r_{12} près du trou coulombien [62],

$$\Psi(r_{12}) = \Psi(r_{12} = 0)(1 + 0.5r_{12} + \dots), \quad (2.78)$$

donc l'ajout directe de fonctions de base biélectroniques dépendant explicitement de la distance interélectronique $r_{ij} = \|r_i - r_j\|$ dans le produit orbitalaire accélère la convergence à la limite de la base complète, et baisse l'erreur de la troncation de la base. Un développement récent consiste à ajouter la corrélation non linéaire de facteur F_{12} ,

$$F_{12}(r_{12}) = -\frac{1}{\gamma}e^{-\gamma r_{12}}, \quad (2.79)$$

dans l'opérateur de double excitation $\hat{T}_2$ du CCSD,

$$\Psi = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Psi_{HF}, \quad (2.80)$$

$$\hat{T}_1 = \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} t_a^i \hat{E}_{ai}, \quad (2.81)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{occ} \left[\sum_{ab}^{virt} T_{ab}^{ij} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} + \sum_{\alpha\beta}^{complete} T_{\alpha\beta}^{ij} \hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j} \right], \quad (2.82)$$

$$T_{\alpha\beta}^{ij} = \langle \alpha\beta | \hat{Q}_{12} F_{12} | ij \rangle, \quad (2.83)$$

$$\hat{Q}_{12} = (1 - \hat{P}_1)(1 - \hat{P}_2),$$

$$\hat{P}_n = \sum_i |\phi_i(n)\rangle \langle \phi_i(n)|.$$

$\hat{Q}_{12}$ est le projecteur de deux particules. Cette méthode est appelée CCSD-F12. Le CCSD-F12 introduit l'intégration sur trois et quatre électrons [61] qui peut être simplifiée par la résolution de l'identité (RI, resolution of the identity) [63] qui réduit l'intégration de plusieurs électrons à une somme des produits entre intégrations à deux électrons. L'utilisation du fit de la densité (DF, density fitting) introduit par Manby [64] est nécessaire pour accélérer la convergence dans la méthode F12.

Calculs CCSD(T)-F12 pour IHe

Les deux états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule IHe sont calculés par la méthode RCCSD(T)-F12(+CP) utilisant la plus grande base aVQZ-PP adaptée (communication privée avec K. Peterson) pour la molécule IHe. Les résultats sont comparés avec les énergies potentielles de RCCSD(T)(+CP)/aV5Z dans les figures 2.2 et 2.3 pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ respectivement. Autour du point R_e de l'état $^2\Sigma^+$, la différence entre les énergies des deux méthodes sans correction CP est très petite, mais la correction CP de RCCSD(T) donne un puits 4% moins profond tandis que la correction CP de RCCSD(T)-F12 est presque zéro. Dans les régions intermédiaire et asymptotique de l'état $^2\Sigma^+$, les points potentiels de RCCSD(T)-F12 sont au-dessus des points potentiels de RCCSD(T) correspondants, les BSSE pour les points de RCCSD(T)-F12 sont négatives dans le sens contraire par rapport aux BSSE positives de RCCSD(T) correspondantes de façon que les énergies corrigées correspondantes sont presque identiques. Pour l'état $^2\Pi$, nous constatons les mêmes observations par rapport à l'état $^2\Sigma^+$ sauf dans la région autour du point R_e où les énergies d'interaction de RCCSD(T)-F12 sont moins grandes avec les BSSE correspondantes négatives. Les courbes de $-C_6/R^6$ pour les deux états sont aussi montrées. La méthode de CCSD(T)-F12 donne les asymptotes correctes pour les deux états de la molécule IHe. En tenant compte du comportement anormal de la BSSE de RCCSD(T)-F12, nous prenons dans la suite la méthode RCCSD(T) au lieu de RCCSD(T)-F12 pour calculer les points potentiels des molécules concernées.

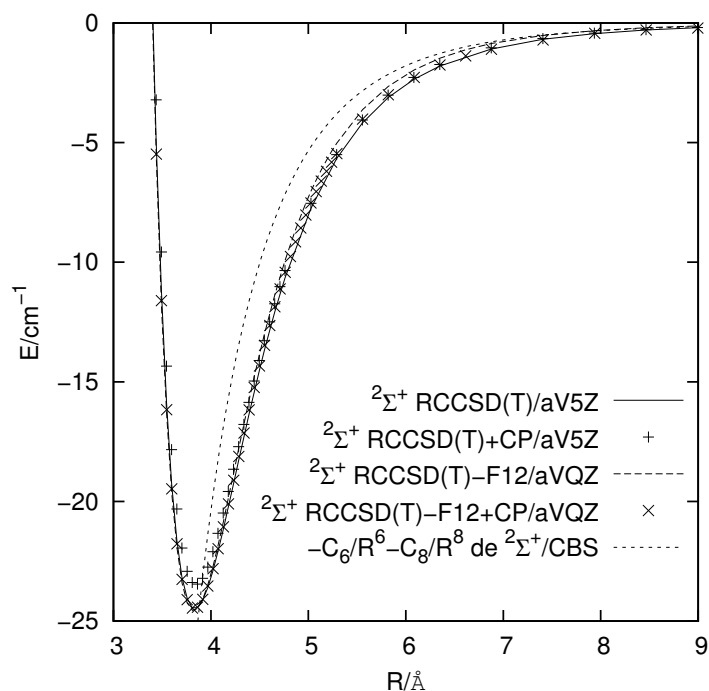


FIGURE 2.2 – Les comparaisons entre les énergies ab initio de RCCSD(T)(+CP)/aV5Z et de RCCSD(T)-F12(+CP)/aVQZ pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule IHe

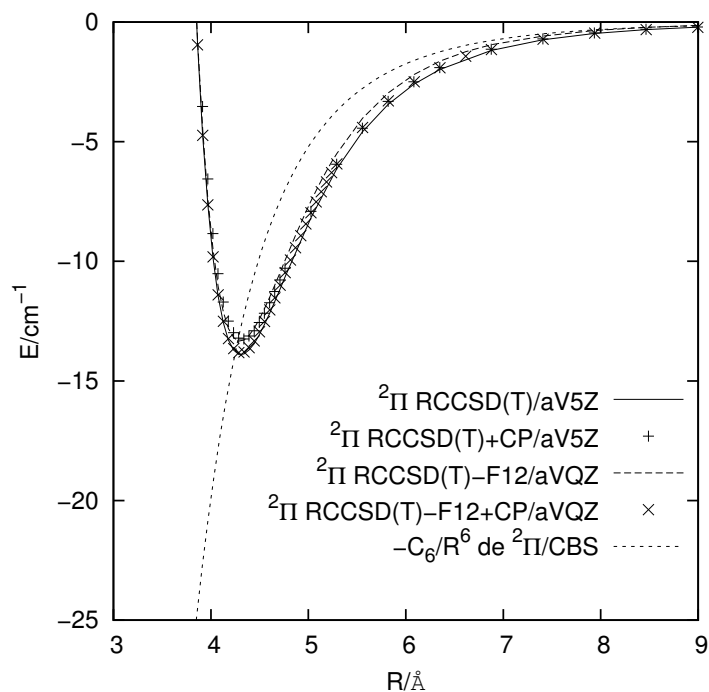


FIGURE 2.3 – Les comparaisons entre les énergies ab initio de RCCSD(T)(+CP)/aV5Z et de RCCSD(T)-F12(+CP)/aVQZ pour l'état $^2\Pi$ de la molécule IHe

2.5 ECP

Il est impossible de traiter dans le calcul *ab initio* tous les électrons pour l'atome d'iode I. Un moyen d'approximation est de séparer les électrons en électrons de coeur et électrons de valence. Les électrons de coeur affectent plutôt l'énergie totale, les électrons de valence sont responsables de propriétés comme l'énergie d'ionisation, l'énergie de liaison et la spectroscopie etc.. Les électrons de valence évoluent dans un champ moyen des électrons de coeur avec le Z_{eff} réduit. Cette approximation est valide si la corrélation coeur-valence est faible qui est le cas pour la plupart des éléments dans le tableau périodique y compris l'iode. Cette approximation est appelée le potentiel du coeur effectif (ECP, effectif core potential). Tous les calculs *ab initio* concernant l'atome d'iode dans cette thèse utilisent le pseudo-potentiel (PP) de l'approximation ECP pour les électrons $[Ar]3d^{10}$ [45, 46]. Il a été montré que les erreurs dues à l'approximation de ECP sont négligeables pour l'atome d'iode comparées avec les calculs relativistes correspondants en utilisant une large base de corrélation cohérente pour tous les électrons de l'iode [45, 46].

Chapitre 3

Interaction intermoléculaire

1 Introduction

La description du comportement à longue distance de la courbe potentielle interatomique a suscité beaucoup d'intérêts. Une motivation vient du développement explosif de la physique des atomes froids. Il est très important de comprendre la partie asymptotique ($r \gg r_e$) de la courbe potentielle pour les paires atomiques [32]. Les interactions intermoléculaires sont d'origine électromagnétiques qui comprennent en gros trois parties, les énergies électrostatique, d'induction et de dispersion [65,66],

$$U(r, \Omega) = U_{elec}(r, \Omega) + U_{induc}(r, \Omega) + U_{disp}(r, \Omega). \quad (3.1)$$

Ici les énergies dépendent de la distance r entre deux molécules et de leur orientation relative Ω . Pour une interaction entre deux molécules polaires ces trois termes sont présents ; Pour une interaction entre une molécule polaire et une molécule non-polaire seulement les deux derniers termes contribuent ; Pour une interaction entre deux molécules non-polaires il n'y a que le dernier terme présent. Dans notre travail, les particules n'ont pas toutes des multipôles permanents, nous sommes concernés par les deux derniers types d'énergie.

1.1 Potentiel électrostatique

Une distribution de charge avec sa densité $\rho(\vec{r}_1)$ et ses coordonnées sphériques (r_1, θ_1, ϕ_1) , crée un potentiel dans le vide (permittivité ε_0) en un point $\vec{r}_2$, de coordonnées (r_2, θ_2, ϕ_2)

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r}_2) &= \int \frac{\rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \\ &= \int \frac{\rho(r_1) dr_1}{4\pi\varepsilon_0 |r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma|} \end{aligned} \quad (3.2)$$

où l'angle γ est formée par le $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$. Si $r_2 > r_1$, un développement dit "moments multipôlaire extérieurs" consiste à extraire r_2^2 depuis le dénominateur pour faire apparaître la fonction génératrice des polynômes de Legendre

$$\frac{1}{r_2 |1 + (\frac{r_1}{r_2})^2 + 2(\frac{r_1}{r_2}) \cos \gamma|^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{r_2} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l(\cos \gamma). \quad (3.3)$$

En utilisant la loi sphérique de cosinus,

$$\cos \gamma = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2), \quad (3.4)$$

et la théorie additive pour l'harmonique sphérique,

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2), \quad (3.5)$$

le potentiel devient

$$\Phi(\vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{Q_{lm}}{r_2^{l+1}} \right) \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\theta_2, \phi_2), \quad (3.6)$$

où les moments multipôlaire généraux sont définis comme,

$$Q_{lm} = \int dr_1 \rho(r_1) (r_1)^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1). \quad (3.7)$$

Cas simple

Dans le cas le plus simple où il n'y a qu'une charge ponctuelle qui nous concerne dans le système $D^q\text{He}_n$ avec les coordonnées sphériques $(r_1, \theta_1, \phi_1=0)$ pour D^q sans perdre la généralité et (r_2, θ_2, ϕ_2) pour He_n , le potentiel devient

$$\begin{aligned} & 4\pi\epsilon_0\Phi(\vec{r}_2) \\ &= \frac{q_1}{r_2} 4\pi Y_{00}^*(\theta_1, 0) Y_{00}(\theta_2, \phi_2) \\ &+ \frac{\mu_1}{r_2^2} \frac{4\pi}{3} [Y_{1-1}^*(\theta_1, 0) Y_{1-1}(\theta_2, \phi_2) + Y_{10}^*(\theta_1, 0) Y_{10}(\theta_2, \phi_2) + Y_{11}^*(\theta_1, 0) Y_{11}(\theta_2, \phi_2)] \\ &+ \frac{\Theta_1}{r_2^3} \frac{4\pi}{5} [Y_{2-2}^*(\theta_1, 0) Y_{2-2}(\theta_2, \phi_2) + Y_{2-1}^*(\theta_1, 0) Y_{2-1}(\theta_2, \phi_2) + Y_{20}^*(\theta_1, 0) Y_{20}(\theta_2, \phi_2) \\ &\quad + Y_{21}^*(\theta_1, 0) Y_{21}(\theta_2, \phi_2) + Y_{22}^*(\theta_1, 0) Y_{22}(\theta_2, \phi_2)] \\ &+ \dots \\ &= \frac{q_1}{r_2} \\ &+ \frac{\mu_1}{r_2^2} (\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi_2 + \cos \theta_1 \cos \theta_2) \\ &+ \frac{\Theta_1}{4r_2^3} [(3 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos 2\phi_2 + 3 \sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2 \cos \phi_2) + (3 \cos^2 \theta_1 - 1)(3 \cos^2 \theta_2 - 1)] \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (3.8)$$

avec le moment monopolaire le q_1 qui est juste la charge q de D^q

$$q_1 = q, \quad (3.9)$$

le moment dipolaire μ_1

$$\mu_1 = \int dr_1 \rho(r_1) r_1 \quad (3.10)$$

et le moment quadripolaire Θ_1

$$\Theta_1 = \int dr_1 \rho(r_1) r_1^2. \quad (3.11)$$

Si l'ion D^q est pris comme une charge ponctuelle, les moments Q_{10} et Q_{20} sont zéros et l'équation (3,8) devient

$$\Phi(\vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r_2}. \quad (3.12)$$

Energie

Si le point $\vec{r}_2$ est le centre de masse d'une autre distribution de charge avec sa densité de charge $\rho(r_2)$, l'énergie potentielle entre ces deux distributions de charge est

$$U_{el} = \int dr_2 \rho(r_2) \Phi(r_2). \quad (3.13)$$

1.2 Energie d'induction

Si une molécule est placée dans un champ électrique statique E , sa distribution électronique sera déformée et cela crée un moment multidipolaire induit,

$$\mu_{ind} = \alpha \cdot E + \frac{1}{2} \beta : EE + \frac{1}{6} \gamma : EEE + \dots, \quad (3.14)$$

où α est la polarisabilité de dipôle-dipôle souvent appelée la polarisabilité dipolaire de la molécule qui est un tenseur à l'ordre 2. La sommation d'Einstein est implicitement utilisée pour les tenseurs. Les β et γ sont les polarisabilités non-linéaires appelées première et deuxième hyperpolarisabilités et sont des tenseur d'ordre 3 et 4. Le champ électrique E est un vecteur. La polarisation d'une molécule est la distortion de la charge électronique par rapport au centre de masse. La contribution principale à la polarisabilité d'un atome ou une molécule vient des électrons de valence [67]. Pour une molécule linéaire qui a une symétrie $C_{\infty v}$, les polarisabilités dipolaires moyenne et anisotrope sont définies comme [68] $\alpha = (\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy})/3$ et $\Delta\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}$. La polarisabilité atomique est aussi importante pour mieux comprendre l'électronégativité [69]. L'énergie d'un dipôle induit dans un champ E est,

$$\begin{aligned} U_{ind} &= - \int_0^E \mu_{ind} \cdot dE \\ &= - \frac{1}{2} E^T \cdot \alpha \cdot E. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Un potentiel électrostatique Φ définit un champ électrique E ,

$$E = -\text{grad}\Phi(r). \quad (3.16)$$

Dans notre cas le champ et le moment induit sont parallèles parce que l'atome d'hélium est symétrique. Par conséquent la polarisabilité de l'hélium est une moyenne de trois éléments diagonaux identiques d'un tenseur diagonal. L'énergie

d'induction entre la charge D^q et le moment induit d'atome hélium pour $D^q\text{He}$ est donnée en utilisant les équations (3,15), (3,16) et (3,12),

$$U_{ind} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_{He}}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{q^2}{r_2^4}, \quad (3.17)$$

avec $\alpha_{He}=\alpha(0)$ la polarisabilité statique moyenne à fréquence zéro, et $q_1=q$.

1.3 Energie de dispersion

Dans l'électrodynamique quantique le potentiel de dispersion vient de l'échange de deux photons entre deux corps [70]. L'effet de retard est négligeable dans nos études. L'énergie de dispersion est présente dans toutes les interactions électromagnétiques et est la seule contribution dans les molécules non polaires. L'énergie de dispersion vient du phénomène quantique de la corrélation électronique. Le mécanisme d'induction réciproque correspond à un effet de corrélation et le calcul des énergies de dispersion demande des méthodes corrélées. Dans l'approche adiabatique pour deux molécules, le mouvement électronique d'une molécule crée instantanément des multipôles qui vont induire spontanément des multipôles induits dans une autre molécule à côté. La moyenne des multipôles peut être nulle, mais la moyenne de l'interaction est toujours négative (attractive). Pour une distance large R entre deux molécules A et B, l'énergie de dispersion selon la théorie de perturbation Møller-Plesset à l'ordre 2 est donnée par,

$$E_{AB,disp}^{MP2} = -\sum_{n \geq 6} \frac{C_n^{MP2}}{R^n}, \quad (n = 6, 8, 10 \dots), \quad (3.18)$$

dans laquelle le coefficient isotrope de dispersion C_6 est,

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_A(i\omega) \alpha_B(i\omega) d\omega. \quad (3.19)$$

Dans l'expression, α_A est la polarisabilité dipolaire en u.a. dépendante de la fréquence de la molécule A,

$$\alpha(\omega) = 4 \sum_Q \sum_{i,a} \frac{(\epsilon_a - \epsilon_i) \langle i | \hat{Q} | a \rangle \langle a | \hat{Q} | i \rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_i)^2 - (\hbar\omega)^2}, \quad (3.20)$$

où $\hat{Q}$ est l'opérateur dipolaire, i et a sont les orbitales HF occupée et vacante respectivement, et $\epsilon_{i,a}$ sont les valeurs propres des orbitales HF [66]. Ici la relation entre le coefficient de dispersion C_6 et la polarisabilité α_i des deux molécules impliquées apparaît clairement. Ce résultat est valide pour deux atomes sphériquement symétriques. Le coefficient van der Waals C_6 décrit les interactions dipôle-dipôle, C_8 décrit les interactions dipôle-quadrupôle et C_{10} décrit les interactions quadrupôle-quadrupôle et dipôle-octupôle. Selon la théorie de perturbation au deuxième ordre pour deux atomes A et B sphériquement symétriques,

$$C_6 = C_{AB}(1, 1), \quad (3.21)$$

$$C_8 = C_{AB}(1, 2) + C_{AB}(2, 1), \quad (3.22)$$

$$C_{10} = C_{AB}(2, 2) + C_{AB}(1, 3) + C_{AB}(3, 1), \quad (3.23)$$

où les $C_{AB}(1,1)$, $C_{AB}(1,2)$, $C_{AB}(2,2)$, $C_{AB}(1,3)$, sont les interactions des dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle et dipôle-octupôle respectivement. Ces interactions sont données par [71],

$$C_{AB}(l_1, l_2) = \frac{(2l_1 + 2l_2)!}{4(2l_1)!(2l_2)!} \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\infty \alpha_{l_1}^A(i\omega) \alpha_{l_2}^B(i\omega) d\omega, \quad (3.24)$$

où les $\alpha_{l_1}^A(i\omega)$ et $\alpha_{l_2}^B(i\omega)$ sont les polarisabilités dynamiques de 2^{l_1} -pole et 2^{l_2} -pole dépendantes de la fréquence imaginaire $i\omega$. Pour les distances intermoléculaires typiques, les polarisabilités dynamiques à fréquence zéro sont prédominantes, les coefficients van der Waals C_n sont approximés par les polarisabilités statiques

$$C_6 \sim \alpha_1^A \alpha_1^B \quad (3.25)$$

$$C_8 \sim \alpha_1^A \alpha_2^B + \alpha_2^A \alpha_1^B \quad (3.26)$$

$$C_{10} \sim \alpha_2^A \alpha_2^B + \alpha_1^A \alpha_3^B + \alpha_3^A \alpha_1^B, \quad (3.27)$$

où les polarisabilités de multipole sont les polarisabilités moyennes. Asymptotiquement, l'énergie d'interaction E_{int} est égale à l'énergie de dispersion où le coefficient C_6 donne la contribution principale. Le coefficient C_6 est proportionnel au produit des polarisabilités dipolaires moyennes des deux particules impliquées. Ce modèle donne une dépendance radiale correcte pour l'interaction de van der Waals entre deux atomes dans les états S (moment angulaire orbitaire $L=0$) [32].

L'agrégat $D^q\text{He}_n$ a une surface de potentiel multidimensionnelle qui comprend trois types d'interaction principaux : l'interaction entre le dopant D^q et les atomes d'hélium, l'interaction entre les moments dipolaires induits d'hélium par l'ion D^q chargé ($q \neq 0$) et l'interaction de dispersion entre les atomes d'hélium. Pour la construire afin d'être exploitée par Monte Carlo Quantique, il faut d'abord décrire analytiquement la première interaction qui est le problème spécifique dans notre travail. Les deux dernières types d'interaction sont formalisées par les modèles décrits dans la littérature [49]. En sommant ces trois types d'interaction pour tous les paires $D^q\text{-He}$ et He-He , nous obtenons le potentiel total pour l'agrégat correspondant.

2 Les systèmes : $D^q\text{He}_n$, $D = \text{Mg, Ar, I}$ ($q = -1, 0, +1, +2$; $n = 1 \cdots 25$)

Les interactions dans l'agrégat $D^q\text{He}_n$ peuvent principalement se décomposer en trois parties comme discutées avant.

$$\begin{aligned} V_{D^q\text{He}_n}(r_{D^q}, r_{\text{He}_1}, r_{\text{He}_2}, \dots, r_{\text{He}_n}) &= \sum_{i=1}^n V_{D^q\text{He}_i}(r_{D^q\text{He}_i}) \\ &+ \sum_{i < j}^n V_{\text{He}_i\text{He}_j}(r_{\text{He}_i\text{He}_j}) \\ &+ \sum_{i < j}^n V_{\mu_{\text{He}_i}\mu_{\text{He}_j}}(\alpha_{\text{He}_i}, \vec{r}_{D^q}, \vec{r}_{\text{He}_i}, \vec{r}_{\text{He}_j}), \end{aligned} \quad (3.28)$$

avec $\alpha_{He} = 1.410 a_0^3$ et les distances sont,

$$\begin{aligned}\vec{r}_{D^q} &= (X_{D^q}, Y_{D^q}, Z_{D^q}) \\ \vec{r}_{He_i} &= (X_i, Y_i, Z_i) \\ r_{He_i He_j} &= |\vec{r}_{He_i} - \vec{r}_{He_j}| = \sqrt{(X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2 + (Z_i - Z_j)^2} \\ r_{D^q He_i} &= |\vec{r}_{D^q} - \vec{r}_{He_i}| = \sqrt{(X_{D^q} - X_i)^2 + (Y_{D^q} - Y_i)^2 + (Z_{D^q} - Z_i)^2}.\end{aligned}$$

Le potentiel de paire $V_{D^q He_i}$ comprend principalement la partie d'interaction répulsive à courte distance avec une forme exponentielle dépendant de la distance $r_{D^q-He_i}$, et la partie d'interaction attractive pour les interactions du type charge-multipôle induit pour chaque paire diatomique de $D^q He_i$. Le potentiel de paire $V_{He_i He_j}$, dans la deuxième somme, décrit l'énergie de dispersion entre deux atomes d'hélium quelconques. Le potentiel de paire $V_{\mu_{He_i} \mu_{He_j}}$, dans la troisième somme, considère l'interaction entre deux moments dipolaires induits μ_{He_i} quelconques. Ce dernier terme est en fait un terme à trois corps, parce que les moments dipolaires induits d'hélium dépendent aussi de la position de r_{D^q} ($q \neq 0$). Les trois sommes seront discutées l'une après l'autre dans les sections suivantes.

2.1 L'interaction $V_{D^q He_i}$

Quant au premier type d'interaction, qui est spécifique pour notre étude, il est obtenu en fittant le modèle d'équation analytique Tang Toennies étendu avec les points d'énergie ab initio de D^q -He. Le modèle "Tang Toennies étendu" est un modèle universel pour l'interaction diatomique $D^q Rg$ ($Rg = He, Ne, Ar$) [9], avec $D = Mg, Ar, I$ dans notre contexte. Sa forme explicite est [72],

$$V_{D^q He_i}(r_{D^q He_i}) = A \cdot e^{-b_1 \cdot r - b_2 \cdot r^2} - \sum_{n=4}^{n_{max}} f_n(b'(r), r) \frac{C_n}{r^n}, n = 4, 6, \dots, n_{max}, \quad (3.29)$$

composée d'une partie répulsive de Born-Mayer et d'une partie de dispersion avec une fonction de "damping" individuelle pour chaque C_n qui a la forme suivante

$$f_n(b'(r), r) = 1 - \left[\sum_{k=0}^{2n} \frac{(b'(r) \cdot r)^k}{k!} \right] \exp(-b'(r) \cdot r), \quad (3.30)$$

avec $b'(r) = b_1 + 2b_2 r$. La fonction de "damping" est nécessaire pour supprimer la dispersion à courte distance où le recouvrement de charge électronique donne la dispersion infiniment grande. Cette fonction a les propriétés des conditions de bord suivantes,

$$f_n(r) \rightarrow 1, \quad r \rightarrow \infty \quad (3.31)$$

$$f_n(r) \rightarrow 0 + O(r^{n+1}), \quad r \rightarrow 0. \quad (3.32)$$

Une bonne discussion sur la fonction de "damping" $f_n(r)$ se trouve dans la référence [48]. L'interaction entre un ion et un atome neutre à une grande distance r peut être bien décrite par un modèle électrostatique ($1/r^4$). Les investigations théoriques et expérimentales montrent que cette force ion/dipôle-induit est prédominante à la fois à longue portée et à la distance d'équilibre R_e . Aux distances faibles,

il faut correctement modéliser la répulsion. D. Bellert et al. [9] ont montré que, dans la molécule diatomique $D^q\text{He}$ où il y a peu d'effet de transfert de charge un modèle d'interaction qui tient compte les interactions de charge/dipôle induit ($1/r^4$), de dispersions, de multipôles induits ($1/r^n$, $n=6, 8, 10$) et de répulsion exponentielle $A \cdot e^{-b \cdot r}$ est convenable.

Déduction du coefficient C_4

Le moment dipolaire induit de l'hélium est caractérisé par sa polarisabilité. Dans la simulation, il y a plusieurs modèles possibles pour décrire la polarisabilité d'une espèce [73]. Dans notre contexte, le modèle simple est suffisant qui suppose que l'hélium ait une polarisabilité linéaire et isotrope (α_{He}). Ce modèle permet d'obtenir une relation linéaire, caractérisée par α_{He} , entre le moment dipolaire induit d'hélium μ_{He} et le champ électrique E_{D^q} créé par l'ion D^q : $\mu_{He} = \alpha_{He} E_{D^q}$, cette approximation est bonne parce que l'atome d'hélium est non polaire et sphérique et peut être supposé d'avoir une polarisation dipolaire linéaire et isotrope [73] dans un champ homogène du dopant D^q . On sait que l'énergie d'interaction entre un ion de charge Z et un moment dipolaire induit μ a la forme [49] $U(r) = -\frac{1}{2}\mu Z/r^2$ et que le champ électrique E créé par le point chargé de Z à la distance r a pour expression $E = Z/r^2$, on peut donc déduire :

$$U(r) = \frac{-\frac{1}{2}Z^2\alpha_{He}}{r^4} = \frac{C_4}{r^4}, \quad (3.33)$$

et donc le coefficient C_4 est

$$C_4 = -\frac{1}{2}Z^2\alpha_{He} \quad (3.34)$$

qui est équivalent à l'équation (3.17) en unité atomique avec $4\pi\epsilon_0=1$. La polarisabilité d'hélium introduit ici est la polarisabilité moyenne statique. L'atome d'hélium est nonpolaire et symétrique sphériquement, les atomes sont bien séparés dans le liquide que le recouvrement de leurs fonctions d'onde est petit [15]. Si la distortion de la fonction d'onde d'hélium produite par le champ électrique est indépendante de la distortion produite par l'atome d'hélium voisin, la polarisabilité peut être supposée indépendante de la densité d'hélium [15], cette approximation est bonne si les atomes d'hélium sont loin de l'ion dans notre situation. Les énergies d'interaction entre les multipôles sont prises en compte par les termes C_n/r^n , $n = 6 \dots 10$. Une fois que nous avons décrit cette interaction de charge/moment dipolaire, nous pouvons prendre la position de D^q comme le centre de repère et additionner l'interaction pour tous les paires de $D^q\text{He}_i$.

2.2 L'interaction $V_{He_i He_j}$

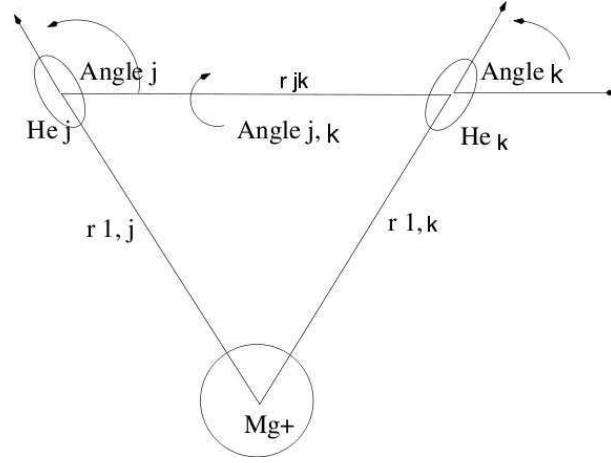
Le modèle de HFD-B d'Aziz [50] est utilisé pour prendre en compte l'interaction de dispersion entre les atomes d'hélium :

$$V_{He_i He_j} = A e^{-b \cdot r_{He_i He_j}} - f(r_{He_i He_j}) \sum_{i=6}^{10} \frac{C_i}{r_{He_i He_j}^i} \quad (3.35)$$

où $f(r)$ est la fonction de "damping" qui assure que C_i/r^i ne diverge pas vers le moins infini quand r tend vers zéro.

2.3 L'interaction $V_{\mu_{He_i}\mu_{He_j}}$

La description de l'interaction entre les moments dipôlares induits du hélium par D^q chargé symétrique ($q \neq 0$) est présentée dans cette section selon une équation approximative électrostatique décrite dans la littérature [49]. Le dessin décrit les



positions relatives de deux moments dipôlares induits μ_{He_j} et μ_{He_k} quelconques avec un atome symétrique par exemple le Mg^+ au centre. L'angle ϕ_j (l'Angle j dans le dessin) est formé par le dipôle μ_{He_j} de He_j et le vecteur $\vec{r}_{j,k}$. L'angle ϕ_k (l'Angle k dans le dessin) est formé par le dipôle μ_{He_k} de He_k et le vecteur $\vec{r}_{j,k}$. L'angle dièdre $\phi_{j,k}$ (l'Angle j,k dans le dessin) est formée par les μ_{He_j} , μ_{He_k} et le $\vec{r}_{j,k}$. Le vecteur $\vec{r}_{1,j}$ relie le Mg^+ et le He_j . Le vecteur $\vec{r}_{1,k}$ relie le Mg^+ et le He_k . L'interaction entre deux moments dipôlares induits μ_{He_j} et μ_{He_k} a pour expression suivante [65],

$$V_{\mu_{He_j}\mu_{He_k}} = \frac{\mu_{He_j}\mu_{He_k}}{4\pi\epsilon_0 r^3} (\sin \phi_j \cdot \sin \phi_k \cdot \cos \phi_{j,k} - 2 \cos \phi_j \cdot \cos \phi_k). \quad (3.36)$$

L'état $^2\Sigma_g^+$ du Mg^+ ayant la symétrie sphérique, le $\vec{r}_{1,j}$ est sur la même demi-droite avec $\vec{\mu}_{He_j}$ et le $\vec{r}_{1,k}$ est sur la même demi-droite avec $\vec{\mu}_{He_k}$. Par conséquent, le Mg^+ et les deux dipôles quelconques sont donc dans un même plan et l'angle $\phi_{j,k}$ égale ainsi à zéro. Les équations suivantes donnent les relations explicites pour les angles et les moments induits

$$\begin{aligned} \cos \phi_j &= (r_{1,k}^2 - r_{1,j}^2 - r_{j,k}^2) / (2r_{1,j} \cdot r_{j,k}) \\ \cos(\pi - \phi_k) &= (r_{1,j}^2 - r_{1,k}^2 - r_{j,k}^2) / (2r_{1,k} \cdot r_{j,k}) \\ \mu_{He_j} &= Z_{Mg^+} \cdot \alpha_{He} / r_{1,j}^2 \\ \mu_{He_k} &= Z_{Mg^+} \cdot \alpha_{He} / r_{1,k}^2. \end{aligned}$$

L'équation (3.36) se simplifie et devient l'équation suivante

$$V_{\mu_{He_j}\mu_{He_k}} = \frac{\mu_{He_j}\mu_{He_k}}{4\pi\epsilon_0 r^3} (\sin \phi_j \cdot \sin \phi_k + 2 \cos \phi_j \cdot \cos(\pi - \phi_k)), \quad (3.37)$$

avec

$$\mu_{He_j} = \frac{q \cdot \alpha_{He}}{r_{He_j}^2}. \quad (3.38)$$

Cela simplifie la description pour $D^q\text{He}_n$ qui a un seul état symétrique Σ . Si le $D^q\text{He}_n$ invoque le D^q qui a une configuration ^2P ou ^3P non isotrope et donc deux directions d'interaction différentes entre Σ^+ et Π , la description complète de l'interaction de celui-ci utilise la méthode DIM et la prise en compte du couplage spin-orbite pour l'atome lourd D. En général de valeur absolue, l'énergie charge/dipôle induit (négative) est plus grande que celle dipôle induit/dipôle induit (positive) plus grande que celle dispersion (négative).

3 Couplage Spin-Orbite (SOC)

L'équation de Schrödinger pour $D^q\text{-He}_n$ peut se formuler comme [74]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \hat{L}^2}{2\mu R^2} + \hat{V}_T(R, \theta) + \hat{V}_{SO} \right) \chi(R) = E^T \chi(R) \quad (3.39)$$

où la distance R_i est la distance entre D et He_i , le $\hat{L}$ est l'opérateur du moment angulaire orbitaire nucléaire. Le premier terme est l'opérateur cinétique nucléaire, le deuxième est le terme centrifuge, le troisième est le potentiel électronique (notre potentiel modélisé) et le quatrième le terme pour le SOC.

3.1 SOC entre $^2\Sigma$ et $^2\Pi$

L'opérateur du couplage spin-orbite pour le cas ^2P est donné par,

$$\hat{V}_{SO} = A_{so} \hat{L} \cdot \hat{S}, \quad (3.40)$$

où $A_{so} = -\frac{1}{3}\Delta_D$. Le couplage spin-orbite dépend de l'atome lourd (Ar, I, ou Al) et l'influence de l'atome d'hélium He est négligeable, ce qui permet d'utiliser la valeur de l'éclatement atomique de Δ_D comme une constante indépendante de la distance R entre $D^q\text{-He}$. Dans le cas ^2P du D^q (Ar^+ , I et Al) qui donne $^2\text{P}_{1/2}$ et $^2\text{P}_{3/2}$, l'interaction avec l'hélium est non isotrope et le couplage SO doit être pris en compte. La configuration électronique du cation d'argon Ar^+ et de l'atome d'iode I dans les états moléculaires Σ et Π sont $p_x^2 p_y^2 p_z^1$ et $p_x^1 p_y^2 p_z^2$ ou $p_x^2 p_y^1 p_z^2$ respectivement [42]. Dans l'état Σ l'atome d'hélium He interagit avec une orbitale moitié occupée et dans l'état Π l'atome He est aligné avec une orbitale doublement occupée. Donc l'état Σ ressent une interaction de couche-ouverte/couche-fermée mais l'état Π est comme pour un complexe van der Waals de couche fermée [42]. L'état Σ est plus bas en énergie parce que l'énergie d'échange est moins grande avec un électron de moins. Le couplage spin-orbite (SO) entre $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ lève la dégénérescence entre $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ en mélangeant le $^2\Sigma_{1/2}^+$ avec le $^2\Pi_{1/2}$, le $^2\Pi_{3/2}$ reste inchangé. La valeur expérimentale de la constante de splitting Δ_D du couplage SO de l'atome lourd est choisie pour l'argon et l'iode avec $\Delta_{\text{Ar}} = 1432 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_{\text{I}} = 5069 \text{ cm}^{-1}$ entre $^2\text{P}_{1/2}$ et $^2\text{P}_{3/2}$ de l'atome correspondant. $\hat{V}_{SO}$ dans la base $|j\Omega 00\rangle_{D^q\text{He}}$ ($j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \Omega = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, j$: moment total électronique, Ω : projection de j sur l'axe moléculaire.) donne une matrice 6×6 , la diagonalisation de cette matrice donne six valeurs propres $V_{j\Omega}(R)$ deux fois dégénérées données dans l'équation (3.41). Ici le R est la distance entre deux atomes et le Ω est la valeur absolue de la projection

du moment angulaire total électronique j sur l'axe de R [29]. Les états sont désignés par $V_{j\Omega}$. Le $X_{\frac{1}{2}}$ est le $V_{3/2,1/2}$, le $A_{1\frac{3}{2}}$ correspond au $V_{3/2,3/2}$ et le $A_{2\frac{1}{2}}$ est donné par le $V_{1/2,1/2}$ qui est poussé énergétiquement vers le haut dans l'équation (3.41).

Pour le cas de l'atome d'aluminium Al, sa configuration électronique dans les états

$$\begin{aligned} V_{3/2,1/2} &= \frac{1}{2} \left\{ V_{\Pi} + V_{\Sigma} + \frac{1}{3} \Delta_I - \left[(V_{\Sigma} - V_{\Pi})^2 + \Delta_I^2 - \frac{2}{3} \Delta_I (V_{\Sigma} - V_{\Pi}) \right]^{1/2} \right\}, \\ V_{3/2,3/2} &= V_{\Pi} - \frac{1}{3} \Delta_I, \\ V_{1/2,1/2} &= \frac{1}{2} \left\{ V_{\Pi} + V_{\Sigma} + \frac{1}{3} \Delta_I + \left[(V_{\Sigma} - V_{\Pi})^2 + \Delta_I^2 - \frac{2}{3} \Delta_I (V_{\Sigma} - V_{\Pi}) \right]^{1/2} \right\}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

moléculaires Σ et Π sont $p_x^0 p_y^0 p_z^1$ et $p_x^1 p_y^0 p_z^0$ ou $p_x^0 p_y^1 p_z^0$ respectivement. L'état Π est fondamental avec moins d'énergie d'échange. Selon la règle de Hund, le $\Delta_{Al} = {}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ est négatif parce que le ${}^2P_{1/2}$ est fondamental et le ${}^2P_{3/2}$ est poussé vers le haut. La constante A_{so} dans l'équation (3.40) est positive. Dans ce cas-là, le $X_{\frac{1}{2}}$ est le $V_{1/2,1/2}$, le $A_{1\frac{3}{2}}$ est le $V_{3/2,3/2}$ et le $A_{2\frac{1}{2}}$ est le $V_{3/2,1/2}$. A l'asymptote où $V_{\Sigma} = V_{\Pi}$, les potentiels $V_{3/2,1/2} = V_{3/2,3/2} = V_{\Pi} + A_{SO_{Al}}$ et $V_{1/2,1/2} = V_{\Pi} - 2A_{SO_{Al}}$.

3.2 SOC entre ${}^3\Sigma^-$ et ${}^3\Pi$

Les configurations électroniques du cation d'iode I^+ dans les états moléculaires Σ^- et Π sont $p_x^1 p_y^1 p_z^2$ et $p_x^2 p_y^1 p_z^1$ ou $p_x^1 p_y^2 p_z^1$ respectivement. Dans l'état ${}^3\Pi$, l'atome d'hélium He est aligné avec l'une des orbitales moitié occupées du cation I^+ . Il est une interaction de couche ouverte/couche fermée. L'état ${}^3\Sigma^-$ résulte de l'interaction de l'atome He avec une orbitale doublement occupée du cation I^+ qui ressemble au complexe de couche fermée [42]. L'état ${}^3\Pi$ est fondamental. La matrice 9×9 de H^{el} dans la base $|j\Omega 00\rangle$ ($j=0,1,2$; $\Omega=-j, -j+1, \dots, +j$) est exprimée par les potentiels V_{Σ} et V_{Π} . Les constantes de SO Δ_1 et Δ_0 [75] sont égales aux énergies excitées des niveaux atomiques de l'atome d'iode $j=1$ et $j=0$ par rapport au niveau fondamental $j=2$. Les valeurs propres de cette matrice donnent neuf potentiels $V_{j\Omega}(R)$ qui sont exprimés par [42],

$$\begin{aligned} V_{22} &= V_{\Pi}, \\ V_{21} &= \frac{1}{2} \left\{ V_{\Pi} + V_{\Sigma} + \Delta_1 - \left[(V_{\Sigma} - V_{\Pi})^2 + \Delta_1^2 \right]^{1/2} \right\}, \\ V_{20} &= \frac{1}{2} \left\{ V_{\Pi} + V_{\Sigma} + \Delta_0 - \left[(V_{\Sigma} - V_{\Pi})^2 + \Delta_0^2 - \frac{2}{3} \Delta_0 (V_{\Sigma} - V_{\Pi}) \right]^{1/2} \right\}, \\ V_{11} &= \frac{1}{2} \left\{ V_{\Pi} + V_{\Sigma} + \Delta_1 + \left[(V_{\Sigma} - V_{\Pi})^2 + \Delta_1^2 \right]^{1/2} \right\}, \\ V_{10} &= V_{\Pi} + \Delta_1, \\ V_{00} &= \frac{1}{2} \left\{ V_{\Pi} + V_{\Sigma} + \Delta_0 + \left[(V_{\Sigma} - V_{\Pi})^2 + \Delta_0^2 - \frac{2}{3} \Delta_0 (V_{\Sigma} - V_{\Pi}) \right]^{1/2} \right\}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Les états $|2100\rangle$ et $|1100\rangle$ sont mélangés et les états $|2000\rangle$ et $|0000\rangle$ sont mélangés. Il faut noter que l'état fondamental V_{22} est l'état ${}^3\Pi$.

4 "Diatomics in Molecules" (DIM)

Dans un complexes avec $L \neq 0$, par exemple $\text{Ar}^+({}^2P)\text{-He}({}^1S)_n$, $\text{I}({}^2P)\text{-He}({}^1S)_n$, $\text{Al}({}^2P)\text{-He}({}^1S)_n$ ou $\text{I}^+({}^3P)\text{-He}({}^1S)_n$, un atome hélium peut se trouver entre la direction Σ^+ et la direction Π , le potentiel sera hybride par les états Σ^+ et Π . La méthode DIM construit un potentiel selon la règle anisotrope suivante [76] : l'opérateur du potentiel totale $\hat{V}(R)$ est d'abord modifié en ajoutant un degré de liberté angulaire pour tenir compte la direction spatiale d'un atome d'hélium par rapport à la direction Σ du dopant D^q :

$$\hat{V}(R_i, \theta_i) = V_{D^q\text{He}_i}(R_i, \theta_i). \quad (3.43)$$

Ce potentiel est décomposé en une série de polynôme de Legendre avec les coefficients dépendants de la distance R . En raison de symétrie, les coefficients impairs sont nuls qui donnent,

$$V_{D^q\text{He}_i}(R_i, \theta_i) = V_0(R_i) + V_2(R_i)P_2(\cos \theta_i), \quad (3.44)$$

où les coefficients V_0 et V_2 ont une relation avec les potentiels V_Σ et V_Π [42],

$$V_0(R_i) = \frac{1}{3} [V_\Sigma(R_i) + 2V_\Pi(R_i)], \quad (3.45)$$

$$V_2(R_i) = \frac{5}{3} [V_\Sigma(R_i) - V_\Pi(R_i)]. \quad (3.46)$$

Le potentiel V_0 joue le rôle d'un potentiel moyen sphérique, l'anisotropie est comprise dans le potentiel V_2 qui représente l'éclatement $\Sigma - \Pi$. Le potentiel total s'exprime par,

$$\hat{V}_T(R, \theta) = \sum_{i=1}^n V_{D^q\text{He}_i}(R_i, \theta_i) + \sum_{i<j=1}^n V_{\text{He}_i\text{He}_j}(R_i, R_j, r_{ij}), \quad (3.47)$$

où la distance r_{ij} est la distance entre He_i et He_j . Les éléments matriciels $\langle j\Omega 00 | \hat{V}_T | j\Omega 00 \rangle$ s'implifient en $\langle j\Omega | \hat{V}_T | j\Omega \rangle$ donnés par,

$$\begin{aligned} \langle \hat{V}_T \rangle &= \mathbb{I}_{6 \times 6} \sum_{i=1}^n V_0(R_i) + \sum_{i=1}^n V_2(R_i) \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle \\ &+ \mathbb{I}_{6 \times 6} \sum_{i<j=1}^n V_{\text{He}_i\text{He}_j}(R_i, R_j, r_{ij}), \end{aligned} \quad (3.48)$$

où $\mathbb{I}_{6 \times 6}$ est la matrice d'identité 6×6 , les éléments matriciels de $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ sont donnés dans l'appendix (D). L'opérateur pour l'agrégat $D^q\text{He}_n$ dans le calcul DMC en ajoutant le SOC est donné par,

$$\hat{H}^{el} = \hat{V}_T + \hat{V}_{SO}. \quad (3.49)$$

La diagonalisation de la matrice de cet opérateur donne 6 et 9 valeurs propres pour ${}^2P\text{-}{}^1S$ et ${}^3P\text{-}{}^1S$ respectivement,

$$E^{el} = \text{Diag}[\langle p_k, s_l | \hat{H}^{el} | p_m, s_n \rangle]. \quad (3.50)$$

5 Constantes Spectroscopiques

Les constantes spectroscopiques sont calculées par le programme "VIBVAR" [77]. Le théorème variationnel [78] dit que la valeur moyenne de l'énergie de Hamiltonien d'un système quantique dans un espace Hilbert est donnée par (avec Ψ la fonction d'onde),

$$E[\Psi] \equiv \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (3.51)$$

Elle est stationnaire si et seulement si la fonction d'onde Ψ est la fonction propre de $\hat{H}$ et l'énergie propre est la valeur stationnaire de la fonctionnel $E[\Psi]$ dans ce cas-là. Le lemma de ce théorème dit que, pour toutes les fonctions d'onde d'état, la valeur moyenne de Hamiltonien est toujours égale ou plus grande que l'énergie fondamentale

$$E[\Psi] \geq E_0. \quad (3.52)$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction totale d'une molécule biatomique est décomposée en deux parties multiplicatives avec la partie nucléaire $\chi(R, \theta, \phi)$ et la partie électronique $\Phi(r; R)$ entrées comme paramètres par les coordonnées nucléaires R . Si l'effet de l'opérateur cinétique nucléaire $T^N(R, \theta, \phi)$ sur $\Phi(r; R)$ est négligeable, et si le couplage entre la vibration et la rotation nucléaires n'est pas grande, l'équation de Schrödinger nucléaire (3.39) devient [79]

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Omega^2] + E^{el}(R) \right\} \chi(R) = E^T \chi(R), \quad (3.53)$$

où $E^{el}(R)$ est le potentiel d'interaction (solution du problème électronique) de nos potentiels électroniques biatomiques fittés. $\hbar^2 J(J+1)$ est la valeur propre de $\hat{\mathbf{J}}^2$, l'opérateur du moment total sauf le moment du spin nucléaire. $\hbar^2 \Omega^2$ est la valeur propre de $\hat{J}_z^2$, et le $\hat{J}_z$ est la projection sur l'axe interatomique de l'opérateur du moment cinétique électronique total. $J - \Omega = N_{nuc}$ où N_{nuc} est le nombre quantique de rotation nucléaire. La masse réduite μ est

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}. \quad (3.54)$$

Les fonctions de Laguerre généralisées $\tilde{L}_n^\alpha(x)$ [72] forment une base complète dans l'espace Hilbert pour $\chi(R)$ et sont données par

$$\tilde{L}_n^\alpha(x) = \left[\frac{n!}{\Gamma(n + \alpha + 1)} \right]^{1/2} e^{-x/2} x^{\alpha/2} L_n^\alpha(x), \quad (3.55)$$

où le $L_n^\alpha(x)$ est un polynôme de Laguerre généralisé et $\alpha > -1$. La fonction $\tilde{L}_n^\alpha(x)$ a le comportement propre exponentiel à longue distance. Le α contrôle la forme de la fonction et la variable x est sans dimension $x = k(r - r_0)$. Les valeurs de α , k , et r_0 sont choisies en fonction du système [72]. Dans la pratique $\chi(R)$ est développé en une série de la fonction de Laguerre généralisée,

$$\chi(R) = \sum_{n=0}^N c_n \tilde{L}_n^\alpha(R). \quad (3.56)$$

Les éléments matriciels du potentiel sont évalués via la quadrature de Gauss-Laguerre, une grande précision peut être atteinte pour une base de quelques centaines fonctions (typique 200 [72]) par la relation récurrente utilisée pour le calcul des polynômes de Laguerre normés $\tilde{L}_n^\alpha(x_i)$ avec la racine carré du poids de Gauss w_i de façon que la récursion génère directement $\sqrt{w_i}\tilde{L}_n^\alpha(x_i)$ [72] :

$$\langle \tilde{L}_n^\alpha | V | \tilde{L}_n^\alpha \rangle \approx \sum_{i=1} \sqrt{w_i} \tilde{L}_n^\alpha(x_i) V(x_i) \sqrt{w_i} \tilde{L}_n^\alpha(x_i). \quad (3.57)$$

La théorie variationnelle dit que l'énergie totale E^T approche l'énergie exacte en augmentant la taille de base N jusqu'à l'infinie où la fonction d'onde est exacte et l'énergie est exacte. La résolution de l'équation (3.53) peut être approximée par,

$$E^T(v, J) \approx E^{el} + G(v) + F(J), \quad (3.58)$$

où $G(v)$ est l'énergie vibrationnelle et $F(J)$ l'énergie rotationnelle. Pour un rotateur non rigide, $G(v)$ et $F(J)$ peuvent être analysées d'après les relations empiriques suivantes [79],

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 - \dots, \quad (3.59)$$

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v(J(J+1))^2 + \dots, \quad (3.60)$$

où ω_e est la fréquence vibrationnelle harmonique et $\omega_e x_e$ la fréquence vibrationnelle anharmonique qui est cent fois plus petite que ω_e . Selon la relation approximative des intervalles vibrationnels,

$$\begin{aligned} \Delta G(v) &= G(v) - G(v-1), \\ &= \omega_e - \omega_e x_e 2v + \omega_e y_e(3v^2 + \frac{1}{4}) - \dots, \end{aligned} \quad (3.61)$$

les constantes ω_e et $\omega_e x_e$ peuvent en être déduites. Selon les intervalles rotationnels, les constantes B_v et D_v peuvent aussi être déduites. Selon la relation suivante,

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \beta_e(v + \frac{1}{2})^2 - \gamma_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots, \\ \Delta B_v &= B_v - B_{v-1}, \\ &= -\alpha_e + \beta_e 2v - \gamma_e(3v^2 + \frac{1}{4}) + \dots, \end{aligned} \quad (3.62)$$

les constantes B_e et α_e sont estimables où α_e est habituellement cent fois plus petite que B_e ainsi de suite. La distance d'équilibre R_e peut être obtenue par la relation suivante [79],

$$B_e(\text{cm}^{-1}) = \frac{\hbar}{4\pi c \mu} \frac{1}{R_e^2}, \quad (3.63)$$

$$= 16.85763 [\mu(\text{amu}) R_e(\text{\AA})^2]^{-1}. \quad (3.64)$$

Chapitre 4

Monte Carlo Quantique (QMC)

1 Introduction

Toutes les méthodes stochastiques qui utilisent des nombre aléatoire peuvent être appelées méthode Monte Carlo (MC) [80]. La méthode MC est efficace pour résoudre l'intégration multidimensionnelle où les méthodes classiques sont en échec. La méthode MC est utilisée dans beaucoup de domaines, par exemple le finance, la chimie et la physique [10, 81–87] etc.. Elle est le seul moyen exact de résoudre le problème de multi-corps avec certaine taille de marge d'erreur. Les deux applications principales de QMC (Quantum MC) dans la physique chimie sont de résoudre le problème de structure électronique et le problème de l'effet quantique nucléaire [88]. La plupart des algorithmes sont basés sur les marches aléatoires, connues sous le nom de "Chaînes de Markov" dans le formalisme, introduit par Metropolis, Rosenbluth et Teller (1953) pour échantillonner une distribution de probabilité quelconque. Une simulation typique de MC commence par certaine configuration raisonnable pour l'état du système. L'algorithme de marche aléatoire est appliqué de nombreuses fois avant d'arriver à la distribution de probabilité d'équilibre. Durant la marche aléatoire, le système est répliqué par des blocs avec une certaine longueur. Les propriétés intéressantes, par exemple l'énergie fondamentale, sont moyennées et les erreurs statistiques, par exemple la variance et la covariance d'autocorrélation, sont déterminées par la fluctuation dans les blocs individuels par rapport à la moyenne totale de l'ensemble des blocs et mises à jour après chaque marche aléatoire.

2 Notions statistiques

Probabilité jointe et marginale La probabilité jointe est définie [18] comme la probabilité que deux événements X_i et X_j ont lieu

$$P(X_i, X_j) = p_{ij}. \quad (4.1)$$

Si les deux événements sont indépendants, la probabilité jointe p_{ij} satisfait,

$$p_{ij} = p_{1i}p_{2j}, \quad (4.2)$$

avec $p_{1i} = P(X_i)$ et $p_{2j} = P(X_j)$. Si les deux évènements ne sont pas indépendants, la probabilité jointe peut être décomposée selon,

$$p_{ij} = \left(\sum_k p_{ik} \right) \left(\frac{p_{ij}}{\sum_k p_{ik}} \right) = p(i) \left(\frac{p_{ij}}{\sum_k p_{ik}} \right). \quad (4.3)$$

La quantité $p(i) = p_{1i}$ est la probabilité marginale pour l'évènement X_i qui est la probabilité d'avoir lieu X_i sans regard si le X_j a eu lieu. L'expression

$$\frac{p_{ij}}{\sum_k p_{ik}} = p(j|i) \quad (4.4)$$

est la probabilité conditionnelle d'observer le X_j à condition d'avoir observé le X_i .

Valeur attendue Une variable aléatoire x est une variable dont la valeur se trouve dans un espace d'échantillon X avec une certaine distribution de probabilité $p_i = p(x_i) \geq 0$. La distribution de probabilité peut être discrète p_i ou continue $p(x)$ avec la somme ou l'intégration sur le domaine défini égale à 1. La valeur attendue d'une variable x (ou une fonction arbitraire $f(x)$) selon cette densité de probabilité p_i (ou $p(x)$) est [18, 89]

$$\begin{aligned} E\{x\} &= \langle x \rangle_p = \sum_i p_i x_i, \\ \langle f(x) \rangle_p &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) p(x) dx. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Moments d'une distribution Le n -ième moment d'une distribution est défini comme [18],

$$\mu_n = \langle x^n \rangle = \sum_i p_i x_i^n. \quad (4.6)$$

Les moments centraux sont définis comme

$$\langle m_n(x) \rangle = \langle (x - \mu_1)^n \rangle = \sum_i p_i (x_i - \langle x \rangle)^n, \quad (4.7)$$

la variance $Var\{x\} = \langle m_2(x) \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$.

Variance et Covariance La variance d'une fonction aléatoire $f(x)$ a la forme suivante [18],

$$Var\{f(x)\} = \langle f^2(x) \rangle - \langle f(x) \rangle^2. \quad (4.8)$$

La variance d'une combinaison linéaire de deux fonctions aléatoires est

$$\begin{aligned} Var\{a_1 f_1(x) + a_2 f_2(x)\} &= a_1^2 Var\{f_1(x)\} + a_2^2 Var\{f_2(x)\} \\ &+ 2a_1 a_2 (\langle f_1(x) f_2(x) \rangle - \langle f_1(x) \rangle \langle f_2(x) \rangle). \end{aligned} \quad (4.9)$$

La covariance est définie comme

$$Cov\{f_1(x), f_2(x)\} = \langle f_1(x) f_2(x) \rangle - \langle f_1(x) \rangle \langle f_2(x) \rangle. \quad (4.10)$$

Corrélation et Autocorrélation Le coefficient de corrélation $r(x, y) \in [-1, 1]$ est la covariance normée [18],

$$r(x, y) = \frac{Cov\{x, y\}}{\sqrt{Var\{x\}Var\{y\}}}. \quad (4.11)$$

La fonction d'autocorrélation est le coefficient de corrélation pour deux séquences d'une même variable

$$A(x; \Delta t) = r(x(t), x(t + \Delta t)), \quad (4.12)$$

où le t est le temps ou certain pseudotemps qui établit un ordre.

Distributions continues La fonction cumulative de distribution $F(x) \in [0, 1]$ est définie par [18],

$$F(x) = P(y < x), \quad (4.13)$$

et la densité de probabilité $\rho(x)$ est la dérivée de $F(x)$

$$\rho(x) = \frac{dF(x)}{dx} \geq 0. \quad (4.14)$$

Théorème de la limite centrale Le théorème de la limite centrale dit que les N estimations standards $S_1 \cdots S_N$ de la valeur moyenne de la variable x qui obéit à une densité de probabilité avec une variance finie [89],

$$S_i(X_1, \dots, X_M) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M X_{ij}, \quad (4.15)$$

sont distribuées selon la densité de probabilité de Gauss quand M est suffisamment large avec la valeur moyenne et la variance données par,

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i, \\ \sigma_{\bar{x}}^2 &= \frac{\sigma_S^2}{N}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

La probabilité d'une mesure gaussienne qui tombe dans l'intervalle $\bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}}$ est environ 0,68.

3 Marche aléatoire

3.1 Chaîne de Markov

Le marche aléatoire génère une séquence de variables (échantillons). La séquence initiale est $\underline{\rho}^{(0)}$,

$$\underline{\rho}^{(0)} = \{\rho_1^{(0)}, \rho_2^{(0)}, \dots, \rho_n^{(0)}\}, \quad (4.17)$$

la séquence est transformée itérativement par une matrice aléatoire $\underline{\underline{P}}$

$$\begin{aligned}\underline{\rho}^{(1)} &= \underline{\rho}^{(0)} \underline{\underline{P}} \\ &\vdots \\ \underline{\rho}^{(k)} &= \underline{\rho}^{(0)} \underline{\underline{P}}^k\end{aligned}\tag{4.18}$$

qui s'approche à la densité de distribution ρ souhaitée à la limite du temps k par la matrice de transformation $\underline{\underline{P}}$

$$\underline{\rho} = \lim_{k \rightarrow \infty} \underline{\rho}^{(0)} \underline{\underline{P}}^k\tag{4.19}$$

si la condition d'ergodicité de $\underline{\underline{P}}$ est remplie. La distribution asymptotique $\underline{\rho}$ est indépendante de la distribution initiale $\underline{\rho}^{(0)}$ et ne dépend que de la matrice $\underline{\underline{P}}$. La distribution $\underline{\rho}$ atteint une situation stationnaire et est un vecteur propre de $\underline{\underline{P}}$ avec la valeur propre 1,

$$\underline{\rho} = \underline{\rho} \underline{\underline{P}}.\tag{4.20}$$

Les séquences de variables sont dites une chaîne de Markov. La $\underline{\underline{P}}$ est une matrice stochastique avec ses éléments matriciels $p_{ij} = p(j|i) \geq 0$ qui sont les probabilités conditionnelles ou transitionnelles qui satisfont les conditions suivantes,

$$0 \leq p_{ij} \leq 1,\tag{4.21}$$

$$\sum_i p_{ij} = \sum_j p_{ij} = 1.\tag{4.22}$$

3.2 Bilan détaillé

Pour assurer que le vecteur propre ρ généré par $\underline{\underline{P}}$

$$\sum_i^n \rho_i p_{ij} = \rho_j\tag{4.23}$$

corresponde à la densité de probabilité désirée, la condition suivante

$$\rho_i p_{ij} = \rho_j p_{ji}\tag{4.24}$$

dite bilan détaillé (Detailed balance) est choisie pour avoir la bonne forme suivante

$$\sum_i^n \rho_i p_{ij} = \sum_i^n \rho_j p_{ji} = \rho_j \sum_i^n p_{ji} = \rho_j.\tag{4.25}$$

3.3 Décomposition du processus transitionnel

La p_{ij} peut être décomposée en multiplication par la probabilité de proposer une transition particulière t_{ij} et la probabilité d'accepter cette proposition a_{ij}

$$p_{ij} = t_{ij} a_{ij},\tag{4.26}$$

si les deux processus t_{ij} et a_{ij} sont indépendants. La substitution de cette décomposition dans l'équation du bilan détaillé donne

$$\frac{a_{ij}}{a_{ji}} = \frac{\rho_j t_{ji}}{\rho_i t_{ij}}, \quad (4.27)$$

avec les $\underline{\rho}$ et $\underline{t}$ connues. L'algorithme de Metropolis (Metropolis et al. (1953)) consiste à prendre

$$a_{ij} = \min[1, \frac{\rho_j t_{ji}}{\rho_i t_{ij}}]. \quad (4.28)$$

La probabilité de transition t est souvent choisie de façon symétrique : $t_{ij} = t_{ji}$, la relation précédente devient

$$a_{ij} = \min[1, \frac{\rho_j}{\rho_i}]. \quad (4.29)$$

Si $a_{ij} = 1$, la proposition est acceptée avec certitude. Si $a_{ij} = \frac{\rho_j}{\rho_i}$, la proposition est acceptée avec une probabilité de a_{ij} selon une distribution uniforme, c'est-à-dire la a_{ij} est comparée avec une variable aléatoire $\mu \in [0, 1]$ (distribution uniforme), si $a_{ij} \geq \mu$, la proposition est acceptée, si $a_{ij} < \mu$ la proposition est refusée.

4 Monte Carlo variationnel (VMC)

4.1 Intégration de Monte Carlo

L'intégrand d'une intégration multidimensionnelle quelconque peut être décomposé par une multiplication entre deux fonctions $\rho(x)$ et $f(x)$ dont l'une $\rho(x)$ est non négative et son intégration totale est normée. L'intégration est égale à la somme infinie moyennée arithmétiquement de la fonction $f(x)$ sur le domaine de définition de la variable aléatoire x_i distribuée selon la densité de distribution $\rho(x)$. La relation est donnée par l'équation suivante [80],

$$E\{f(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) f(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i). \quad (4.30)$$

4.2 VMC

Le VMC est une généralisation de MC classique introduit par McMillan (1965) pour le liquide d'hélium. Dans le MC classique on échantillonne les coordonnées $x = (x_1, \dots, x_N)$ depuis la distribution de Boltzmann $\exp(-\beta V(x))/Z$ avec $\beta = 1/(k_B T)$. Dans le VMC quantique, on échantillonne les coordonnées des particules depuis le carré du module d'une fonction d'essai $|\phi_T(x; p)|^2$ [88]. La fonction d'essai est souvent non factorisable [18] avec les paramètres p (dont le nombre peut atteindre mille [90]) pour relaxer l'énergie moyenne selon le principe variationnel

$$E(p) = \frac{\int \Psi_T^*(x; p) \hat{H} \Psi_T(x; p) dx}{\int |\Psi_T(x; p)|^2 dx} \geq E_{exacte} \quad (4.31)$$

en utilisant la méthode de l'intégration de MC mentionnée dans le paragraphe précédent,

$$\begin{aligned}
 E(p) &= \frac{\int |\Psi_T(x; p)|^2 \Psi_T^{-1}(x; p) \hat{H} \Psi_T(x; p) dx}{\int |\Psi_T(x; p)|^2 dx} \\
 &= \int \rho(x; p) \Psi_T^{-1}(x; p) \hat{H} \Psi_T(x; p) dx \\
 &\approx \frac{1}{N} \sum_i^N E_{local}(x_i; p),
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

avec la densité de probabilité normée $\rho(x; p)$ et l'énergie locale E_{locale} définies comme

$$\begin{aligned}
 \rho(x; p) &= \frac{|\Psi_T(x; p)|^2}{\int |\Psi_T(x; p)|^2 dx} \\
 E_{locale} &= \Psi_T^{-1}(x; p) \hat{H} \Psi_T(x; p).
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

Il n'y a pas de noeuds pour la fonction d'onde du système bosonique. La E_{locale} invoque seulement des dérivées. Une propriété très intéressante est que la variance de $E(p)$ s'approche à zéro si la fonction d'essai Ψ_T s'approche à une fonction d'onde propre du système. Donc la forme de la fonction d'essai et le bon choix des paramètres sont vitales pour un bon calcul de VMC. L'optimisation des paramètres utilise le principe variationnel par rapport aux énergies fondamentales ou excitées cherchées [91]. Un avantage de VMC est que la variance est zéro si la fonction d'essai est une fonction propre du système. Donc l'optimisation consiste à minimiser une quantité mixte

$$F(p) = \alpha E(p) + \beta Var\{E(p)\}. \tag{4.34}$$

Cette optimisation est nonlinéaire et la méthode aléatoire est coûteuse. La méthode de gradient est souvent utilisée mais est essentiellement locale. La fluctuation de simulation (bruit statistique) pose le challenge pour la réduction de variance. Selon la théorie de la propagation des erreurs, si l'incertitude de la différence entre deux énergies diminue, l'erreur de l'énergie diminue aussi. L'échantillonnage du changement de l'énergie par le changement d'une petite quantité des paramètres p est affecté par le bruit statistique. Si on peut échantillonner avec une corrélation importante, ce problème de bruit statistique peut être réduit. Dans la pratique, la méthode de repondération des marches aléatoires utilise les paramètres p_m supposés meilleurs pour l'échantillonnage avec le poids W repondéré

$$\begin{aligned}
 E(p) &= \frac{\int \Psi_T(x; p) \hat{H} \Psi_T(x; p) dx}{\int \Psi_T(x; p)^2 dx} \\
 &= \frac{\int \Psi_T^2(x; p_m) \frac{\Psi_T^2(x; p)}{\Psi_T^2(x; p_m)} \Psi_T^{-1}(x; p) \hat{H} \Psi_T(x; p) dx}{\int \Psi_T^2(x; p_m) \frac{\Psi_T^2(x; p)}{\Psi_T^2(x; p_m)} dx} \\
 &= \frac{\int \Psi_T^2(x; p_m) W(x; p, p_m) \Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T(x; p) dx}{\int \Psi_T^2(x; p_m) W(x; p, p_m) dx} \\
 &\approx \frac{\sum_i W(x_i; p, p_m) E_{locale}(x_i; p)}{\sum_i W(x_i; p, p_m)}
 \end{aligned} \tag{4.35}$$

Si la fonction d'essai $\Psi_T = \Phi_n$ (Φ_n est l'état propre), l'énergie locale est l'énergie propre et ne dépend pas des positions, et la variance est zéro.

5 Monte Carlo diffusionnel (DMC)

La méthode VMC utilise la distribution Ψ_T^2 qui n'est pas la fonction propre Φ_n du système dans la plupart des cas. L'exactitude de VMC est biaisée par la qualité de la fonction d'essai. La méthode de projection consiste à projeter la fonction d'essai Ψ_T à l'infini du temps imaginaire pour obtenir la fonction propre Φ_n ($n = 0$ pour l'état fondamental). Cette méthode comprend en gros la méthode Monte Carlo diffusionnel (Diffusion MC), la "Green's Function Monte Carlo" (GFMC) et la "Reptation MC" (RMC). Cette thèse utilise la méthode DMC. Le calcul DMC du travail présent utilise les paramètres préoptimisés de VMC. Les paramètres optimisés sont obtenus en comparant les histogrammes de fonctions de paire et de C.O.M. (Centre de Masse) entre les résultats VMC et DMC pur (la fonction d'essai est constante, $E_{locale} = V$). Les paramètres optimisés sont utilisés dans l'"importance sampling" du nouveau calcul DMC, cela va augmenter l'efficacité et diminuer la variance mais ne change pas la valeur moyenne de la valeur attendue.

L'analogie entre l'équation de diffusion et l'équation de Schrödinger dépendant du temps peut être vue en comparant leurs forme suivantes [92],

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 + \{V(\vec{r}) - E_{ref}\} \right\} \Psi(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} &= \left\{ \sum_{j=1}^n D_j \nabla_j^2 - k(\vec{r}) \right\} C(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (4.36)$$

Dans l'équation de Schrödinger, la partie de l'énergie cinétique est un terme de diffusion, la partie de la différence entre l'énergie potentielle $V(r)$ (r est un vecteur de 3N-dimensions) et l'énergie de "shift" arbitraire E_{ref} est un terme de croissance/décroissance. La solution $\Psi(r, t)$ a une partie exponentielle imaginaire dépendant du temps t qui est oscillante. Si on définit le temps imaginaire comme $\tau = it/\hbar$, la solution $\Psi(r, \tau)$ est une transformation entre l'oscillation périodique et la relaxation. Elle est développée dans la base des fonctions propres $\Phi_k(r)$ comme,

$$\Psi(r, \tau) = \sum_k^\infty A_k \exp\{-(E_k - E_{ref})\tau\} \Phi_k(r). \quad (4.37)$$

Au temps limite $\tau \rightarrow \infty$, la fonction $\Psi(r, \tau)$ a une asymptote avec une seule contribution dominante dont l'énergie de cet état propre est la plus basse,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(r, \tau) = A_0 \exp\{-(E_0 - E_{ref})\tau\} \Phi_0(r). \quad (4.38)$$

5.1 Fonctions de Green

Le DMC consiste à diviser l'opérateur du propagateur du temps dans l'équation précédente en deux parties [89] selon la formule de Trotter-Suzuki

$$e^{-(\hat{T}+V-E_{ref})\tau} \approx e^{-\frac{(V-E_{ref})\tau}{2}} e^{-\hat{T}\tau} e^{-\frac{(V-E_{ref})\tau}{2}} + O(\tau^3), \quad (4.39)$$

où la relation est approximative au second ordre du temps τ parce que l'opérateur cinétique et le potentiel ne commutent pas. L'approximation est bonne si le temps est assez petit $\tau \rightarrow 0$. La représentation de l'opérateur du propagateur cinétique dans l'espace des coordonnées donne la fonction de Green $G_{diff}(r', r; \tau)$

$$G_{diff}(r', r; \tau) = (4\pi D\tau)^{-3N/2} e^{-(r'-r)^2/4D\tau}, \quad (4.40)$$

dont l'intégration sur r donne une probabilité de transition $r \rightarrow r'$ avec une distribution gaussienne de 3N-dimension. La fonction Green du potentiel est,

$$G_B(r', r; \tau) = e^{-(\frac{1}{2}[V(r')+V(r)]-E_{ref})\tau}, \quad (4.41)$$

qui a effet d'accumuler les marcheurs dans la région du potentiel plus bas. La fonction de Green totale $G = G_{diff}G_B$ est symétrique $G(r, r'; \tau) = G(r', r; \tau)$ dans ce cas de DMC pur.

5.2 Echantillonnage préférentiel (Importance Sampling)

La méthode DMC décrite précédemment peut être inefficace parce que l'algorithme 'birth/death' peut causer une large fluctuation si le potentiel V diverge dans le calcul électronique. Ceci cause une large fluctuation dans les valeurs attendues. Un moyen de réduire cette fluctuation est d'utiliser la méthode de l'échantillonnage préférentiel. Au contraire de la densité pure de Ψ^2 , la méthode de l'échantillonnage préférentiel introduit une densité mixte de $\Psi_T \Phi_n$ ($n = 0$ pour l'état fondamental). La fonction d'essai Ψ_T est une bonne approximation de Φ_n , elle satisfait les conditions limites et pour effet de guider l'échantillonnage.

L'ajout de la fonction d'essai Ψ_T dans l'équation de Schrödinger dépendant du temps imaginaire en unité atomique donne [18],

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\Psi\Psi_T)}{\partial\tau} = & \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{1}{2m_j} \nabla_j^2(\Psi\Psi_T) - \frac{1}{m_j} \nabla_j(\Psi\Psi_T \nabla \ln \Psi_T) \right\} \\ & - \left\{ \Psi_T^{-1} [\hat{T} + V(r)] \Psi_T - E_{ref} \right\} (\Psi\Psi_T), \end{aligned} \quad (4.42)$$

où la Ψ_T est toujours positive dans le présent calcul DMC parce que nous traitons des bosons d'hélium et le système est symétrique par rapport à l'échange de deux atomes d'hélium. Dans la partie droite de cette équation, le premier terme dans la somme est le terme de diffusion. Le deuxième terme dans la somme $\vec{F} = 2\nabla \ln \Psi_T = 2\nabla \Psi_T / \Psi_T$ a un effet de force Brownienne (drift) comme la particule soumise dans un champ extérieur aléatoire [90], cette force est positive quand le marcheur exploite la surface à courte distance ($\nabla \Psi_T > 0, \Psi_T > 0$), cette force est négative quand le marcheur est sur le côté de surface à longue distance ($\nabla \Psi_T < 0, \Psi_T > 0$), l'effet global de cette force est d'accumuler les marcheurs vers le pic de la fonction d'essai Ψ_T . Le troisième terme est le terme de croissance/décroissance. L'énergie locale $E_{locale} = \Psi_T^{-1}(\hat{T} + V)\Psi_T$. Il peut se voir que la singularité de $V(r)$ dans le terme de croissance/décroissance est remplacée par l'énergie locale qui est régulière si la fonction d'essai est bien définie.

5.3 Fonction de Green avec l'échantillonnage préférentiel

Si on exprime $f(r, \tau) = \Psi(r, \tau)\Psi_T(r)$, on a comme avant l'intégration de la propagation de la densité $f(r, \tau)$,

$$f(r, \tau + \delta\tau) = \int \tilde{G}(r, r', \delta\tau) f(r', \tau) dr', \quad (4.43)$$

qui exprime la probabilité que les marcheurs aux positions r' au temps τ passent à la position r au temps $\tau + \delta\tau$. La fonction de Green pour le cas de l'échantillonnage préférentiel a la forme suivante

$$\begin{aligned} \tilde{G}(r, r'; \delta\tau) &= \prod_j^N \left\{ \left(\frac{m_j}{2\pi\delta\tau} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\vec{r}_j - \vec{r}'_j - \frac{\delta\tau}{2m_j} \vec{F}_j(\vec{r})}{\sqrt{\delta\tau/m_j}} \right]^2 \right) \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\delta\tau_{eff} \left(\frac{E_L(r) + E_L(r')}{2} - E_{ref} \right) \right\} \\ &+ \mathcal{O}(\delta\tau^2). \end{aligned} \quad (4.44)$$

Le terme croissance/décroissance contient maintenant l'énergie locale au lieu du potentiel V . L'avantage est que l'énergie locale $E_L(r)$ est une fonction régulière pour une bonne fonction d'essai. Le problème de divergence dans le cas du potentiel V est évité. Dans la limite où E_L est égale à l'énergie propre E_n ($n = 0$ pour l'état fondamental), la variance est zéro. La force $\vec{F}_j(\vec{r})$ déplace la position de la particule j depuis $\vec{r}_j$ à $\vec{r}'_j$ selon la distribution de Dirac $\delta(\vec{r}'_j - \vec{r}_j - \frac{\delta\tau}{2m_j} \vec{F}_j(\vec{r}))$. Cette δ -fonction est étendue à une distribution gaussienne par le terme de diffusion

$$\vec{r}'_j = \vec{r}_j + \frac{\delta\tau}{2m_j} \vec{F}_j(\vec{r}) + \sqrt{\frac{\delta\tau}{m_j}} \vec{\zeta}, \quad (4.45)$$

où le vecteur $\vec{\zeta}$ est un vecteur aléatoire gaussien normal et la force $\vec{F}_j(\vec{r}) = \frac{\nabla_j \Psi_T(\vec{r})}{\Psi_T(\vec{r})}$. Le poids de marcheur est mis à jour selon les énergies locales E_L ,

$$\omega_k^{new} = \omega_k^{old} \exp \left[-\delta\tau_{eff} \left(\frac{E_L(r) + E_L(r')}{2} - E_{ref} \right) \right]. \quad (4.46)$$

Cette équation montre que si la nouvelle énergie $E_L(r')$ est plus petite que $E_L(r)$, le nouveau poids ω_k^{new} est plus grand. Les intervalles de temps standard et effectif sont,

$$\begin{aligned} \delta\tau &= m_j \langle (r_j - r'_j)^2 \rangle_{prop.} \\ \delta\tau_{eff.} &= m_j \langle (r_j - r'_j)^2 \rangle_{acc.}, \end{aligned}$$

moyennés sur les pas de marche proposés et acceptés respectivement. L'énergie 'shift' E_{ref} est choisie pour maintenir les poids approchés à l'unité pour assurer la population moyenne des marcheurs est grossièrement constante. La E_{ref} constante peut causer l'explosion de la population si $E_{ref} > E_n$ et l'implosion de la population si $E_{ref} < E_n$. E_{ref} peut être ajustée après chaque bloc selon $E_{ref} = E_{growth}$.

Bilan détaillé

La fonction de Green n'est plus symétrique avec l'échantillonnage préférentiel $\tilde{G}(r, r'; \delta\tau) \neq \tilde{G}(r', r; \delta\tau)$, dans ce cas-là on utilise la méthode de bilan détaillé qui consiste à accepter la nouvelle position r'_j avec une probabilité $P(r \rightarrow r')$

$$P(r \rightarrow r') = \min \left\{ 1, \frac{|\Psi_T(r)|^2 t(r' \rightarrow r)}{|\Psi_T(r')|^2 t(r \rightarrow r')} \right\} \quad (4.47)$$

où la probabilité de transition est

$$t(r \rightarrow r') = \exp \left\{ - \sum_j^N \frac{m_j}{2\delta\tau} \left(\vec{r}_j - \vec{r}'_j - \frac{\delta\tau}{2m_j} \vec{F}_j(r) \right)^2 \right\}. \quad (4.48)$$

La probabilité $P(r \rightarrow r')$ est comparée avec une variable aléatoire uniforme $\mathcal{U} \in [0, 1]$. La nouvelle position r'_j est refusée si $P(r \rightarrow r')$ est strictement plus petite que $\mathcal{U}$ sinon elle est acceptée.

Erreur de taille de l'ensemble

Dans l'asymptote à l'infini du temps imaginaire la population de l'ensemble de marcheur aléatoire représente la distribution $\Phi_0\Psi_T$, la contribution depuis l'état excité Φ_k a disparu. Mais les fluctuations existent pour l'ensemble au temps fini,

$$[\Psi(r, \tau)\Psi_T]^{fini} \propto (\Phi_0(r)\Psi_T + \delta(\tau)) \exp[-(E_0 - E_{ref})\tau], \quad (4.49)$$

le $\delta(\tau)$ est une perturbation aléatoire avec la moyenne nulle qui peut être développé en les fonctions propres $\Phi_k(k > 0)$,

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{n_{walk}}} \sum_k^\infty c_k^2 \Phi_k, \quad (4.50)$$

n_{walk} est le nombre de marcheur. L'énergie attendue a la forme suivante selon la relation pour δ ,

$$E(n_{walk}) = E_0 + \frac{1}{n_{walk}} \sum_k^\infty c_k^2 E_k. \quad (4.51)$$

Cette erreur est inverse proportionnelle par rapport au nombre de marcheurs, et peut être supprimée par la technique de réduction de bruit, par exemple une bonne fonction d'essai. Selon cette relation l'énergie peut être extrapolée à l'infini du nombre de marcheur par deux ensembles avec les nombres de marcheurs différents $n_2 = 2n_1$,

$$E(n_\infty) = 2E(n_2) - E(n_1). \quad (4.52)$$

Evolution des poids de marche aléatoire

Après n étapes de marche, le poids w_i du marcheur i avec le poids initial $w_i(\tau = 0)$ (souvent égal à 1) est

$$w_i(n\delta\tau) = w_i(0) \prod_{j=1}^n g_{ij} \\ g_{ij} = \exp \left\{ - \frac{\delta\tau_{eff}}{2} \left[E_L(\vec{r}_{ij}) + E_L(\vec{r}_{ij-1}) - 2E_{ref} \right] \right\}, \quad (4.53)$$

le g_{ij} est le facteur de croissance aléatoire à la position aléatoire $\vec{r}_{ij}$ à l'étape j . E_L dépend de $\vec{r}_i$ si $\Psi_T \neq \Phi_k$. Le poids augmente ou diminue exponentiellement. Si E_L est plus grande, g_{ij} est plus petit, le poids de marcheur i va diminuer. Si E_L est plus petite, le poids va augmenter.

Contrôle de population

Le contrôle de population 'birth/death' pour le DMC pur discutée plus haut peut être aussi utilisée pour la DMC avec l'échantillonnage préférentiel. Cette méthode a quelques défauts. Elle est une intervention artificielle sans la motivation à l'origine de l'équation de diffusion. Elle cause la fluctuation sur la taille de chaque ensemble, et l'erreur de taille de l'ensemble est nonuniforme et difficile à traiter. Elle introduit aussi la discrétisation du bruit dans la simulation.

Une méthode améliorée est la méthode 'croissance/combinaison'. Si le poids d'un marcheur i dépasse un critère $\omega_i > \omega_{max}$, le poids ω_i est remplacé par k marcheurs avec le poids ω_i/k . Le poids total $W(\tau) = \sum_i \omega_i(\tau)$ est conservé qui implique que l'estimateur de E_{grow} reste inchangé. L'estimateur de E_{mean} est aussi inchangé

$$\begin{aligned} E_{mean} &= \frac{1}{W(\tau)} \left\{ \sum_{j=1, i-1} \omega_j(\tau) E_L(r_j, \tau) + \sum_{j=i, i+k-1} \frac{\omega_i}{k} E_L(r_i, \tau) + \sum_{j=i+k, n} \omega_j E_L(r_j, \tau) \right\} \\ &= \frac{1}{W(\tau)} \sum_i^n \omega_i(\tau) E_L(r_i, \tau). \end{aligned} \quad (4.54)$$

Si les poids ω_i et ω_j de deux marcheurs i et j sont inférieurs au ω_{min} , ils sont attribués par le poids total $\omega = \omega_i + \omega_j$ avec la probabilité

$$p_k = \frac{\omega_k}{\omega_i + \omega_j}, \quad (k = i, j),$$

le $W(\tau)$ est conservé ainsi la E_{grow} et la E_{mean} est conservée dans la moyenne

$$\begin{aligned} E_{mean}^{i,j} &= \omega_i E_L^i + \omega_j E_L^j \\ < E_{mean}^{i,j} > &= \omega(p_i E_L^i + p_j E_L^j) = E_{mean}^{i,j}. \end{aligned} \quad (4.55)$$

De cette façon, l'introduction du bruit artificiel est minimale mais elle ne peut pas être généralisée pour l'échantillonnage corrélé. L'amélioration par le contrôle stochastique consiste à éliminer un marcheur avec un poids $\omega < \omega_{min}$ avec la probabilité $p(p = 1 - \omega)$, et augmenter le poids d'un marcheur survécu de l'élimination par $\omega_+ = \frac{\omega p}{1-p}$ (le poids final est égal à 1). Cette méthode stochastique n'a pas de puits ou de source systématique parce que $-p\omega + (1-p)\omega_+ = 0$. Elle peut être généralisée pour plusieurs poids,

$$p = 1 - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n \omega_j = 1 - \omega_{mean}. \quad (4.56)$$

Tous les nouveaux poids sont évalués explicitement pour les marcheurs restes dans l'ensemble $\omega_{new} = \frac{\omega}{\omega_{mean}}$. Il n'introduit pas de l'erreur systématique.

5.4 Estimation des valeurs attendues

L'estimation mixte est une méthode de calculer une valeur attendue selon une distribution mixte $f = \Psi_T \Phi_n$

$$\langle A \rangle_{DMC} = \frac{\langle \Phi_n | A | \Psi_T \rangle}{\langle \Phi_n | \Psi_T \rangle}. \quad (4.57)$$

Pour un opérateur qui commute avec $\hat{H}$, il peut être montré que l'estimateur mixte $\langle A \rangle_{DMC}$ est égale au vrai estimateur quantique $\langle A \rangle_{|\Phi_n|^2}$ en sachant que $\Phi_n = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \exp(-\tau \hat{H}) \Psi_T$ [93] :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{DMC} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\int dr \Psi_T(r) \exp(-\tau \hat{H}) \hat{A} \Psi_T(r)}{\int dr \Psi_T(r) \exp(-\tau \hat{H}) \Psi_T(r)} \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\int dr \Psi_T(r) \exp(-\tau \hat{H}/2) \hat{A} \exp(-\tau \hat{H}/2) \Psi_T(r)}{\int dr \Psi_T(r) \exp(-\tau \hat{H}/2) \exp(-\tau \hat{H}/2) \Psi_T(r)} \\ &= \frac{\int \Phi_n(r) \hat{A} \Phi_n(r) dr}{\int \Phi_n(r) \Phi_n(r) dr}, \end{aligned} \quad (4.58)$$

avec $n = 0$ pour l'état fondamental.

Un cas particulier est que $\hat{A} = \hat{H}$. Selon la propriété de propagation de la fonction d'essai $\Psi_T(\vec{r}, \tau)$ et de la fonction de l'échantillonnage préférentiel $f_n(\vec{r}, \tau) = \Psi_T(\vec{r}, \tau) \Phi_n(\vec{r})$ ($n = 0$ pour l'état fondamental)

$$\begin{aligned} \Psi_T(\vec{r}', \tau + \delta\tau) &= \exp\{-\delta\tau(E_L - E_{ref})\} \Psi_T(\vec{r}, \tau) \\ \Phi_0 \Psi_T(\vec{r}', \tau + \delta\tau) &= \exp\{-\delta\tau(E_0 - E_{ref})\} \Phi_0 \Psi_T(\vec{r}, \tau), \end{aligned} \quad (4.59)$$

l'énergie de croissance ("growth energy") a donc la relation suivante,

$$E_{grow}(= E_0) = E_{ref} - \frac{d \ln W(\tau)}{d\tau}, \quad (4.60)$$

avec $W = \sum_i \omega_i$ le poids total des marcheurs. La moyenne des énergies locales est exacte à la limite de simulation,

$$\begin{aligned} E_{mean} &= \frac{\int \Phi_0 \Psi_T \Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T dr}{\int \Phi_0 \Psi_T dr} \\ &= \frac{\sum_i f(r_i) E_L(r_i)}{\sum_i f(r_i)} \\ &\approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(r_i) \\ &= \langle E_L \rangle_{\Phi_0 \Psi_T}. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Nos énergies DMC sont calculées en utilisant la technique "Descendant weighting" qui assure qu'on obtient une valeur attendue exacte dans le temps imaginaire infini même si on ne connaît pas la population exacte.

5.5 Fonction d'essai Ψ_T

La Ψ_T doit être symétrique pour l'échange de deux bosons, posséder le bon comportement asymptotique $\exp(-x)$, satisfaire la condition de "cusp" nucléaire quand deux particules s'approchent à la distance zéro et comprendre les conditions de bords si le système est périodique. Le $\hat{H}\Psi_T$ doit exister partout dans l'espace. Les intégrations de $\int |\Psi_T|^2 dV$ doit être finie selon la définition de la densité de probabilité, $\int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T dV$ doit exister pour un système lié et $\int |\hat{H}\Psi_T|^2 dV$ doit aussi exister pour avoir une variance finie [18]. La fonction d'essai de paire

$$\Psi_T = \prod_{i,j}^N f(r_{ij}), \quad r_{ij} = |r_i - r_j|, \quad (4.62)$$

est symétrique par rapport à l'échange de deux particules à r_i et r_j . Cette fonction a une forme simple mais a une propriété intéressante. Bogoliubov et Zubarev [94] ont montré que dans la limite de couplage faible la fonction d'onde exacte peut être écrite dans cette forme. Cette fonction peut donner de bons résultats pour l'état fondamental de gaz à densité faible, fournir une fonction d'onde variationnelle utilisable pour le gaz ou le liquide à densité intermédiaire et être utile pour le solide [91]. La fonction d'essai du calcul présent Ψ_T est composée par les fonctions de paire multiplicatives ayant les forme exponentielles de la fonction 'fermi' pour la partie de longue portée attractive et de la fonction 'jastrow (-5)' pour la courte portée répulsive.

Le présent calcul DMC traite l'effet quantique des noyaux et ne traite pas les électrons explicitement. La fonction 'jastrow (-5)' est une fonction de paire qui décrit le comportement de deux noyaux i et j à courte distance. Elle a une forme suivante ,

$$\phi(r_{ij})_J = \exp\left(\frac{-a_1}{r_{ij}^5}\right), \quad (4.63)$$

avec le paramètre a_1 non nul qui donne une fonction d'onde proportionnelle à $\exp(-1/r_{ij}^5)$. Le paramètre a_1 détermine le rayon correspondant en gros à σ^5 , et le σ est la distance finie à laquelle le potentiel de paire est nul. Cette forme de $\exp(-1/r^5)$ est la solution asymptotique (pour le petit r_{ij}) du problème de deux-corps dans la région de tunnel où $V(x) \gg E$ selon la méthode semi-classique WKB [95]. Cette fonction est petite pour les petites distances r_{ij} mais devient grande et approche à une constante pour la grande distance r_{ij} .

La fonction 'fermi' décrit le comportement du noyau à la distance asymptotique par rapport au centre de masse (C.O.M.) et a une forme suivante,

$$\chi(r_{i,com})_F = \frac{1}{1 + \exp(a_3(r_{i,com} - a_4))}, \quad (4.64)$$

avec les a_3 et a_4 non nuls qui donne une forme correcte asymptotique proportionnelle à $\exp(-r_{i,com})$. Le a_3 contrôle la pente et le a_4 contrôle la position du point où la fonction a une amplitude deux fois plus petite. La valeur a_4 donne une idée grossière sur la taille de l'agrégat. La position du centre de masse évalué lors de la simulation et ne coïncide pas forcément avec la position du dopant. Cette fonction devient grande en diminuant la distance et approche à une constante pour la petite distance, mais

elle est petite et devient exponentiellement nulle pour la grande distance. La fonction d'essai pour $D^q\text{He}_n$ ($D = \text{Mg}^+, \text{Ar}^+, \text{I}$ et I^- , $n=1 \dots 50$.) est donnée par,

$$\Psi_T = \prod_{i=1}^n \chi_i(r_{i,\text{com}}) \cdot \prod_{i<j}^n \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (4.65)$$

les indices i et j sont pour les atomes d'hélium, le com désigne le centre de masse défini par le dopant D^q est les atomes d'hélium. La ϕ_{ij} est répulsive, la χ_i est attractive. La fonction d'essai pour $D^q\text{He}_n$ ($D = \text{I}^+, \text{I}^{++}$) est un peu modifiée dans la partie de la fonction de paire $\phi_{ij}(r_{ij})$,

$$\Psi_T = \prod_{i=1}^n \chi_i(r_{i,\text{com}}) \cdot \prod_{i<j}^n \phi_{ij}^{J,md}(r_{ij}). \quad (4.66)$$

avec la $\phi_{ij}^{J,md}(r_{ij})$ fonction de "Jastrow modifiée" qui a une forme suivante

$$\phi_{ij}^{J,md}(r_{ij}) = \exp \left\{ - \left(\frac{a_1}{r_{ij}} \right)^{a_2} \right\}, \quad (4.67)$$

a_1 correspond en gros à σ . Cette fonction permet d'avoir une amplitude très petite après que la distance r_{ij} devient plus petite que la valeur σ , et de décrire mieux la situation où l'interaction de paire entre par exemple $\text{I}^{++}\text{-He}$ devient très vite fortement répulsive à courte distance.

5.6 Energie locale $\Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T$

L'énergie locale se décompose par l'énergie cinétique locale $E_L^{\text{cin.}} = \Psi_T^{-1} \hat{T} \Psi_T$ et l'énergie potentielle V , avec le V notre potentiel modélisé dans le chapitre précédent et ,

$$\begin{aligned} \Psi_T &= \prod_{i=1}^n \chi_i \prod_{i<j}^n \phi_{ij} \\ \hat{T} &= - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Pour évaluer l'énergie cinétique locale, il convient de différencier la fonction d'essai sous la forme logarithmique [93],

$$\begin{aligned} \nabla \exp(\ln \Psi_T) &= (\nabla \ln \Psi_T) \exp(\ln \Psi_T) \\ &= [\nabla(\ln \Psi_T)] \Psi_T \\ \nabla^2 \exp(\ln \Psi_T) &= \{ \nabla^2(\ln \Psi_T) + [\nabla(\ln \Psi_T)]^2 \} \Psi_T. \end{aligned} \quad (4.69)$$

La partie cinétique de l'énergie locale est alors

$$E_L^{\text{cin.}} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} \{ \nabla_i^2(\ln \Psi_T) + [\nabla_i(\ln \Psi_T)]^2 \}. \quad (4.70)$$

Logarithme d'un produit est une somme de logarithme des multiplicateurs correspondants,

$$\begin{aligned}\ln \Psi_T &= \sum_{i < j}^n \ln \phi_{ij} + \sum_{i=1}^n \ln \chi_i \\ &= \sum_{i < j}^n u_{ij} + \sum_{i=1}^n u_i.\end{aligned}\quad (4.71)$$

Le remplacement de $\ln \phi_{ij}$ par u_{ij} et de $\ln \chi_i$ par u_i simplifie l'opération. $u_{ij} = u_{ij}(r_{ij})$, $u_i = u_i(r_i)$.

$$\begin{aligned}\nabla_j \ln \Psi_T &= \vec{\nabla}_j \left[\sum_{i=1}^{j-1} u_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=j+1}^n u_{ji}(r_{ji}) + u_j(r_j) \right] \\ &= - \sum_{i < j} u'_{ij}(r_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} + \sum_{i > j} u'_{ji}(r_{ji}) \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}} + u'_j(r_j) \frac{\vec{r}_j}{r_j} \\ &= - \sum_{i \neq j} u'_{ij}(r_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} + u'_j(r_j) \frac{\vec{r}_j}{r_j},\end{aligned}\quad (4.72)$$

et le Laplacien de $\ln \Psi_T$ est,

$$\begin{aligned}\nabla_j^2 \ln \Psi_T &= \sum_{i \neq j} \left\{ -u'_{ij}(r_{ij}) \left[\nabla_j \cdot \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \right] + \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \cdot [\nabla_j u'_{ij}(r_{ij})] \right\} \\ &\quad + u''_j(r_j) \\ &= \sum_{i \neq j} \left[\frac{2}{r_{ij}} u'_{ij}(r_{ij}) + u''_{ij}(r_{ij}) \right] + u''_j(r_j).\end{aligned}\quad (4.73)$$

Le remplacement de ces deux dérivés dans l'expression de l'énergie cinétique locale donne l'énergie locale,

$$\begin{aligned}E_L &= - \sum_{j=1}^n \frac{1}{2m_j} \left[\sum_{i \neq j} \left(\frac{2}{r_{ij}} u'_{ij}(r_{ij}) + u''_{ij}(r_{ij}) \right) + u''_j(r_j) \right] \\ &\quad + \left[- \sum_{i \neq j} u'_{ij}(r_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} + u'_j(r_j) \frac{\vec{r}_j}{r_j} \right]^2 + V,\end{aligned}\quad (4.74)$$

avec $u_j = \ln \chi_j$ et $u_{ij} = \ln \phi_{ij}$.

5.7 Energies DMC extrapolées

La réduction de l'erreur demande le temps de calcul $\tau \rightarrow \infty$ mais la fonction de Green DMC n'est exacte qu'à condition d'avoir $\delta\tau \rightarrow 0$ parce que les opérateurs cinétique et potentiel ne sont pas commutatifs. Le compromis est que l'opérateur de propagateur est divisé dans de nombreux petits intervalles du temps

$$\begin{aligned}e^{-(\hat{H}-E_{ref})\tau} &= \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \delta\tau \rightarrow 0}} e^{-(\hat{H}-E_{ref})n\delta\tau} \\ &= \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \delta\tau \rightarrow 0}} e^{-\hat{T}n\delta\tau} e^{-(V-E_{ref})n\delta\tau}\end{aligned}\quad (4.75)$$

avec les $n \rightarrow \infty$ et $\delta\tau \rightarrow 0$. Dans le calcul DMC, le n est appelé le nombre de pas, et le $\delta\tau$ le pas du temps en unité atomique. Dans la pratique, le calcul DMC ne peut pas calculer avec un pas du temps infiniment petit $\delta\tau \rightarrow 0$ ou un nombre de pas infiniment grand $n \rightarrow \infty$. Pour trouver l'énergie fondamentale à la limite du pas du temps, les méthodes d'extrapolation peuvent être utilisées pour l'énergie de l'agrégat E_0 . Selon une relation linéaire entre les énergies à la limite $\delta\tau=0$ et à un $\delta\tau$ fini

$$E(\delta\tau) \approx E(\delta\tau = 0) + C_1\delta\tau, \quad (4.76)$$

on peut déduire la $E(0)$ comme

$$E(\delta\tau = 0) = 2E(\delta\tau) - E(2\delta\tau). \quad (4.77)$$

5.8 La densité radiale

Dans le calcul DMC, la distribution radiale des atomes d'hélium par rapport au COM de l'agrégat est calculée par [10],

$$P_{\text{rad}}(r) = \frac{1}{n} \sum_i^n \left\langle \frac{\delta(r_i - r)}{r^2} \right\rangle_{\text{walk}}. \quad (4.78)$$

La fonction de corrélation de paire des atomes d'hélium est calculée par,

$$P_{\text{pair}}(r) = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i < j}^n \left\langle \frac{\delta(r_{ij} - r)}{r^2} \right\rangle_{\text{walk}}. \quad (4.79)$$

Toutes les distributions sont normées par,

$$\int_0^\infty P_{\text{rad,pair}}(r) r^2 dr = 1. \quad (4.80)$$

L'intégration de la densité radiale d'hélium $\rho(r)$ dans tout l'espace donne le nombre des atomes d'hélium présents dans l'espace,

$$n = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr, \quad (4.81)$$

où n est le nombre de particules d'hélium total dans l'espace. La comparaison entre les équations (4.80) et (4.81) donne,

$$\rho(r) = \frac{n}{4\pi} P_{\text{rad}}(r). \quad (4.82)$$

Dans notre calcul DMC, les histogrammes deux-dimensionnels pour la densité d'hélium autour du COM de l'agrégat sont représentés dans les coordonnées cylindriques [10]. Le COM est mis à jour après chaque marche aléatoire. L'axe de z traverse le COM et le dopant D, le COM est défini comme l'origine et le dopant D est sur la direction positive de l'axe z . La densité 2-D $\rho(r,z)$ est calculée par,

$$\rho(r, z) = \frac{n}{2\pi} \sum_i^n \left\langle \frac{\delta(r_i - r)}{r} \delta(z_i - z) \right\rangle_{\text{walk}}, \quad (4.83)$$

l'intégration de la densité $\rho(r,z)$ sur l'espace donne le nombre total des atomes d'hélium dans l'agrégat,

$$n = 2\pi \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \rho(r, z) r dr dz. \quad (4.84)$$

Nos histogrammes sont obtenus en utilisant la technique "Descendant weighting".

Troisième partie

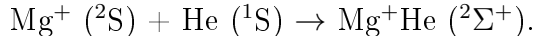
Résultats

Chapitre 5

Mg⁺@He_n

1 Introduction

La solvation du cation atomique D⁺ est extrêmement intéressante dans beaucoup de domaines, en passant par la chimie inorganique et l'électrochimie jusqu'à la biochimie [9]. U. Kleinekathöfer et al. [72] ont étudié l'énergie d'interaction à longue portée pour les paires alcalin-hélium, qui montre qu'elle n'est pas zéro pour le dimère ⁴He-²³Na mais entre 0.01 et 0.02 cm⁻¹. L'atome alcalin terreux mono chargé comme Mg⁺ a le même terme spectroscopique que l'atome alcalin, mais a une interaction plus forte avec hélium avec notamment la contribution de l'interaction entre l'ion Mg⁺ et le moment dipôle induit d'hélium.



2 Calcul ab initio

Pour le Mg⁺He, des collègues anglais [96] ont calculé une courbe de potentiel en utilisant la méthode RCCSD(T) avec les bases d-aug-cc-pCVXZ (double-augmented-correlation consistent-polarized Core/Valence X Zeta) de Dunning [97] où X = Q ((21s, 17p, 8d, 6f, 4g)/[11s, 10p, 8d, 6f, 4g]), et 5 ((23s, 20p, 10d, 8f, 6g, 4h)/[13s, 12p, 10d, 8f, 6g, 4h]) pour Mg⁺ (1s est gelé, "frozen") et les bases d-aug-cc-pVXZ (double-augmented-correlation consistent-polarized Valence X Zeta) de Woon [98] avec X = Q ((9s, 5p, 4d, 3f)/[6s, 5p, 4d, 3f]), et 5 ((10s, 6p, 5d, 4f, 3g)/[7s, 6p, 5d, 4f, 3g]) pour He.

Le CCA (Coupled Cluster Approximation) est une approximation de "full" CI (Configuration Interaction) mais n'est pas variationnel [44], il risque de trouver une énergie de corrélation plus grande que celle trouvée par le "full" CI. En augmentant la base, il est prévu de pouvoir améliorer le résultat. La formule suivante [59] permet d'extrapoler l'énergie de corrélation à la limite de la base complète (CBS : complete basis sets) en utilisant seulement deux nombres cardinaux X différent (e.x. X=Q et 5),

$$E_X = E_{CBS} + AX^{-3}, \quad (5.1)$$

où E_X et X sont connus, E_{CBS} et le coefficient A sont à extrapoler. E_X et E_{CBS} sont les énergies de corrélation du CCSD(T) avec la base du nombre cardinal X et la base infinie.

Ils ont extrapolé leurs résultats à la limite de base complète. Les énergies d'interaction ab initio en E_h . de RCCSD(T) extrapolées sont données dans le tableau suivant pour Mg^+He . Nous avons pris leur potentiel extrapolé pour Mg^+He et l'avons fitté

TABLE 5.1 – Les énergies d'interaction E_{int} extrapolées (E_h) pour la molécule Mg^+He

$R(a_0)$	E	$R(a_0)$	E	$R(a_0)$	E
3.21	0.0195931	5.48	0.0000467	7.09	-0.0003066
3.40	0.0140763	5.67	-0.0001048	7.18	-0.0002979
3.59	0.0103002	6.05	-0.0002733	7.28	-0.0002887
3.78	0.0076216	6.24	-0.0003115	7.37	-0.0002791
3.97	0.0056560	6.33	-0.0003227	7.46	-0.0002692
4.16	0.0041741	6.43	-0.0003296	7.56	-0.0002593
4.35	0.0030366	6.52	-0.0003330	8.50	-0.0001692
4.54	0.0021563	6.61	-0.0003333	9.45	-0.0001083
4.72	0.0014753	6.71	-0.0003313	11.34	-0.0000488
4.91	0.0009524	6.80	-0.0003272	13.23	-0.0000252
5.10	0.0005562	6.90	-0.0003215	15.12	-0.0000144
5.29	0.0002612	6.99	-0.0003146		

avec le potentiel de Tang Toennies étendu (3.29). Nous avons utilisé un fit pondéré : les points ab initio n'ont pas tous les mêmes poids. Les poids sont définis par

$$\text{weight}(i) = \frac{1}{E(i) - E_{ref}}, \quad (5.2)$$

où $E_{ref} < E(i)$. Un point qui est plus énergétiquement négatif a un poids plus grand parce que la partie potentielle à courte distance nous intéresse moins. La méthode générale non-linéaire des moindres carrés de "Levenberg-Marquardt" [99] a été utilisée pour le fit. Les paramètres fittés jusqu'à C_8 sont résumés dans le tableau suivant. Le coefficient C_4 est fixé à 0.705 selon la relation entre la polarisabilité du

TABLE 5.2 – Les paramètres fittés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Mg^+He

Coeff.	A	b	C_4	C_6	C_7	C_8	RMS
unité	E_h	a_0^{-1}	$E_h a_0^4$	$E_h a_0^6$	$E_h a_0^7$	$E_h a_0^8$	E_h
$^2\Sigma^+$	1.3	0.84	0.705	99	-1200	2300	2×10^{-6}
err.(1 σ)	0.1	0.01	0	8	90	100	

moment dipolaire de l'atome d'hélium et le coefficient C_4 : $C_4 = -\frac{1}{2} Z^2 \alpha_{He}$ avec Z la charge effective (une bonne approximation est de prendre $Z = +1$ [9]) de Mg^+ et $\alpha_{He} = 1.410$ u.a. ($1 \text{ u.a.} = 1 E_h a_0^4 e^{-2}$). L'ajout du coefficient de C_7 dans le fit apparaît important pour avoir le C_6 bien défini statistiquement dans le fit. Généralement, le terme C_6 comprend l'interactions de dipôle aléatoire/dipôle induit qui est l'énergie de dispersion, et celle de charge/quadrupôle. C_7 reflète l'effet répulsif de l'électron impair de 3S à longue portée. Ce système n'est pas très lié, les termes pairs ne sont pas grands. C_{10} n'est pas défini statistiquement (son incertitude plus grande que sa

propre valeur) et est désactivé dans le fit. La contribution principale de l'énergie d'interaction attractive vient du terme C_4 dominé par l'énergie de charge/moment dipolaire induit entre $\text{Mg}^+\text{-He}$. Tous les paramètres obtenus dans le fit sont bien définis. La racine carré de la moyenne (R.M.S., root mean square) est assez petite, il est $0,4 \text{ cm}^{-1}$ comparé avec $E_e \approx -74 \text{ cm}^{-1}$, l'erreur est dans l'ordre de 0,2%. La qualité du fit est très bonne. Les corrélations entre les paramètres sont données dans le

TABLE 5.3 – La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Mg^+He .

	A	b	c	C_6	C_7	C_8
A	1					
b	0.982	1				
c	-0.993	-0.989	1			
C_6	0.989	0.995	-0.998	1		
C_7	-0.997	-0.979	0.996	-0.992	1	
C_8	0.996	0.971	-0.993	0.987	-0.999	1

tableau (5.3). Tous les paramètres sont fortement corrélés entre eux. Les paramètres A, b, C_6 et C_8 sont corrélés négativement avec les paramètres c et C_7 . La courbe extrapolée et les points fittés pour $^2\Sigma^+$ du Mg^+He sont tracés dans la figure (5.1). Le Mg^+ a un électron 3s dans la couche de valence et la couche de valence est assez diffuse. L'interaction entre Mg^+ et He est une interaction de couche ouverte/couche

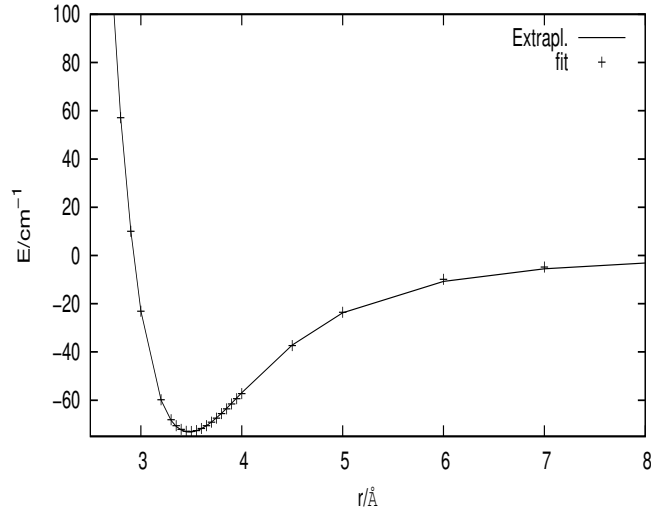


FIGURE 5.1 – La courbe extrapolée et les points fittés pour la molécule Mg^+He

fermée. L'atome d'hélium ressent déjà la force répulsive 3s-1s [36] vers 3,5 Å. Cette énergie répulsive vient principalement de la contribution de C_7 .

L'étonnante qualité du fit montre la correcte représentation physique du modèle de potentiel composé d'une fonction exponentielle de Born-Mayer pour les énergies d'échange et d'une série de fonction C_n pour les énergies de charge/moment dipolaire induit et de multi-pôle/multi-pôle qui représentent les interactions essentielles pour

le système $\text{Mg}^+\text{-He}$.

Sans les fonctions de "damping", le modèle simple de Exp-4-8 est capable de bien décrire les interactions de Mg^+He , ceci résulte des deux raisons suivantes [9] : (1) les fonctions de "damping" dans le modèle Tang Toennies sont désignées pour permettre l'interpénétration à très courte distance entre les charges électroniques de D^+/He . Mais à cause des forces répulsives de $3s\sigma\text{-}1s\sigma$, la distance d'équilibre de $\text{Mg}^+\text{-He}$ est assez grande et l'interpénétration des charges à très courte distance est très peu propable. (2) vers la distance de R_e , les effets des fonctions de "damping" sont inclus dans les deux paramètres du terme exponentiel de Born-Mayer.

3 Constantes spectroscopiques de Mg^+He

Les valeurs de $G(v)$, $\Delta G(v)$ et B_v sont données dans le tableau (5.4). Le calcul variationnel pour $J=\frac{1}{2}$, $\Omega=\frac{1}{2}$ et $N_{nuc}=0$ de l'état $^2\Sigma_{1/2}^+$ de $^4\text{He}^{24}\text{Mg}^+$ converge avec $\alpha=2,0$, $k=40$, $r_0=0,2$ et $N_{max}=200$ pour la base de fonction de Laguerre. L'énergie minimale E_e est $-73,14 \text{ cm}^{-1}$ à $R_e=3,50 \text{ \AA}$ selon l'équation (3.63). Nous

TABLE 5.4 – Les énergies vibrationnelles $G(v)$, les intervalles vibrationnels et les constantes rotationnelles correspondants (en cm^{-1}) pour l'état $^2\Sigma_{1/2}^+$ de la molécule $^4\text{He}^{24}\text{Mg}^+$.

v	$G(v)$	$\Delta G(v)$	B_v
0	-51.47	0	0.3671
1	-21.07	30.40	0.2770
2	-6.04	15.03	0.1730
3	-0.39	5.65	0.1018

avons trouvés quatre états liés vibrationnels pour l'état fondamental électronique de Mg^+He . Les énergies et distances d'équilibre dans la littérature sont données dans le

TABLE 5.5 – L'énergie $D_e/(\text{cm}^{-1})$ et la distance correspondante $R_e/(\text{\AA})$ pour l'état $^2\Sigma_{1/2}^+$ de la molécule $^4\text{He}^{24}\text{Mg}^+$

	ref. [96]	ref. [36]	ref. [100]	ref. [101]
R_e	3,50	3,56	3,56	3,56
D_e	73	65	73	65

tableau (5.5). A. W. K. Leung et al. en 1999 [36] ont utilisé QCISD(T) avec les bases de $6\text{-}311 + \text{G}(2\text{df})$ pour l'atome Mg (1s frozen) et de aug-cc-pVQZ de Dunning pour l'atome He. Leur potentiel pour Mg^+He est moins profond avec la R_e plus grande par rapport aux résultats obtenus par A. M. Gardner [96] et al. en 2010 qui ont utilisé les bases plus grandes et diffuses pour les atomes Mg et He.

4 DMC

Pour Mg^+He_n avec $n=1\text{-}25$, la fonction de paire $\phi(r_{\text{Mg}^+\text{He}_n})$ a $a_1=5000$ et la $\chi(r_{\text{Mg}^+,\text{com}})$ a les paramètres $a_3=0,5$ et $a_4=0,8$. La fonction $\phi(r_{\text{He}_n\text{He}_m})$ a $a_1=1500$

et la $\chi(r_{\text{He}_n, \text{com}})$ a les paramètres $a_3=0,5$ et $a_4=8,6$.

Pour les agrégats avec $n=1-9$, le DMC calcule avec le nombre de marcheurs à 4000, le pas du temps à 25 u.a., le nombre de blocs à 500 et la longueur de blocs à 800, sauf pour Mg^+He_9 qui a 1600 pour la longueur de blocs. Pour les agrégats avec $n=10-25$, le DMC est lancé avec le nombre de marcheurs de 8000 à 16000 sauf pour $\text{Mg}^+\text{He}_{10}$ qui en a 2000 et 4000 pour extrapolation. Le pas du temps est à 50 u.a., le nombre de blocs à 500 et la longueur des blocs de 400 à 800. Les résultats sont donnés dans les tableaux suivants.

T. Döppner et *al.* [13] ont trouvé dans leur expérience que la première couche de Mg^+He_n se complète vers $n = 19, 20$ (après l'ionisation du magnésium, l'évaporation d'hélium est considérée contrôlée par un processus thermodynamique, cela fait une correspondance entre l'énergie cohésive calculée et l'intensité observée expérimentalement). Leur travail est résumé dans la figure suivante de gauche.

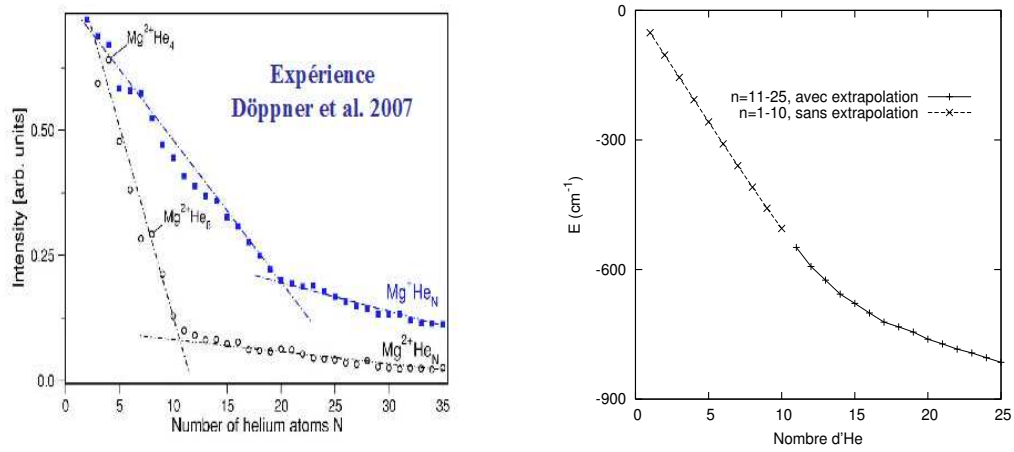


FIGURE 5.2 – A gauche : l'observation expérimentale; A droite : les énergies de l'état fondamental des Mg^+He_n ($n = 1 - 25$)

Dans nos calculs, de $n = 1$ à 9, l'énergie baisse régulièrement en augmentant le nombre d'atomes d'hélium et est assez stable par rapport au changement du nombre de marcheurs et du pas du temps (l'erreur 1σ est très petite de 1 centième à 1 dixième) montrée dans le tableau (5.6). L'énergie DMC $E_1 = -51,549 \text{ cm}^{-1}$ pour Mg^+He est de $0,079 \text{ cm}^{-1}$ plus petite que l'énergie vibrationnelle $G(0) = -51,47 \text{ cm}^{-1}$ du calcul variationnel, parce que nos calculs DMC ne prennent pas en compte le moment cinétique électronique. A partir de $n = 10$, les énergies du DMC sont toujours diminuées en augmentant le nombre de marcheurs de 2000 à 16000 mais leurs erreurs sont comparables comme montrées dans le tableau suivant. Ceci montre une difficulté de converger des énergies par rapport au nombre de marcheurs. Une extrapolation est faite pour les agrégats. Les énergies de l'état fondamental du calcul DMC pour Mg^+He_n avec $n = 10 \dots 25$ sont extrapolées selon la relation

$$E_\infty = 2E(N_2) - E(N_1) \quad (5.3)$$

avec $N_2=2N_1$. Pour trouver la limite d'énergie E_∞ des agrégats pour $n = 11 - 25$, deux nombres de marcheurs différents $N_2 = 2N_1 = 16000$ sont choisis. Les énergies DMC extrapolées et incrémentales et leurs erreurs 1σ dans les parenthèses sont

TABLE 5.6 – Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats Mg^+He_n , $n=1 \dots 9$

N_{He}	Δ t/u.a.	Marcheurs	Blocs	E_0/cm^{-1}	σ	L_{corr}
1	25	4000	800	-51.549	0.008	1.1
2	25	4000	800	-103.08	0.01	1.2
3	25	4000	800	-154.56	0.02	1.2
4	25	4000	800	-205.83	0.02	1.3
5	25	4000	800	-256.92	0.03	1.3
6	25	4000	800	-307.64	0.04	1.4
7	25	4000	800	-357.96	0.05	1.2
8	25	4000	800	-407.22	0.05	1.2
9	25	4000	1600	-455.56	0.06	1.1

TABLE 5.7 – Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats Mg^+He_n , $n=10 \dots 25$

N_{He}	Δ t/u.a.	Marcheurs	L_{Block}	E_0/cm^{-1}	σ	L_{corr}
10	50	4000	400	-502.1	0.1	1.3
10	50	2000	400	-501.5	0.2	1.5
11	50	16000	800	-546.40	0.06	1.2
11	50	8000	800	-546.35	0.09	1.3
12	50	16000	800	-589.2	0.1	1.3
12	50	8000	800	-588.9	0.1	1.3
13	50	16000	400	-625.4	0.1	1.5
13	50	8000	400	-624.3	0.2	1.7
14	50	16000	400	-658.1	0.2	1.6
14	50	8000	400	-656.9	0.3	1.7
15	50	16000	400	-685.2	0.3	1.8
15	50	8000	400	-684.3	0.4	1.9
16	50	16000	800	-708.1	0.3	1.5
16	50	8000	800	-705.2	0.4	1.7
17	50	16000	800	-724.4	0.3	1.5
17	50	8000	800	-721.5	0.4	1.6
18	50	16000	800	-737.2	0.2	1.1
18	50	8000	800	-735.1	0.3	1.3
19	50	16000	800	-750.1	0.3	1.4
19	50	8000	800	-747.0	0.3	1.5
20	50	16000	800	-761.5	0.2	1.3
20	50	8000	800	-759.3	0.3	1.5
21	50	16000	800	-772.6	0.3	1.6
21	50	8000	800	-771.1	0.3	1.2
22	50	16000	800	-783.5	0.2	1.4
22	50	8000	800	-781.6	0.3	1.3
23	50	16000	800	-795.0	0.2	1.3
23	50	8000	800	-793.2	0.3	1.4
24	50	16000	800	-805.2	0.2	1.4
24	50	8000	800	-803.7	0.3	1.4
25	50	16000	800	-815.9	0.2	1.4
25	50	8000	800	-815.1	0.3	1.3

TABLE 5.8 – Les énergies DMC extrapolées ($n=10-25$) et incrémentales ($n=1-25$) (cm^{-1}) pour les agrégats Mg^+He_n , $n=1, \dots, 25$.

N_{He}	$E_0(\text{extpl.})$	$E(\text{incr.})$	N_{He}	$E_0(\text{extpl.})$	$E(\text{incr.})$
1	-51.549(8)	-51.55(1)	14	-659.3(5)	-32.9(6)
2	-103.08(1)	-51.53(2)	15	-686.0(7)	-26.7(8)
3	-154.56(2)	-51.48(2)	16	-710.9(7)	-24.9(9)
4	-205.83(2)	-51.27(3)	17	-727.3(7)	-16.3(1)
5	-256.92(3)	-51.09(4)	18	-739.2(5)	-11.9(9)
6	-307.64(4)	-50.72(5)	19	-753.2(6)	-14.1(8)
7	-357.96(5)	-50.32(6)	20	-763.8(6)	-10.5(9)
8	-407.22(5)	-49.27(7)	21	-774.1(6)	-10.3(8)
9	-455.56(6)	-48.34(8)	22	-785.3(6)	-11.3(8)
10	-502.7(3)	-47.2(3)	23	-796.8(5)	-11.5(8)
11	-546.4(2)	-43.7(3)	24	-806.6(6)	-9.8 (8)
12	-589.4(2)	-43.0(3)	25	-816.7(6)	-10.1(8)
13	-626.4(3)	-37.0(4)			

résumées dans le tableau (5.8). La figure précédente à droite montre ces énergies extrapolées pour $n=10 \dots 25$. L'énergie incrémentale est plus significative à $N_{\text{He}}=19$ en comparant avec la marge d'erreur correspondante.

La densité radiale en fonction du nombre d'atomes d'hélium, dans la figure suivante de gauche, montre la saturation de la première couche et le début de la deuxième couche en augmentant le nombre d'atomes d'hélium. Selon la densité radiale en fonction du nombre d'atomes d'hélium, il y a une évolution remarquable depuis le $n = 19$ (courbe solide) dans la deuxième couche. Dans l'expérience, la solvation d'un dopant dans un solvant peut être illustrée par la mesure de la dépendance de taille des propriétés mesurables [17]. Les propriétés microscopiques des couches de solvation sont particulièrement intéressantes. La fermeture de la première couche de solvation dans un complexe XY_N peut être sondée depuis un changement abrupt dans l'énergie d'évaporation correspondant à l'énergie de cohésion incrémentale $\Delta E(N)$,

$$\text{XY}_N = \text{XY}_{N-1} + Y + \Delta E(N). \quad (5.4)$$

On peut souvent trouver que les agrégats dopés particulièrement instables (ceux avec petites valeurs de $\Delta E(N)$) sont caractérisés par le taux de dissociation augmenté et donc forment les minima locaux dans les spectres de masse [17]. Les nombres magiques dans les spectres de masse reflètent les tailles d'agrégat particulièrement stables. Avec les cohésions non-directionnelles, la structure icosaédrique est souvent favorable énergétiquement et $N=12$ est un nombre souvent observé dans la première couche de solvation [17]. La figure 5.3 à droite interprète les résultats de DMC selon l'énergie de cohésion incrémentale entre $N+1$ et N , c'est-à-dire $\Delta E(N) = E(N+1) - E(N)$. La $\Delta E(1)$ est l'énergie de liaison de Mg^+He_1 . L'évolution de l'énergie incrémentale montre que l'effet de la stabilisation de l'énergie diminue en ajoutant l'hélium. Il y a en gros deux plateaux énergétiques montrés dans la figure 5.3, l'un de $N=1$ à 10 et l'autre de $N=18$ à 25. Entre ces deux plateaux se trouve la région de transition, le nombre magique est probablement à $N=19$. La 1ère couche se ferme à $N=20$. Le cation

Mg^+ a un électron 3s dans la couche de valence qui a l'interaction d'échange avec $1s^2$ des atomes d'hélium, ces forces répulsives repoussent les héliums malgré les forces attractives de charge/moment dipolaire induit. Cette répulsion est une cause de l'existence de la densité d'hélium importante dans la région vers 5 Å selon la densité radiale dans la figure 5.3 de gauche. Les densités radiales montrent que pour Mg^+He_n les héliums dans la 1ère couche sont délocalisés et les énergies incrémentales montrent une variation progressive depuis la 1ère couche à la 2ème couche. La théorie [102, 103] suggère que les ions alcalino-terreux mono chargés forment une "bulle" plutôt qu'une "boule de neige" et les atomes d'hélium dans la "bubble" restent délocalisés.

La figure 5.4 suivante montre la distribution radiale d'hélium autour du centre

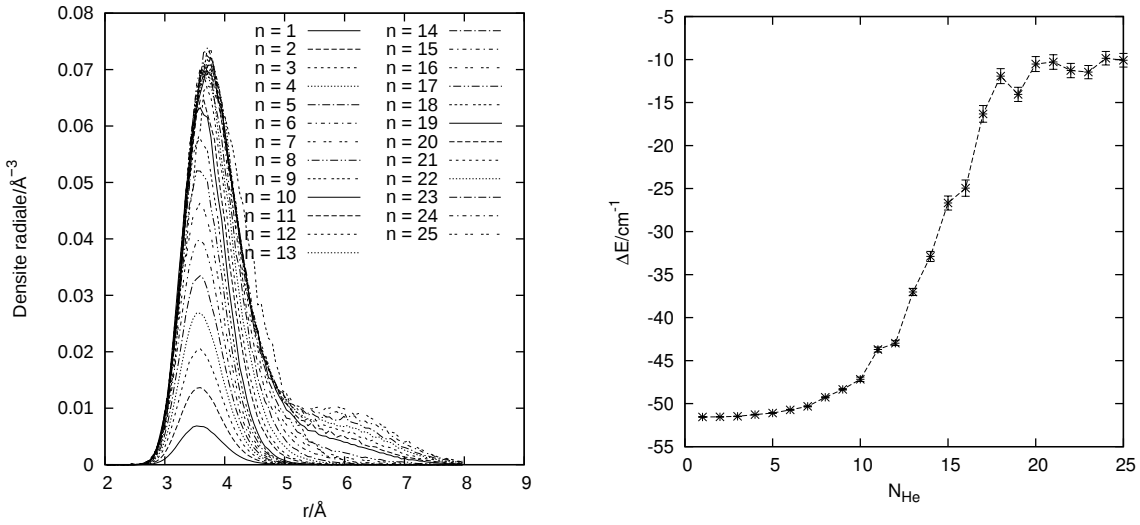


FIGURE 5.3 – A gauche : les densités radiales des atomes d'hélium en fonction de la distance; A droite : les énergies incrémentales en fonction du nombre d'atomes d'hélium pour la molécule Mg^+He_n .

de masse (qui coïncide quasiment avec la position du magnésium) dans le système de repère cylindrique. Dans les coordonnées cylindriques pour D^qHe_n , l'axe de z traverse l'ion D^q et le centre de masse de D^qHe_n . La figure 3-D donne la même information que la figure 2-D parce que la 3-D ici n'a pas la dépendance angulaire, et chaque coupe est identique qui correspond à leur structure 2-D correspondante. On peut voir que pour $\text{Mg}^+\text{He}_{19}$ dans la figure 5.4 de droite, il paraît une distribution non négligeable vers $z = -6$ Å à l'extérieur de la première couche, mais qui n'y se trouve pas pour $\text{Mg}^+\text{He}_{18}$ dans la figure de gauche. Dans l'expérience, T. Döppner et al. [104] montrent une fermeture de la 1ère couche vers $N=20$ (voir la figure 5.2). M. Rossi et al. [2] en 2004 montrent une saturation de la première couche avec $N=19$ avec leurs calculs de VMC. Ils proposent que la structure autour de l'ion D^q dépend de la position du potentiel de $\text{D}^q\text{-He}$, une relation empirique entre le nombre des atomes d'hélium dans la 1ère couche N_1 et le R_e est $N_1 \approx 5,1R_e$ avec R_e en Å, et le degré de la localisation est une fonction de la profondeur du puits de potentiel D_e .

Deux géométries spéciales correspondant aux énergies minimales E_e pour Mg^+He_n , $n=7$ et 8 du point de vue classique parmi les centaines millions de configuration

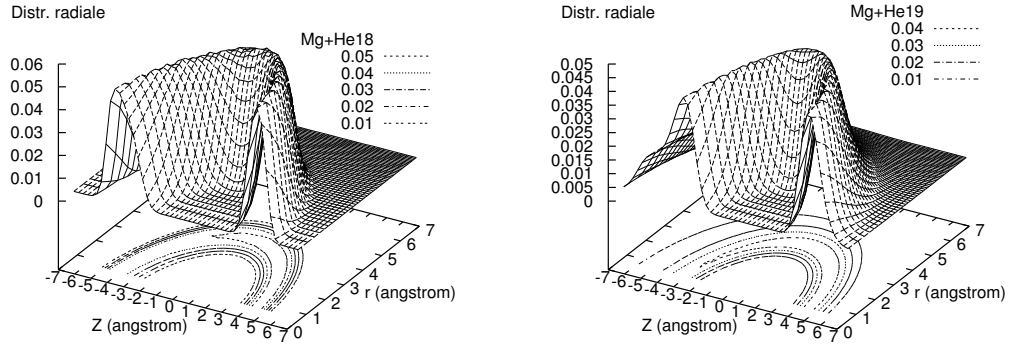


FIGURE 5.4 – Les distributions de la densité radiale ($\text{\AA}^{-3}$) 2-D pour l'agrégat Mg^+He_n , la figure de gauche pour $n=18$ et la figure de droite pour $n=19$.

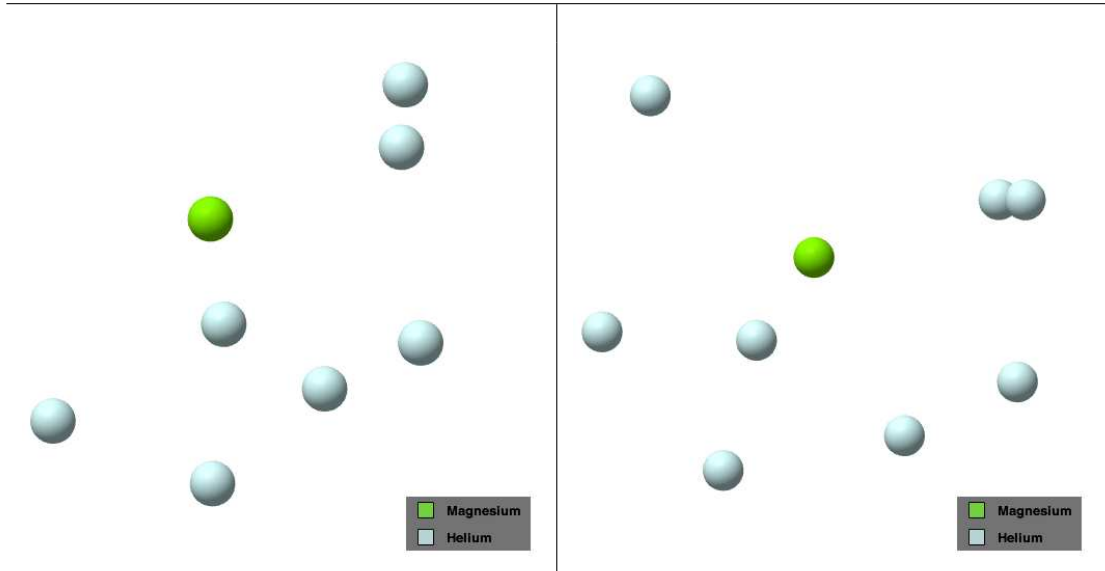


FIGURE 5.5 – Une des géométries DMC qui donne l'énergie minimale trouvée pour les molécules Mg^+He_7 (g.) et Mg^+He_8 (d.).

DMC sont montrées dans la figure (5.5) avec $n=7$ à gauche et $n=8$ à droite, pour la première couche les distances entre les atomes d'hélium et le dopant Mg^+ sont vers $4 \text{\AA}$. Ces géométries sont visualisées par le logiciel "Molecules" [105]. Nos résultats pour $n=7$ montrent que les atomes d'hélium préfèrent de se mettre au même côté au lieu de se redistribuer autour du dopant Mg^+ . Cette observation structurale est la même avec les résultats ab initio obtenus par X. P. Bu et al. en 2005 [37]. Nos résultats de DMC montrent que le huitième atome d'hélium est poussé vers l'autre côté dans la figure de droite. Les résultats ab initio de X. P. Bu et al. [37] pour Mg^+He_n $n=1 \dots 10$ montrent que les atomes d'hélium sont toujours du même côté même pour $\text{Mg}^+\text{He}_{10}$. Il faut noter que cette comparaison n'est pas rigoureuse parce que l'effet quantique dans l'agrégat d'hélium est très prononcé du

fait que la différence entre l'énergie du point zéro E_0 et l'énergie minimale E_e est très grande. L'agrégat n'a jamais une structure préférentielle. M. Rossi et al. [2] proposent une structure de "snowball" autour de Mg^+ dans l'agrégat d'hélium. Nos résultats de DMC montrent une importante influence des forces répulsives de 3s-1s entre le cation Mg^+ et les atomes d'hélium sur la structure de cet agrégat de façon que un espace vide dans l'environnement immédiat du Mg^+ devrait être important dans la 1ère couche, et Mg^+He_n aurait une structure de "bubble". La question est ouverte. Il faut aussi noter que dans l'expérience [17] l'observation de l'apparition de la superfluidité dans le solvant avant la fermeture de la 1ère couche pour les agrégats M@He_n ($\text{M} = \text{N}_2\text{O}$, CO_2 et OCS) met en question si leurs couches de solvation sont définies tout de même.

Chapitre 6

$\text{Ar}^+ @ \text{He}_n$

1 Introduction

L'étude sur la molécule Ar^+He et les agrégats Ar^+He_n est une étude préliminaire pour I^qHe et I^qHe_n ($q = -1, 0, +1, +2$). L'argon ionisé Ar^+ a un état fondamental ^2P comme l'iode I. La constante de l'éclatement $\Delta_1 = 1432 \text{ cm}^{-1} = ^2\text{P}_{1/2} - ^2\text{P}_{3/2}$ pour le couplage spin-orbite de la particule Ar^+ entre les états $^2\text{P}_{3/2}$ et $^2\text{P}_{1/2}$. L'énergie d'ionisation pour Ar et He est 15,76 eV et 24,59 eV, on peut supposer avec une bonne approximation que le Ar^+He a une seule configuration dominante et l'électron non apparié se localise sur l'orbitale 3p de l'ion Ar^+ variant les distances interatomiques. Cette configuration donne deux états pour Ar^+He , l'état $^2\Sigma^+$ et l'état $^2\Pi$. Le couplage SO doit être pris en compte entre $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ pour la modélisation de V_{int} . L'atome d'argon Ar est un atome lourd par rapport à l'atome He, l'atome He entre dans les interactions avec l'ion Ar^+ comme une petite perturbation négligeable dans le SOC de l'ion Ar^+ . Cette approximation permet de prendre l'éclatement du SO Δ_1 comme une constante qui ne varie pas avec les distances intramoléculaires et de séparer la fonction d'onde moléculaire par une multiplication des fonctions d'ondes atomiques dans la méthode DIM.

2 CCSD(T)

A cause de la grande différence entre les potentiels d'ionisation des atomes He et Ar, la mono-configuration est une bonne approximation pour Ar^+He , ceci permet d'utiliser la méthode CCSD(T) même si la couche de valence d'une composante atomique Ar^+ est ouverte $[\text{Ne}]3s^23p^5$. Les bases non augmentées utilisées pour l'ion Ar^+ sont de "cc-pVDZ", avec le schéma de contraction (12s, 8p, 1d)/[4s, 3p, 1d] de Dunning en 1993 [97], à "cc-pV6Z" (21s, 14p, 5d, 4f, 3g, 2h, 1i)/[8s, 7p, 5d, 4f, 3g, 2h, 1i] de Peterson en 2010 [106], abrégées en VXZ avec $X = 2 \dots 6$ dans la suite ; Et les bases augmentées utilisées pour Ar^+ sont de "aug-cc-pVDZ" ((13s, 9p, 2d)/[5s, 4p, 2d]) [97] à "aug-cc-pV6Z" ((22s, 15p, 6d, 5f, 4g, 3h, 2i)/[9s, 8p, 6d, 5f, 4g, 3h, 2i]) [106] abrégées en aVXZ avec $X = 2 \dots 6$ dans la suite. Les bases correspondantes pour l'atome He sont de VDZ ((4s, 1p)/[2s, 1p]) [98] à V6Z (10s, 5p, 4d, 3f, 2g, 1h)/[6s, 5p, 4d, 3f, 2g, 1h], et de aVDZ ((5s, 2p)/[3s, 2p]) [98] à aV6Z (11s, 6p, 5d, 4f, 3g, 2h)/[7s, 6p, 5d, 4f, 3g, 2h] respectivement.

2.1 Résultats

Les potentiels de 4 à 8 a_0 avec un petit pas de 0,1 a_0 , de 8 à 20 a_0 avec un grand pas de 2 a_0 et des deux points à grande distance de 40 et de 1000 a_0 sont calculés avec les méthodes de ROHF et de RCCSD(T) en utilisant les deux séries de base VXZ et aVXZ, $X=D, T, Q, 5, 6$. Les énergies du point à 1000 a_0 se servent comme énergies de référence à distance infinie. Ces résultats ab initio sont comparés entre eux dans les figures suivantes. Nous avons utilisé la RHF pour Ar^+He avec la couche de valence ouverte. La molécule Ar^+He a une couche ouverte et a un électron célibataire dans la couche de valence qui s'appartient toujours à 3p de l'ion Ar^+ . ROHF donne pour cette molécule une asymptote correcte comme la montrent les résultats dans les figures (6.1).

La configuration de l'ion $\text{Ar}^+ 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$ donne l'état $^2\Sigma^+$. Celles $3p_x^1 3p_y^2 3p_z^2$ don-

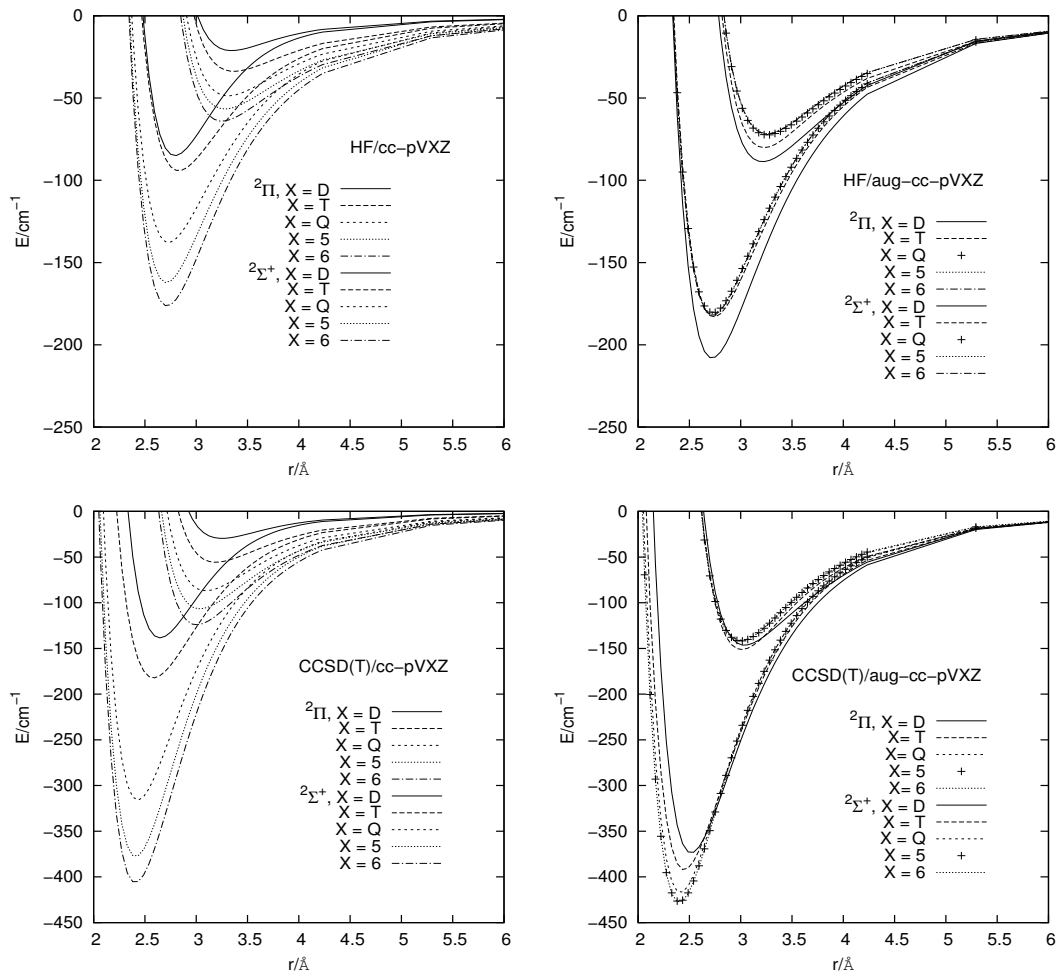


FIGURE 6.1 – Les comparaisons entre les potentiels d'interaction aux niveaux RHF (en haut) et RCCSD(T) (en bas) avec les bases VXZ (g.) et aVXZ (d.), $X = D, T, Q, 5, 6$.

nent l'état excité $^2\Pi$. Il y a moins de forces répulsives entre l'électron célibataire et l'atome He, le $^2\Sigma^+$ est l'état fondamental.

En comparant verticalement dans la figure (6.1) entre les méthodes RHF et RCCSD(T) avec les bases non augmentées (la partie à gauche), les énergies baissent

progressivement vers celles de CBS en augmentant la taille des bases. En passant de la RHF à la RCCSD(T), les énergies baissent beaucoup en ajoutant l'énergie de corrélation. Il faut noter que la méthode RHF prend en compte les énergies d'échange et l'interactions électrostatique classique comme l'interaction de charge/moment dipolaire induit dans le cas de Ar^+He . Mais l'effet de corrélation comme énergies de dispersion n'est pas pris en compte par la RHF. Cela est montré clairement par le fait que les énergies de RCCSD(T) donnent les profondeurs des puits potentiels environ deux fois plus importantes que celles de RHF pour tous les états dans toutes les calculs avec des tailles de base différentes.

En comparant horizontalement, les énergies baissent encore en passant des bases non-augmentées aux bases augmentées. Avec les bases augmentées aVXZ, la limite CBS pour les énergies de CCSD(T) est atteinte pour l'état $^2\Pi$ à $X = T$ et pour $^2\Sigma^+$ à $X = 5$, mais il n'y a pas encore de convergence pour les énergies de RCCSD(T) avec les bases non augmentées correspondantes. De plus, avec les bases augmentées $X = T$, les énergies de RHF et de RCCSD(T) sont presque toujours plus basses que celles correspondantes avec les bases non augmentées $X = 6$. Ceci montre qu'en ajoutant une fonction diffuse dans les bases, les calculs sont plus efficaces pour prendre en compte des énergies de corrélation. Avec les bases augmentées (la partie à droite), les énergies atteignent très vite la limite de base complète pour tous les états par toutes les deux méthodes. En bref, cela montre l'importance de la fonction diffuse pour une bonne représentation pour la molécule comme Ar^+He .

Les méthodes RHF et RCCSD(T) avec les bases augmentées $X = D$ et T donnent les énergies minimales pour $^2\Pi$ qui sont toujours plus basses que celles données par les méthodes correspondantes avec les bases non augmentées. Il faut noter que la méthode CCA n'est pas une approximation variationnelle, elle peut donner avec des mauvaises bases une valeur absolue de E_{corr} plus grande que celle trouvée par le "Full CI". Dans ce cas-là, l'analyse de BSSE (basis set superposition errors) par la correction de "Counterpoise" (CP) de Boys [107] est nécessaire.

Les comparaisons entre les énergies de RCCSD(T) et de RCCSD(T)+CP avec (a)VXZ, $X = 2 \cdots 6$ pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ sont montrées dans les tableaux (6.1) et (6.2). La correction de CP a un effet important sur les énergies de liaison quand elle est appliquée avec les bases plus petites. En plus les énergies de RCCSD(T)+CP ne convergent pas pour tous les états avec toutes les bases (a)VXZ. Mais les énergies de RCCSD(T) convergent plus vite, par exemple pour les deux états les différences énergétiques sont moins d'un cm^{-1} entre $X=5$ et 6 avec les bases aVXZ. Nous prenons les énergies ab initio de RCCSD(T) avec aVXZ, $X=Q \cdots 6$ pour les extrapolations à la limite CBS pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$.

Il faut noter que les BSSE pour l'état $^2\Pi$ sont systématiquement plus grandes que celles pour l'état $^2\Sigma^+$ avec les bases (a)VXZ, parce que l'état $^2\Pi$ a une orbitale 3p deux fois occupée de l'ion Ar^+ pointant sur l'atome He de telle façon que l'état $^2\Pi$ est plus susceptible d'être subi à la BSSE [75] que l'état $^2\Sigma^+$ qui a seulement une orbitale 3p une fois occupée pointant sur l'atome He. Dans le tableau (6.3), nos meilleurs résultats d'énergies d'interaction et les BSSE correspondantes par les méthodes HF et CCSD(T) avec la base aV6Z pour certaines distances (dans les parenthèses) sont comparés avec ceux correspondants donnés par Staemmler en 1990 [4] par les méthodes HF et CEPA (Coupled-Electron Pair Approximation) avec la base S96. La taille de la base S96 est comparable avec celle de aVTZ. La méthode CEPA

TABLE 6.1 – Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T) et RCCSD(T)+CP avec (a)VXZ, $X=2\cdots 6$ pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Ar^+He .

X	2	3	4	5	6
R_e	2,65	2,59	2,43	2,43	2,38
$E_{\text{CCSD(T)}}(\text{VXZ})$	138,47	182,15	316,09	376,89	405,27
$E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{CP}}(\text{VXZ})$	94,12	166,39	308,22	372,77	403,04
R_e	2,54	2,43	2,43	2,38	2,38
$E_{\text{CCSD(T)}}(\text{aVXZ})$	373,12	391,85	416,55	426,39	427,18
$E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{CP}}(\text{aVXZ})$	318,30	359,08	404,36	416,73	422,82

TABLE 6.2 – Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T) et RCCSD(T)+CP avec (a)VXZ, $X=2\cdots 6$ pour l'état $^2\Pi$ de la molécule Ar^+He .

X	2	3	4	5	6
R_e	3,23	3,18	3,12	3,02	3,02
$E_{\text{CCSD(T)}}(\text{VXZ})$	29,56	55,66	86,73	106,59	124,15
$E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{CP}}(\text{VXZ})$	13,72	49,59	83,54	104,77	123,42
R_e	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02
$E_{\text{CCSD(T)}}(\text{aVXZ})$	146,30	151,19	141,22	141,81	141,95
$E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{CP}}(\text{aVXZ})$	112,71	127,90	134,59	137,87	140,04

ne comprend pas la triple excitation, et n'est pas variationnelle comme la méthode RCCSD(T).

Nous avons utilisé l'extrapolation à la limite CBS. Ici nous jouons sur les différentes

TABLE 6.3 – Les comparaisons entre les énergies d'interaction sans et avec la correction CP, et entre les BSSE (E/cm^{-1}) des méthodes CEPA/S96 et RCCSD(T)/aV6Z pour certaines distances.

Etats	$X^2\Sigma^+$			$A^2\Pi$	
Distances (Å)	1,85	2,65	3,70	2,65	3,70
$\Delta E_{HF(HF)}^{CP\ a}$	2708.1 ^b (2669.2) ^c	-174.5(-178.0)	-72.0(-72.1)	161.5(160.1)	-55.8(-55.6)
BSSE	1.1(0.4)	0.4(0.2)	0.2(0.0)	0.2(0.2)	0.0(0.1)
$\Delta E_{CEPA(CCSD(T))}^{CP}$	1415.2(1110.0)	-335.4(-367.4)	-89.8(-92.2)	-7.7(-28.1)	-76.2(-77.8)
BSSE ^d	64.5(12.3)	14.5(2.8)	3.7(0.5)	19.1(3.9)	5.0(0.8)

a. Index en haut CP signifie l'énergie de "Counterpoise corrected interaction".

b. ref. [4]

c. nos travaux

d. Comprendre la BSSE de SCF correspondante.

combinaisons de bases de (a)VQ+5+6Z jusqu'à (a)VD+T+ $\cdots$ +6Z pour comparer les extrapolations résultantes. La figure (6.2) montre que les extrapolations avec les bases augmentées convergent plus vite que celles avec les bases non augmentées pour les deux états. Il est clair dans les discussions précédentes que les énergies

de RCCSD(T) avec les bases augmentées aVXZ, $X=Q, 5, 6$, introduisent moins de BSSE dans les extrapolations, et nous prenons les extrapolations résultantes de cette combinaison de base.

Les potentiels extrapolés pour les deux états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ sont fittés par le modèle

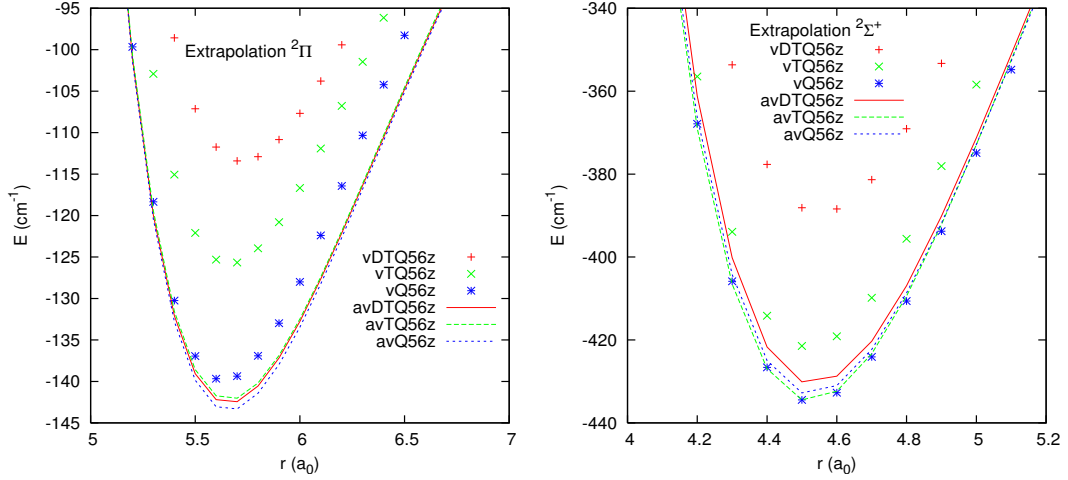


FIGURE 6.2 – L'extrapolation pour les états $^2\Pi$ à gauche et $^2\Sigma^+$ à droite de la molécule Ar^+He .

Tang Toennies étendu [48] mentioné avant. Il est difficile de trouver un fit mieux adapté pour toutes les régions des potentiels des deux états, les parties essentielles des potentiels pour le calcul de DMC sont la partie du puits autour de la distance d'équilibre et la partie asymptotique. Le compromis dans nos fits est tel que les fits pour les parties répulsives (les points potentiels aux très courtes distances sont négligés dans les deux fits) ont une pondération moins importante et que les points des parties attractives des potentiels ont une pondération plus importante. Les paramètres fittés sont donnés dans le tableau (6.4). La qualité des fits est très bonne avec les RMS inférieurs à 2 cm^{-1} avec seulement deux paramètres C_4 et C_6 pour la partie attractive pour l'état $^2\Sigma^+$. Les énergies sont donc principalement les énergies de charge/moment dipolaire induit et de dispersion de moment aléatoire/moment induit. Pour l'état $^2\Pi$, l'énergie qui vient du C_6 est trois fois moins grande que celle de $^2\Sigma^+$, mais les énergies de moment quadrupolaire/moment dipolaire induit entre l'orbital p de l'ion Ar^+ et l'atome He sont importantes comme le montré par l'importance de C_8 .

Dans le fit précédent, le C_6 semble trop petit pour l'état $^2\Pi$. Les matrices de cor-

TABLE 6.4 – Les paramètres fittés pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule HeAr^+ avec C_4 déduit depuis la polarisabilité expérimentale de l'atome d'hélium.

Coeff.	A/E_h	b/a_0^{-1}	c/a_0^{-2}	$C_4/a_0^4 E_h$	$C_6/a_0^6 E_h$	$C_8/a_0^8 E_h$	R.M.S./ E_h
$^2\Sigma^+$	15.5	1.77	0.059	0.705	17.8		0.7×10^{-5}
err.(1 σ)	0.9	0.03	0.004	0	0.2		
$^2\Pi$	16.5	1.394	0.090	0.705	6.1	15·10	0.1×10^{-5}
err.(1 σ)	0.1	0.005	0.001	0.	0.3	1·10	

relation des paramètres pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ du fit sont données dans les deux tableaux (6.5) et (6.6). Le coefficient C_4 est une constante dans le fit qui ne corrèle pas avec les autres et n'est pas figuré dans les tableaux.

Dans la figure (6.3) de gauche, les extrapolations (les courbes) et les fits corre-

TABLE 6.5 – La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Ar^+He .

	A	b	c	C_6
A	1			
b	0.998	1		
c	-0.989	-0.996	1	
C_6	0.866	0.893	-0.927	1

TABLE 6.6 – La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Pi$ de la molécule Ar^+He .

	A	b	c	C_6	C_8
A	1				
b	0.997	1			
c	-0.982	-0.994	1		
C_6	-0.837	-0.874	0.919	1	
C_8	0.875	0.908	-0.947	-0.996	1

spondants (les points) sont montrées pour les états $^2\Sigma^+$ en bas et $^2\Pi$ en haut. La figure à droite justifie les comportements asymptotiques des potentiels de RHF et de RCCSD(T) pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ contrôlés par le terme $-C_4/r^4$. Le coefficient C_4 est égal à $0.705 a_0^3$ comme constante dans le fit.

Les énergies HF et CCSD(T) avec les bases plus diffuses aVXZ, $X=2\cdots 6$ sont données dans les deux tableaux suivant pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$. Les potentiels extrapolés utilisant les bases aVXZ ($X = Q, 5, 6$) sont donnés dans la dernière colonne des deux tableaux pour les deux états. Une remarque est que les énergies de RHF dissocient correctement qui garantissent la bonne qualité des énergies de RCCSD(T).

3 Couplage SO

Le couplage SO entre les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ donne trois états $X_{1/2}$, $A_{1\frac{3}{2}}$ et $A_{2\frac{1}{2}}$ deux fois dégénérés. Ces états sont obtenus par les valeurs propres de la matrice DIM, ces valeurs propres ont les relations modifiées suivantes avec les états $^2\Sigma^+$ et

TABLE 6.7 – Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 529 E_h) sans BSSE et extrapolées en cm^{-1} pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule Ar^+He

$R(a_0)$	aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		aug-cc-pV6Z		E(extpl.) cm^{-1}
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
3.00	-0.0959886	-0.3706271	-0.0969559	-0.3789457	-0.0972111	-0.3830490	5974.6033
4.00	-0.1345398	-0.3997435	-0.1352657	-0.4074645	-0.1354955	-0.4114538	-216.0161
4.10	-0.1354335	-0.4001855	-0.1361560	-0.4078861	-0.1363860	-0.4118722	-305.8303
4.20	-0.1361263	-0.4004878	-0.1368464	-0.4081717	-0.1370767	-0.4121555	-366.3296
4.30	-0.1366579	-0.4006824	-0.1373765	-0.4083526	-0.1376071	-0.4123347	-404.2163
4.40	-0.1370608	-0.4007945	-0.1377784	-0.4084536	-0.1380093	-0.4124347	-424.9747
4.50	-0.1373615	-0.4008445	-0.1380785	-0.4084943	-0.1383097	-0.4124749	-432.7748
4.60	-0.1375813	-0.4008480	-0.1382980	-0.4084902	-0.1385295	-0.4124707	-431.0001
4.70	-0.1377376	-0.4008177	-0.1384541	-0.4084536	-0.1386858	-0.4124343	-422.2863
4.80	-0.1378444	-0.4007634	-0.1385608	-0.4083940	-0.1387927	-0.4123751	-408.6817
4.90	-0.1379130	-0.4006926	-0.1386290	-0.4083188	-0.1388611	-0.4123003	-391.8232
5.00	-0.1379522	-0.4006114	-0.1386679	-0.4082338	-0.1389002	-0.4122156	-372.8506
5.10	-0.1379693	-0.4005242	-0.1386844	-0.4081432	-0.1389169	-0.4121254	-352.7777
5.20	-0.1379698	-0.4004343	-0.1386842	-0.4080505	-0.1389169	-0.4120328	-332.2708
5.30	-0.1379581	-0.4003443	-0.1386719	-0.4079580	-0.1389047	-0.4119402	-311.7576
5.40	-0.1379378	-0.4002559	-0.1386508	-0.4078675	-0.1388837	-0.4118494	-291.7254
5.50	-0.1379114	-0.4001703	-0.1386237	-0.4077801	-0.1388567	-0.4117617	-272.3944
5.60	-0.1378811	-0.4000885	-0.1385927	-0.4076968	-0.1388257	-0.4116777	-253.8850
5.70	-0.1378484	-0.4000108	-0.1385595	-0.4076178	-0.1387923	-0.4115982	-236.3035
5.80	-0.1378144	-0.3999377	-0.1385251	-0.4075436	-0.1387577	-0.4115232	-219.7145
5.90	-0.1377802	-0.3998692	-0.1384905	-0.4074741	-0.1387228	-0.4114531	-204.1902
6.00	-0.1377463	-0.3998052	-0.1384563	-0.4074093	-0.1386883	-0.4113876	-189.6823
6.10	-0.1377132	-0.3997457	-0.1384229	-0.4073492	-0.1386547	-0.4113268	-176.2573
6.20	-0.1376812	-0.3996905	-0.1383908	-0.4072933	-0.1386222	-0.4112705	-163.7230
6.30	-0.1376506	-0.3996394	-0.1383600	-0.4072416	-0.1385911	-0.4112183	-152.1441
6.40	-0.1376215	-0.3995922	-0.1383307	-0.4071938	-0.1385615	-0.4111702	-141.4671
6.50	-0.1375939	-0.3995486	-0.1383029	-0.4071497	-0.1385335	-0.4111258	-131.6404
6.60	-0.1375679	-0.3995083	-0.1382767	-0.4071090	-0.1385071	-0.4110849	-122.5958
6.70	-0.1375434	-0.3994711	-0.1382521	-0.4070714	-0.1384823	-0.4110473	-114.2594
6.80	-0.1375204	-0.3994369	-0.1382290	-0.4070367	-0.1384591	-0.4110125	-106.5490
6.90	-0.1374989	-0.3994052	-0.1382073	-0.4070047	-0.1384373	-0.4109806	-99.5208
7.00	-0.1374788	-0.3993760	-0.1381871	-0.4069751	-0.1384169	-0.4109511	-92.9632
7.10	-0.1374599	-0.3993491	-0.1381682	-0.4069479	-0.1383979	-0.4109239	-86.9296
7.20	-0.1374423	-0.3993242	-0.1381505	-0.4069228	-0.1383801	-0.4108988	-81.3878
7.30	-0.1374258	-0.3993012	-0.1381340	-0.4068996	-0.1383636	-0.4108757	-76.2931
7.40	-0.1374104	-0.3992798	-0.1381186	-0.4068781	-0.1383481	-0.4108543	-71.5593
7.50	-0.1373960	-0.3992601	-0.1381042	-0.4068583	-0.1383336	-0.4108345	-67.1757
7.60	-0.1373826	-0.3992418	-0.1380907	-0.4068399	-0.1383201	-0.4108162	-63.1653
7.70	-0.1373700	-0.3992248	-0.1380782	-0.4068229	-0.1383075	-0.4107992	-59.3912
7.80	-0.1373582	-0.3992090	-0.1380665	-0.4068072	-0.1382958	-0.4107835	-55.9404
7.90	-0.1373472	-0.3991944	-0.1380555	-0.4067926	-0.1382848	-0.4107689	-52.7361
8.00	-0.1373368	-0.3991807	-0.1380452	-0.4067790	-0.1382745	-0.4107553	-49.7462
10.00	-0.1372215	-0.3990347	-0.1379315	-0.4066353	-0.1381607	-0.4106117	-18.2158
12.00	-0.1371824	-0.3989882	-0.1378929	-0.4065895	-0.1381222	-0.4105664	-8.3042
14.00	-0.1371665	-0.3989698	-0.1378770	-0.4065712	-0.1381063	-0.4105482	-4.3236
16.00	-0.1371589	-0.3989614	-0.1378694	-0.4065628	-0.1380987	-0.4105398	-2.4801
18.00	-0.1371549	-0.3989570	-0.1378655	-0.4065584	-0.1380948	-0.4105355	-1.5194
20.00	-0.1371527	-0.3989546	-0.1378632	-0.4065560	-0.1380926	-0.4105330	-1.0126
40.00	-0.1371488	-0.3989503	-0.1378592	-0.4065518	-0.1380885	-0.4105288	-0.0966
1000.00	-0.1371485	-0.3989501	-0.1378590	-0.4065515	-0.1380883	-0.4105285	0.0000

TABLE 6.8 – Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 529 E_h) sans BSSE et extrapolées en cm^{-1} pour l'état $^2\Pi$ de la molécule Ar^+He

$R(a_0)$	aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		aug-cc-pV6Z		E(extpl.) cm^{-1}
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
3.00	-0.0265724	-0.2979419	-0.0275790	-0.3062865	-0.0278553	-0.3103799	21922.7690
4.00	-0.1241009	-0.3886962	-0.1248229	-0.3964165	-0.1250554	-0.4004056	2207.5236
4.10	-0.1268359	-0.3911151	-0.1275540	-0.3988146	-0.1277860	-0.4028002	1684.1140
4.20	-0.1290454	-0.3930453	-0.1297607	-0.4007279	-0.1299924	-0.4047105	1266.6341
4.30	-0.1308253	-0.3945783	-0.1315386	-0.4022467	-0.1317701	-0.4062271	935.3231
4.40	-0.1322547	-0.3957892	-0.1329667	-0.4034460	-0.1331981	-0.4074250	673.7158
4.50	-0.1333990	-0.3967400	-0.1341103	-0.4043872	-0.1343415	-0.4083654	468.4926
4.60	-0.1343120	-0.3974814	-0.1350228	-0.4051206	-0.1352539	-0.4090987	308.5201
4.70	-0.1350377	-0.3980550	-0.1357482	-0.4056874	-0.1359791	-0.4096659	184.9040
4.80	-0.1356121	-0.3984945	-0.1363224	-0.4061213	-0.1365532	-0.4101003	90.2710
4.90	-0.1360647	-0.3988276	-0.1367748	-0.4064495	-0.1370055	-0.4104292	18.7004
5.00	-0.1364194	-0.3990763	-0.1371291	-0.4066942	-0.1373599	-0.4106744	-34.7008
5.10	-0.1366956	-0.3992588	-0.1374050	-0.4068732	-0.1376358	-0.4108538	-73.6809
5.20	-0.1369091	-0.3993893	-0.1376180	-0.4070008	-0.1378489	-0.4109815	-101.4501
5.30	-0.1370727	-0.3994794	-0.1377812	-0.4070886	-0.1380121	-0.4110691	-120.4496
5.40	-0.1371966	-0.3995383	-0.1379046	-0.4071457	-0.1381357	-0.4111257	-132.7759
5.50	-0.1372891	-0.3995733	-0.1379968	-0.4071793	-0.1382279	-0.4111586	-139.8634
5.60	-0.1373568	-0.3995902	-0.1380642	-0.4071951	-0.1382953	-0.4111736	-143.0601
5.70	-0.1374051	-0.3995935	-0.1381124	-0.4071976	-0.1383434	-0.4111753	-143.3149
5.80	-0.1374383	-0.3995869	-0.1381454	-0.4071903	-0.1383763	-0.4111671	-141.4268
5.90	-0.1374597	-0.3995732	-0.1381668	-0.4071760	-0.1383975	-0.4111519	-137.9538
6.00	-0.1374722	-0.3995544	-0.1381792	-0.4071567	-0.1384097	-0.4111319	-133.4603
6.10	-0.1374777	-0.3995323	-0.1381847	-0.4071340	-0.1384150	-0.4111087	-128.2355
6.20	-0.1374782	-0.3995081	-0.1381850	-0.4071093	-0.1384152	-0.4110835	-122.6461
6.30	-0.1374747	-0.3994828	-0.1381815	-0.4070834	-0.1384115	-0.4110574	-116.7878
6.40	-0.1374685	-0.3994570	-0.1381751	-0.4070571	-0.1384050	-0.4110310	-110.9389
6.50	-0.1374603	-0.3994314	-0.1381667	-0.4070309	-0.1383965	-0.4110048	-105.1220
6.60	-0.1374507	-0.3994062	-0.1381570	-0.4070052	-0.1383867	-0.4109792	-99.4326
6.70	-0.1374401	-0.3993817	-0.1381464	-0.4069802	-0.1383760	-0.4109545	-93.9247
6.80	-0.1374291	-0.3993582	-0.1381353	-0.4069562	-0.1383648	-0.4109307	-88.6314
6.90	-0.1374177	-0.3993356	-0.1381239	-0.4069333	-0.1383534	-0.4109080	-83.6125
7.00	-0.1374063	-0.3993141	-0.1381125	-0.4069116	-0.1383420	-0.4108865	-78.8699
7.10	-0.1373949	-0.3992938	-0.1381013	-0.4068910	-0.1383307	-0.4108662	-74.3176
7.20	-0.1373838	-0.3992745	-0.1380904	-0.4068717	-0.1383197	-0.4108470	-70.0435
7.30	-0.1373730	-0.3992563	-0.1380797	-0.4068535	-0.1383090	-0.4108289	-66.0540
7.40	-0.1373625	-0.3992392	-0.1380695	-0.4068364	-0.1382987	-0.4108120	-62.2678
7.50	-0.1373525	-0.3992231	-0.1380596	-0.4068203	-0.1382887	-0.4107961	-58.7370
7.60	-0.1373428	-0.3992080	-0.1380502	-0.4068053	-0.1382793	-0.4107812	-55.4269
7.70	-0.1373336	-0.3991939	-0.1380412	-0.4067913	-0.1382702	-0.4107672	-52.3062
7.80	-0.1373248	-0.3991806	-0.1380326	-0.4067782	-0.1382616	-0.4107541	-49.4210
7.90	-0.1373165	-0.3991682	-0.1380245	-0.4067659	-0.1382534	-0.4107419	-46.6965
8.00	-0.1373086	-0.3991566	-0.1380168	-0.4067545	-0.1382457	-0.4107305	-44.1844
10.00	-0.1372151	-0.3990292	-0.1379245	-0.4066291	-0.1381537	-0.4106054	-16.8492
12.00	-0.1371804	-0.3989863	-0.1378907	-0.4065875	-0.1381199	-0.4105642	-7.8174
14.00	-0.1371656	-0.3989690	-0.1378761	-0.4065704	-0.1381054	-0.4105474	-4.1481
16.00	-0.1371585	-0.3989610	-0.1378690	-0.4065624	-0.1380984	-0.4105394	-2.4172
18.00	-0.1371548	-0.3989568	-0.1378653	-0.4065583	-0.1380946	-0.4105353	-1.5053
20.00	-0.1371526	-0.3989545	-0.1378631	-0.4065559	-0.1380925	-0.4105329	-0.9906
40.00	-0.1371488	-0.3989503	-0.1378593	-0.4065518	-0.1380886	-0.4105288	-0.0787
1000.00	-0.1371485	-0.3989501	-0.1378590	-0.4065515	-0.1380883	-0.4105285	0.0000

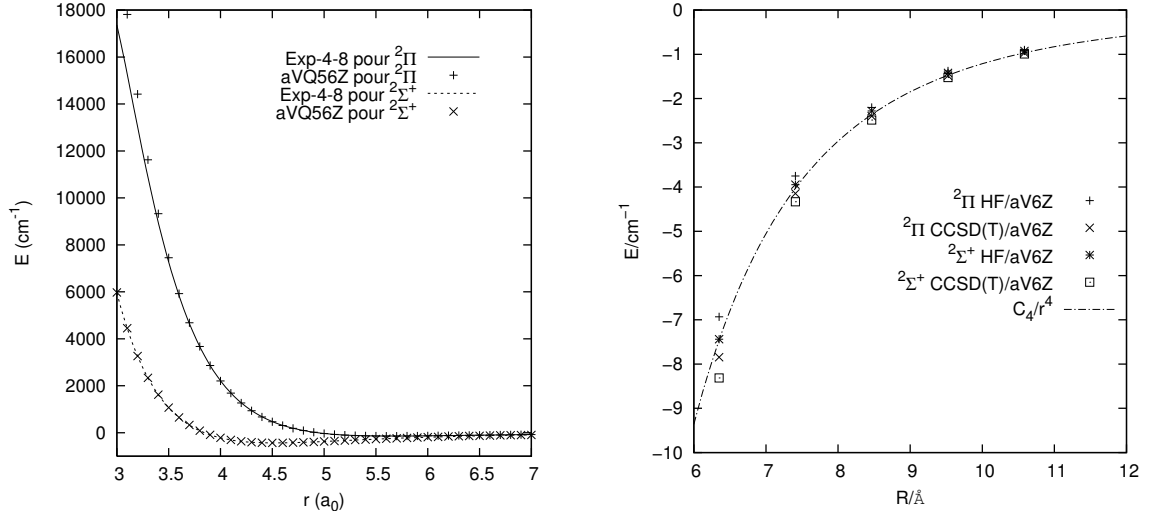


FIGURE 6.3 – Les points extrapolés avec les bases aVXZ, $X = Q, 5, 6$, et les courbes fittées pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ (gauche); Les points ab initio asymptotiques de RHF, RCCSD(T) +CP/av6z ont une dépendance de $-C_4/r^4$ pour les deux états de la molécule Ar^+He (droite).

$^2\Pi$ selon V. Staemmler en 1990 [4] avec le $A_{SO} = -\frac{1}{3}\Delta_1$,

$$\begin{aligned}
 E(X) &= \frac{1}{2}(E_\Sigma + E_\Pi) - \frac{1}{2}A_{SO} - \frac{1}{2}[9A_{SO}^2 + 2A_{SO}(E_\Sigma - E_\Pi) + (E_\Sigma - E_\Pi)^2]^{1/2}, \\
 E(A_1) &= E_\Pi + A_{SO}, \\
 E(A_2) &= \frac{1}{2}(E_\Sigma + E_\Pi) - \frac{1}{2}A_{SO} + \frac{1}{2}[9A_{SO}^2 + 2A_{SO}(E_\Sigma - E_\Pi) + (E_\Sigma - E_\Pi)^2]^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Les courbes potentielles de CEPA/S96 de V. Staemmler sont reconstruites selon ces équations et figurées dans la partie à gauche de la figure (6.4). Nos résultats selon ces équations en utilisant les énergies extrapolées de $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ sont aussi montrées dans la partie à droite de la figure (6.4). La courbe de l'état $X_{1/2}$ est repoussée vers le bas par rapport aux états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, le $X_{1/2}$ est mélangé presque isotropiquement par les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$. Pour mettre en évidence, les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ sont aussi décalés vers le bas avec un déplacement de A_{SO} dans la figure. La courbe de l'état $A_1 \frac{3}{2}$ a une même forme que celle de $^2\Pi$ mais est repoussée vers le bas avec un déplacement de A_{SO} . Les états $X_{1/2}$ et $A_1 \frac{3}{2}$ ont la même asymptote de $E_\Pi + A_{SO}$. L'état $A_2 \frac{1}{2}$ participe au SOC avec $X_{1/2}$, et est repoussé vers le haut, il a une asymptote $E_\Pi - 2A_{SO}$. La différence entre les asymptotes de $X_{1/2}$ et de $A_2 \frac{1}{2}$ est $-3A_{SO} = \Delta_1$. Selon ces résultats montrés dans la figure, nos potentiels sont plus profonds pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ qui donnent l'état fondamental $X_{1/2}$ légèrement plus profond avec la distance d'équilibre plus petite.

4 Constantes spectroscopiques

Nous trouvons trois et six niveaux vibrationnels liés pour les états $^2\Pi$ et $^2\Sigma^+$ respectivement dans nos calculs variationnels pour la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$ résumés

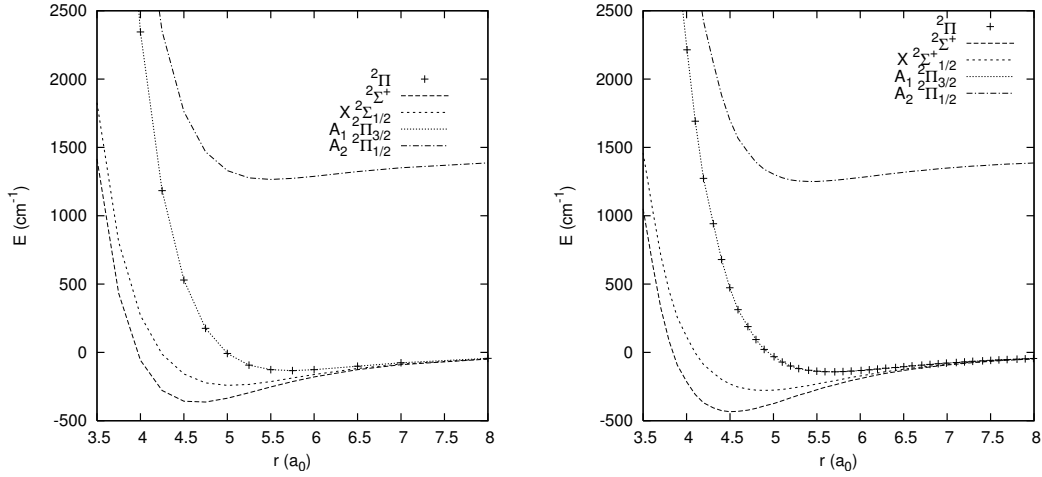


FIGURE 6.4 – Le calcul CEPA [4] (à gauche) et nos calculs selon l'équation (3.41) (à droite) sans et avec le couplage SO entre les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi_{1/2}$.

dans le tableau (6.9). Nos calculs convergent à $N = 150$ pour le nombre maximal de la fonction de Laguerre dans la base variationnelle. Nous obtenons les nouvelles énergies d'équilibre $E_e = -148,47$ et $-430,19 \text{ cm}^{-1}$ pour les états $^2\Pi$ et $^2\Sigma^+$ respectivement.

Les intervalles vibrationnels $\Delta G(v)$ et les constantes rotationnelles B_v pour les

TABLE 6.9 – Les énergies vibrationnelles $G(v)$, les intervalles vibrationnels et les constantes rotationnelles correspondants (en unité cm^{-1}) pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$

v	$^2\Pi$			$^2\Sigma^+$		
	$G(v)$	$\Delta G(v)$	B_v	$G(v)$	$\Delta G(v)$	B_v
0	-103.47	0.	0.4715	-348.03	0.	0.7599
1	-44.76	58.71	0.3836	-216.86	131.17	0.6638
2	-12.21	32.55	0.1362	-120.52	96.34	0.5479
3	-	-	-	-59.90	60.62	0.4270
4	-	-	-	-25.77	34.13	0.3099
5	-	-	-	-7.20	18.57	0.1593

trois états après le SOC sont donnés dans les tableaux (6.10) et (6.11). Avec $N = 200$ fonctions de Laguerre dans la base, le calcul pour l'état $X_{1/2}$ converge au troisième décimal pour $G(v)$ et B_v . Pour l'état $A_1 \frac{3}{2}$ le calcul converge au quatrième décimal avec $N=200$. Pour l'état $A_2 \frac{1}{2}$ le calcul converge au quatrième décimal de $G(v)$ et B_v avec $N=200$. Nos résultats dans les tableaux (6.10) et (6.11) sont comparés avec les résultats expérimentaux de Dabrowski et al. [108] et les résultats théoriques de Staemmler [4]. Par rapport aux données disponibles de l'expérience, les intervalles vibrationnels de Staemmler sont 5-10% plus petits qui correspondent aux potentiels moins profonds, et leurs constantes rotationnelles calculées sont 3-5% plus petites qui correspondent à leurs distances d'équilibre plus grandes [4]. Avec les tailles plus grandes et les fonctions plus diffuses dans les bases pour Ar^+-He , nos résultats approchent systématiquement les observations expérimentales. Nos puits potentiels

sont 5-8% plus profonds et nos distances d'équilibre 0,3-3% plus courtes que les valeurs correspondantes de Staemmler, nos intervalles vibrationnels sont différents de 0,01-2% et nos constantes rotationnelles sont différentes de 0,2-2% par rapport aux données expérimentales de Dabrowski et al. [108] sauf pour notre B_2 (0,4499) qui est différente de 15% par rapport à 0,39 de Dabrowski et al. [108]. Dabrowski et al. n'ont donné que deux chiffres significatives pour la B_2 qui est peut être une indication de l'incertitude [4] dont la situation est clarifiée par la $B_2 = 0,4300$ de Carrington et al. [12] qui est seulement 4% de différence relative par rapport à notre résultat. Dabrowski et al. [108] ont observé seulement trois et deux niveaux de vibration pour les états X et A_2 , Carrington et al. [12] ont obtenu sept niveaux vibrationnels pour l'état X et six niveaux vibrationnels pour l'état A_2 . Nos calculs montrent qu'il y a six niveaux vibrations pour l'état X et cinqu niveaux pour l'état A_2 . Dans l'expérience, l'émission $B \rightarrow A_1$ n'est pas observée, nos calculs prédisent les constantes moléculaires pour l'état A_1 avec les valeurs de ΔG à 55,76, 29,03 et 12,65 cm^{-1} et les valeurs de B_v à 0,47, 0,36, 0,25 et 0,15 cm^{-1} . Les résultats de Viehland et al. [43] pour $\Delta G(v)$ et B_v donne les différences par rapport aux résultats expérimentaux plus grandes que nos résultats.

Les constantes de la géométrie d'équilibre R_e , D_e , D_0 et B_e dans la littérature sont

TABLE 6.10 – Les niveaux vibrationnels $\Delta G(v)$ (cm^{-1}) pour les états avec le SOC de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$.

ref.	méthode	année	v= 0	1	2	3	4	5
$X_{1/2}$								
DHY ^a	expérience	1981	0	92.9	66.2			
MAL1 ^b	expérience	1995	0	93.16	64.12			
VGW ^c	RCCSD(T)	2009	0	90.9	62.3			
CEPA ^d	CEPA-SD	1990	0	83.9	55.2	30.7	14.1	
Nos résultats ^e	RCCSD(T)	2012	0	92.44	64.81	38.50	17.84	7.58
$A_1^2\Pi_{3/2}$								
VGW	RCCSD(T)	2009	0	55.6	29.3			
CEPA	CEPA-SD	1990	0	50	2.9	26.9	11.9	
Nos résultats	RCCSD(T)	2012	0	55.76	29.03	12.65		
$A_2^2\Pi_{1/2}$								
DHY	expérience	1981	0	69.2				
MAL1	expérience	1995	0	68.93				
VGW	RCCSD(T)	2009	0	68.0	38.2			
CEPA	CEPA-SD	1990	0	64.0	35.1	15.7		
Nos résultats	RCCSD(T)	2012	0	69.15	38.76	17.66	7.10	

^a. Expérience de Dabrowski et al. [108]

^b. Expérience+fit de Carrington et al. [12]

^c. RCCSD(T)/d-aV5Z+ CP+ DIM de Viehland, Gray et Wright [43]

^d. CEPA-SD/S96+CP+DIM de Staemmler [4]

^e. Nos potentiels extrapolés de RCCSD(T)/aVXZ, X= Q, 5, 6.+ DIM

résumées dans le tableau (6.12) pour les états sans SOC, et dans le tableau (6.13) pour les états avec SOC. Avec les valeurs de D_0 , les niveaux vibrationnels sont reproductibles en utilisant les intervalles vibrationnels correspondants pour les états avec SOC. Les constantes B_e et R_e sont déduites selon les équations (3.62) et (3.63).

TABLE 6.11 – Les constantes rotationnelles B_v (cm^{-1}) pour les états avec SOC de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$

ref	méthode	année	$v=0$	1	2	3	4	5
$X^2\Sigma^+$								
DHY ^a	expérience	1981	0.6592	0.5511	0.39			
MAL1 ^b	expérience	1995	0.6505	0.5452	0.4300			
VGW ^c	RCCSD(T)	2009	0.643					
Staem. ^d	CEPA-SD	1990	0.614	0.518	0.404	0.282	0.182	
Nos r. ^e	RCCSD(T)	2012	0.6501	0.5590	0.4499	0.3239	0.2007	0.1288
$A_1^2\Pi_{3/2}$								
VGW	RCCSD(T)	2009	0.468					
Staem.	CEPA-SD	1990	0.460	0.355	0.241	0.168		
Nos r.	RCCSD(T)	2012	0.4694	0.3650	0.2543	0.1514		
$A_2^2\Pi_{1/2}$								
DHY	expérience	1981	0.5146	0.4205				
MAL1	expérience	1995	0.5160	0.4109				
VGW	RCCSD(T)	2009	0.512					
Staem.	CEPA-SD	1990	0.501	0.397	0.282	0.182		
Nos r.	RCCSD(T)	2012	0.5139	0.4121	0.2976	0.1870	0.1188	

a. Expérience de Dabrowski et al. [108]

b. Expérience+fit de Carrington et al. [12]

c. RCCSD(T)/d-aV5Z+CP+SO de Viehland, Gray et Wright [43]

d. CEPA-SD/S96+CP+SO de Staemmler [4]

e. Nos résultats extrapolés de RCCSD(T)/aVXZ, X= Q, 5, 6. + SO

Nous avons utilisés les premiers niveaux de B_v pour évaluer les R_e et B_e . Pour les états sans SOC, Liao et al. [109] en 1987 ont utilisé les fonctions de base diffuses d'un ensemble d'orbital p pour He et d'un ensemble d'orbital d pour Ar^+ pour décrire les effets de polarisation et de corrélation. Les bases utilisées par Olson et al. [110] en 1978 dans leurs calculs de CI ont 2 ensembles de d orbitales diffuses sur Ar^+ et 1 ensemble d'orbitale d diffuse sur He. Staemmler [4] en 1990 a ajouté 3 ensembles de d et 2 ensembles de f orbitaux diffus sur Ar^+ , et 1, 4, 2 ensembles de s, p et d orbitaux diffus sur He. Nos fonctions diffuses dans la base la plus grande aV6Z pour Ar^+ et He sont (1s,1p,1d,1f,1g,1h,1i) et (1s,1p,1d,1f,1g,1h) respectivement. Les énergies D_e de Liao et al. sont plus grandes que les nôtres, leurs BSSE doivent être importantes ayant les tailles de base beaucoup plus petites que les nôtres. Les bases de Olson et al. sont plus grandes que celles de Liao mais plus petites que les nôtres, leurs résultats diminuent partiellement les BSSE pour ces deux états en comparant avec les résultats de Liao et al.. Les résultats de Staemmler de CEPA-SD/S96 avec la correction de CP sont comparables avec nos résultats du niveau RCCSD(T)/aVTZ, leurs résultats avec la correction de CP ne sont pas convergés en comparant avec leurs résultats ayant la base moins grande de CEPA-SD/S77 [4].

Pour les états avec SOC, les géométries d'équilibre, D_0 et B_e de nos résultats et de ceux dans la littérature sont comparées dans le tableau 6.13. Dans l'expérience de Dabrowski et al. [108] en 1981, les transitions de $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ et de $B^2\Sigma^+ \rightarrow A_2^2\Pi_{1/2}$ sont observées et les géométries d'équilibre pour les états $X^2\Sigma_{1/2}^+$ et $A_2^2\Pi_{1/2}$ sont obtenues et données dans le tableau (6.13). Brunetti et al. en 1986 [111] ont utilisé les relations entre $^2\Pi$ et $^2\Sigma^+$ et $X_{1/2}$, $A_{1\frac{3}{2}}$ et $A_{2\frac{1}{2}}$ dans l'équation (3.41) pour

TABLE 6.12 – Les comparaisons entre certaines constantes spectroscopiques pour les états sans SOC (nos résultats pour R_e et B_e sont déduits depuis les valeurs de B_v) de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$.

ref.	méthode	année	$R_e/\text{\AA}$	D_e/cm^{-1}	D_0/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}
$^2\Sigma^+$						
Nos travaux ^a	RCCSD(T)	2012	2.41	430.19	348.03	0.7959
Viehland et al. [43]	RCCSD(T) ^b	2009	2.41	420	341	-
Murrell et al. [41]	MRCI+Q ^c	2000	2.42	403	-	-
Staemmler [4]	CEPA-SD	1990	2.46	367	-	-
Liao et al. [109]	CI	1987	2.47	464	-	-
Gemein et al. [40]	MRD-CI	1990	2.47	274	-	-
Olson et al. [110]	CI	1978	2.49	443	-	-
$^2\Pi$						
Nos travaux	RCCSD(T)	2012	3.19	148.47	103.47	0.4556
Viehland et al. [43]	RCCSD(T)	2009	3.00	142	102	-
Murrell et al. [41]	MRCI+Q	2000	3.02	137	-	-
Staemmler [4]	CEPA-SD	1990	3.03	133	-	-
Liao et al. [109]	CI	1987	2.89	323	-	-
Gemein et al. [40]	MRD-CI	1990	3.12	112	-	-
Olson et al. [110]	CI	1978	2.99	211	-	-

^a. selon nos potentiels extrapolés.

^b. RCCSD(T)/d-aV5Z

^c. MRCI+Q/aVQZ

obtenir les R_e et D_e de l'état $A_1^2\Pi_{3/2}$. Hausamann et al. en 1985 [112] ont calculé les R_e et D_e pour les états après le SOC en prenant les résultats de Olson et al. [110] pour les états de $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ sans le SOC. Carrington et al. en 1995 ont fitté leurs mesures spectroscopiques par leur potentiel MAL1 [12]. Nos distances d'équilibre R_e et la profondeur du puits D_e approchent mieux les résultats expérimentaux de Dabrowski et de Carrington que les autres calculs théoriques précédents. Nos D_e sont différentes de 20 cm^{-1} au maximum par rapport aux observations expérimentales de Dabrowski [108], et de 7 cm^{-1} au maximum par rapport aux mesures expérimentales de Carrington et al. [12] pour les trois états de SOC. Viehland et al [43] ont utilisé une base deux fois augmentée d-aug-cc-pV5Z et obtenus les D_e un peu moins importantes de 10 cm^{-1} au maximum et les R_e différentes de $0,2 \text{ \AA}$ au maximum par rapport aux nos résultats pour les états sans et avec le SOC.

Certaines autres constantes rotationnelles des géométries d'équilibre α_e , β_e , γ_e , B_e et R_e sont collectées dans le tableau (6.14), pour les états plus bas sans SOC $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ et avec SOC $X_{1/2}$, $A_1 \frac{3}{2}$ et $A_2 \frac{1}{2}$ de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$. Elles sont déduites depuis les quatre premiers constantes rotationnelles B_v dans les tableaux (6.11) et (6.9). Il n'y a pas la valeur pour γ_e pour l'état $^2\Pi$ comme il n'y a que trois niveaux vibrationnels pour l'état $^2\Pi$. Staemmler n'a pas donné les valeurs pour la constante β_e pour les états avec SOC dans son article [4]. Il n'y a pas de valeurs comparées avec les nôtres pour les constantes des états sans SOC.

TABLE 6.13 – Les comparaisons entre les géométries d'équilibre et entre certaines constantes spectroscopiques pour les états avec SOC de $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$ (nos résultats pour R_e et B_e sont déduits depuis les valeurs de B_v correspondantes) de la molécule $\text{Ar}^+ \text{He}$.

ref.	méthode	année	$R_e/\text{\AA}$	D_e	D_0	B_e
$X_{1/2}$						
Nos travaux ^a	RCCSD(T)	2012	2.59	278.13	221.75	0.6886
Viehland et al. [43]	RCCSD(T) ^b	2009	2.60	271	215	-
Murrell et al. [41]	MRCI+Q ^c	2000	2.62	258	-	-
Staemmler [4]	CEPA-SD/S96	1990	2.66	262	207	0.655
Gemein et al. [40]	MRD-CI	1990	2.77	177	-	-
Hausamann et al. [112]	DIM+Olson [110]	1985	2.73	327	-	-
Carrington et al. [12]	expérience	1995	2.58	282	-	-
Dabrowski et al. [108]	expérience	1981	2.59	262	-	-
$A_1 \frac{3}{2}$						
Nos travaux	RCCSD(T)/aVXZ	2012	3.00	142.09	101.17	0.5148
Viehland et al. [43]	RCCSD(T)	2009	3.00	142	102	-
Staemmler [4]	CEPA-SD/S96	1990	3.03	133	94	0.509
Brunetti et al. [111]	DIM de Dabrowski [108]	1986	3.02	122	-	-
Gemein et al. [40]	MRD-CI	1990	3.10	105	-	-
Hausamann et al. [112]	DIM+Olson [110]	1985	2.99	211	-	-
Carrington et al. [12]	Equation (3.41)	1995	2.98	143	-	-
$A_1 \frac{1}{2}$						
Nos travaux	RCCSD(T)/aVXZ	2012	2.89	181.44	133.39	0.5549
Viehland et al. [43]	RCCSD(T)	2009	2.88	178	132	-
Murrell et al. [41]	MRCI+Q	2000	2.89	169	-	-
Staemmler [4]	CEPA-SD/S96	1990	2.91	166	121	0.549
Gemein et al. [40]	MRD-CI	1990	3.00	137	-	-
Hausamann et al. [112]	DIM+Olson [110]	1985	2.94	242	-	-
Carrington et al. [12]	expérience	1995	2.86	182	-	-
Dabrowski et al. [108]	expérience	1981	2.88	159	-	-

a. selon nos potentiels extrapolés de RCCSD(T)/aVXZ, X= Q, 5, 6.

b. RCCSD(T)/d-aV5Z

c. MRCI+Q/aVQZ

TABLE 6.14 – Les constantes de géométrie d'équilibre (cm^{-1}) pour les états sans SOC $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, et avec SOC $X_{1/2}$, $A_1 \frac{3}{2}$ et $A_2 \frac{1}{2}$ de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$ (nos résultats sont déduits depuis les valeurs de B_v).

ref	méthode	année	α_e	β_e	γ_e	B_e	$R_e/\text{\AA}$
$^2\Sigma^+$							
Nos r. ^a	RCCSD(T)	2012	0.06212	-0.021	-0.002467	0.7959	2.41
$^2\Pi$							
Nos r.	RCCSD(T)	2012	-0.0716	-0.07975	-	0.4556	3.19
$X_{1/2}$							
Staem. ^b	CEPA-SD	1990	0.078	-	-0.009	0.655	2.66
Nos r.	RCCSD(T)	2012	0.07205	-0.009825	-0.0001833	0.6886	2.59
$A_1 \frac{3}{2}$							
Staem.	CEPA-SD	1990	0.096	-	-0.005	0.509	3.03
Nos r.	RCCSD(T)	2012	0.08460	-0.01372	-0.00235	0.5148	3.00
$A_2 \frac{1}{2}$							
Staem.	CEPA-SD	1990	0.093	-	-0.005	0.549	2.91
Nos r.	RCCSD(T)	2012	0.07319	-0.0188	-0.002767	0.5549	2.89

a. Nos résultats extrapolés de RCCSD(T)/aVXZ, X= Q, 5, 6. + SO

b. CEPA-SD/S96+CP+SO de Staemmler [4]

5 DMC

Dans nos calculs DMC, la matrice de DIM est diagonalisée et donne trois groupes de valeur propre deux fois dégénérés. La valeur propre la plus basse donne l'énergie fondamentale de l'agrégat. La fonction d'essai Ψ_T pour Ar^+He_n est de même type que celle pour Mg^+He_n . Pour Ar^+He_n , la fonction de paire du type $\phi(r_{\text{Ar}^+\text{He}_n})$ a le paramètre $a_1 = 2800$ et la fonction $\chi(r_{\text{Ar}^+,com})$ a les paramètres $a_3 = 0,5$ et $a_4 = 0,5$. La fonction de paire du type $\phi(r_{\text{He}_m\text{He}_q})$ a le $a_1 = 1500$ et la fonction $\chi(r_{\text{He}_n,com})$ a les $a_3 = 0,5$ et $a_4 = 7,5$.

Pour les agrégats avec la taille $n=1-5$, les calculs DMC ont les valeurs pour le nombre de marcheurs à 4000, le pas du temps imaginaire à 50 u.a., le nombre de blocs à 500 et la longueur de blocs à 400. Pour les agrégats avec $n=6-25$, le calcul DMC a les valeurs pour le nombre de marcheurs de 8000 à 16000, le pas du temps imaginaire Δt à 50 u.a., le nombre de blocs à 950 et la longueur des blocs L_{Blocs} à 800. Le résumé de calculs DMC avec le couplage SO est donné dans le tableau (6.15) avec la longueur de corrélation L_{corr} dans la dernière colonne.

Les différences des énergies sont beaucoup plus grandes que les différences des incertitudes avec l'intervalle de confiance 1δ qui signifie la vraie énergie tombée dans l'intervalle $E \pm \delta$ avec une probabilité de 68%. La bonne précision des résultats DMC jusqu'à $N = 25$ montre d'une part la bonne qualité des paramètres choisis pour les fonction d'essai, d'autre part l'énergie gagnée assez grande en ajoutant un atome d'hélium à cause de l'interaction importante de charge/moment dipolaire induit entre Ar^+-He .

Les calculs DMC pour les énergies E_0 sans et avec la prise en compte du couplage SO de l'ion Ar^+ pour Ar^+He_n avec $n = 1 - 25$ sont visualisé dans la figure (6.5). Les énergies de $n = 1- 5$ ne sont pas extrapolées et de $n = 6- 25$ sont extrapolées en utilisant les énergies avec les deux plus grands nombres de marcheur pour chaque taille n .

Dans la figure (6.5) de gauche, la courbe en bas montre les énergies de cohésion sans le SOC et la courbe en haut montre les énergies de cohésion avec le couplage SO. Elles ont toutes une discontinuité pour la courbure autour de $n=12$ mais ont les directions de changement différentes au point $n = 12$. Avec le SOC, les énergies de cohésion pour $n=1$ et 2 sont réduites par rapport aux énergies de cohésion pour les n suivants. Sans le SOC, les énergies de cohésion montrent une forte différence pour $n=1, 2$ par rapport aux énergies suivantes, cela est une conséquence de l'anisotropie spatiale. Dans la figure 6.5 de droite, il est aussi clair que le couplage SO affaiblit l'interaction non isotrope de façon que les énergies incrémentales entre $n=2$ et 3 sont fortement réduites : dans le cas sans le couplage SO, les deux premiers atomes d'hélium approchent l'ion d'argon selon les deux côtés de l'état $^2\Sigma^+$ qui donnent les interactions attractives plus fortes que celles avec les autres atomes d'hélium qui approchent l'ion d'argon selon les directions entre les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$; mais dans le cas avec le couplage SO, les différences des énergies d'interaction entre $n = 1 - 3$ sont beaucoup moins prononcées à cause du mélange important entre les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ qui ont les profondeurs de puits (vers de 100 à 400 cm^{-1}) très petites comparées avec la constante de SOC (vers 1500 cm^{-1}). Il faut noter que l'effet de couplage SO est responsable d'apparition d'un changement abrupt de l'énergie incrémentale à $N = 12$ juste avant d'arriver au 2ème plateau définissant la 2ème couche dans la figure de droite, ce nombre magique a été observé par les expérimentateurs Kojima

TABLE 6.15 – Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats Ar^+He_n

N_{He}	$\Delta t/\text{u.a.}$	Marcheurs	L_{Blocs}	Blocs	E/cm^{-1}	1σ	L_{corr}
1	50	4000	400	500	-222.20	0.02	1.2
2	50	4000	400	500	-447.36	0.04	1.1
3	50	4000	400	500	-577.43	0.06	1.1
4	50	4000	400	500	-711.13	0.08	1.3
5	50	4000	400	500	-838.8	0.1	1.3
6	50	16000	400	500	-962.42	0.06	1.2
6	50	8000	400	500	-962.15	0.08	1.3
7	50	16000	400	500	-1084.14	0.08	1.2
7	50	8000	400	500	-1083.9	0.1	1.2
8	50	16000	400	500	-1201.9	0.1	1.2
8	50	8000	400	500	-1201.6	0.2	1.2
9	50	16000	400	500	-1310.9	0.2	1.2
9	50	8000	400	500	-1310.2	0.2	1.2
10	50	16000	400	500	-1405.4	0.2	1.2
10	50	8000	400	500	-1404.4	0.3	1.2
11	50	16000	800	500	-1478.0	0.2	1.1
11	50	8000	800	500	-1475.2	0.3	1.1
12	50	16000	800	500	-1565.2	0.3	1.1
12	50	8000	800	500	-1559.9	0.4	1.1
13	50	16000	800	500	-1581.2	0.3	1.1
13	50	8000	800	500	-1576.1	0.4	1.1
14	50	16000	800	500	-1598.0	0.3	1.1
14	50	8000	800	500	-1592.6	0.4	1.1
15	50	16000	800	500	-1613.7	0.3	1.1
15	50	8000	800	500	-1607.8	0.4	1.1
16	50	16000	800	500	-1629.9	0.3	1.2
16	50	8000	800	500	-1624.1	0.4	1.1
17	50	16000	800	500	-1647.3	0.3	1.1
17	50	8000	800	500	-1640.7	0.4	1.2
18	50	16000	800	500	-1662.4	0.4	1.3
18	50	8000	800	500	-1656.8	0.4	1.2
19	50	16000	800	500	-1678.6	0.3	1.2
19	50	8000	800	500	-1672.0	0.4	1.2
20	50	16000	800	500	-1694.5	0.3	1.3
20	50	8000	800	500	-1688.6	0.4	1.2
21	50	16000	800	500	-1710.1	0.4	1.3
21	50	8000	800	500	-1704.7	0.4	1.2
22	50	16000	800	500	-1727.8	0.4	1.3
22	50	8000	800	500	-1720.6	0.4	1.2
23	50	16000	800	500	-1743.7	0.4	1.4
23	50	8000	800	500	-1735.3	0.5	1.4
24	50	16000	800	500	-1758.8	0.4	1.4
24	50	8000	800	500	-1752.4	0.4	1.2
25	50	16000	800	500	-1775.4	0.4	1.5
25	50	8000	800	500	-1767.5	0.5	1.3

et al. en 1992 [113] et C. A. Brindle et al. en 2005 [114] (voir aussi la figure (6.6) de droite [113]), et a aussi été trouvé par les calculs théoriques ab initio de J. N. Murrell et al. en 2000 [41]. Ce nombre magique signifie aussi que la première couche est fermée à 12 atomes hélium.

Les figures (6.6) et (6.7) pour les distributions des densités radiales en 1D et 2D

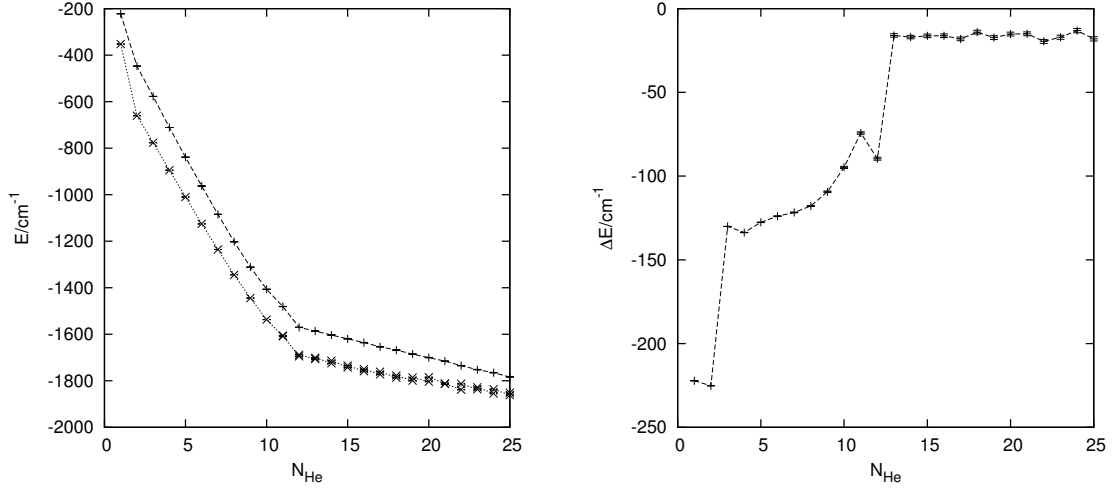


FIGURE 6.5 – Les énergies DMC (g.) sans SO (points) et avec SO (courbe); Les énergies incrémentales (d.) sans SO (points) et avec SO (courbe) pour les agrégats Ar^+He_n .

de Ar^+He_n ($n=1, \dots, 25$) montrent aussi une apparition de la deuxième couche vers $Z = -4.5 \text{ \AA}$ au delà de $n = 12$, ceci supporte aussi le nombre magique à 12. Dans l'expérience de Kojima et al. [113], les espèces chargées $\text{Ar}^+@\text{He}_n$ sont triées dans un champ électrique selon leurs différentes vitesses. La figure (6.6) à droite montre les intensités relatives observées pour des espèces sous trois différentes tensions des champs uniformes pour les différentes tailles de Ar^+He_n . L'augmentation de l'intensité pour $\text{Ar}^+\text{He}_{12}$ dans le champ $E = 1,2 \text{ V/cm}$ montre sa stabilité particulière.

Les densités radiales dans la figure (6.6) de gauche montrent que la région de la première couche des agrégats Ar^+He_n est plus contractée vers la position du centre de masse que celle des Mg^+He_n , cette différence vient intrinsèquement de leurs interaction biatomique individuelle D^+He dont les courbes du potentiel montre que la distance d'équilibre est vers $2.4 \text{ \AA}$ pour Ar^+He plus petite que $3.3 \text{ \AA}$ pour Mg^+He . Les densités radiales entre deux couches sont quasiment nulles et beaucoup moins prononcées que celles pour Mg^+He_n . Les densités nulles dans la région de transition entre les deux premières couches de Ar^+He_n montrent que la 1ère couche est assez rigide avec les solvants d'hélium fortement localisés autour du dopant Ar^+ . Les distributions radiales en 2D dans la figure 6.7 montrent les mêmes informations que les densités radiales en 1D dans nos calculs de DMC avec une apparition de distribution non nulle dans la deuxième couche depuis $n=13$.

Les énergies DMC extrapolées et incrémentales avec la prise en compte du couplage SO sont données dans le tableau suivant. Les erreurs de 1σ sont indiquées entre la parenthèse. L'énergie du moment cinétique électronique moléculaire (la contribution de $\Omega = \frac{1}{2}$) est $0,32 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état $X_{1/2}$. Sans cette contribution notre calcul vari-

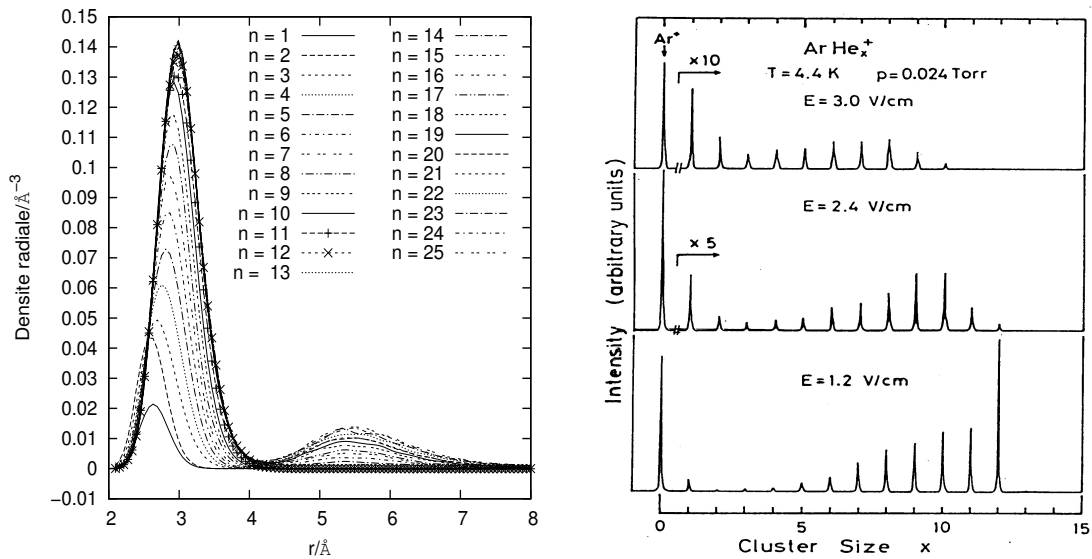


FIGURE 6.6 – Les densités radiales DMC (g.) et l’observation expérimentale [113] (d.) pour les agrégats Ar^+He_n .

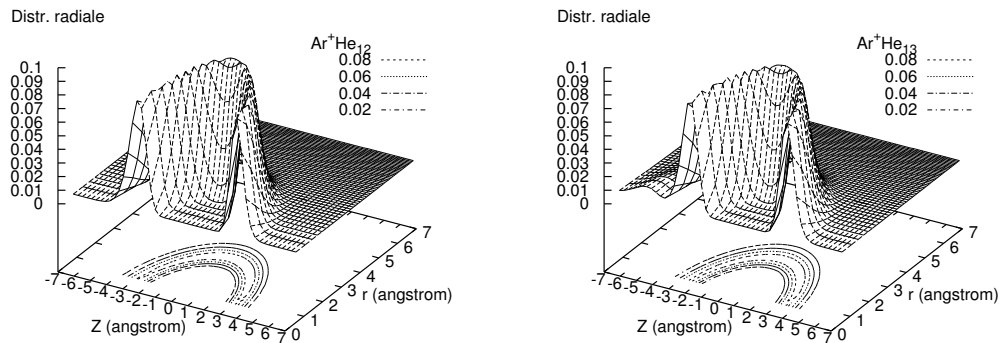


FIGURE 6.7 – Les distributions radiales pour la molécule $\text{Ar}^+\text{He}_{12}$ à gauche et pour la molécule $\text{Ar}^+\text{He}_{13}$ à droite.

ationnel donne $-222,07 \text{ cm}^{-1}$ pour l’énergie E_e de la molécule $^4\text{He}^{40}\text{Ar}^+$ comparée avec l’énergie DMC correspondante $-221,9 \text{ cm}^{-1}$ qui montre la cohérence interne de nos calculs.

6 Conclusion

Les agrégats A^+He_n ($\text{A} = \text{Mg}$, et Ar , $n = 1 - 25$) sont étudiés en calculant leurs énergies par la méthode DMC et en comparant les résultats avec ceux disponibles expérimentalement. La description du potentiel d’interaction du complexe Ar^+He

TABLE 6.16 – Les énergies DMC extrapolées et incrémentales (cm^{-1}) pour les agrégats Ar^+He_n , $n=1, \dots, 25$.

N_{He}	$E_0(\text{Extrap})$	$E_{\text{inc.}}$	N_{He}	$E_0(\text{Extrap})$	$E_{\text{inc.}}$
1	-222.20(2)	-222.20(2)	14	-1603.4(8)	-17(1)
2	-447.36(4)	-225.16(5)	15	-1619.6(8)	-16(1)
3	-577.43(6)	-130.07(7)	16	-1635.8(8)	-16(1)
4	-711.13(8)	-133.7(1)	17	-1653.8(8)	-18(1)
5	-838.8(1)	-127.6(1)	18	-1667.9(8)	-14(1)
6	-962.7(1)	-123.9(2)	19	-1685.2(8)	-17(1)
7	-1084.4(2)	-121.7(2)	20	-1700.5(8)	-15(1)
8	-1202.3(2)	-117.9(3)	21	-1715.5(8)	-15(1)
9	-1311.6(4)	-109.4(4)	22	-1735.0(9)	-20(1)
10	-1406.5(5)	-94.8(7)	23	-1752.1(9)	-17(1)
11	-1480.7(5)	-74.3(7)	24	-1765.3(9)	-13(1)
12	-1570.4(7)	-89.6(9)	25	-1783.3(9)	-18(1)
13	-1586.4(7)	-16(1)			

avec une bonne qualité est vitale pour le calcul DMC. Les potentiels des états de $^2\Sigma^+$ et de $^2\Pi$ de Ar^+He sont calculés dans ce travail par la méthode ab initio en extrapolant les meilleurs résultats de RCCSD(T) avec les bases aug-cc-pVXZ ($X = \text{Q}, 5, 6$) à la limite de base complète. Les potentiels sont ensuite fittés par le modèle analytique Tang Toennies étendu. En ajoutant les interactions entre les moments dipolaires induits d'hélium et les dispersions entre les particules présentes, les interactions totales dans l'agrégat Ar^+He_n sont principalement prises en compte qui sont ensuite utilisées dans la construction de la matrice de DIM avec l'ajout des interactions de SOC. La diagonalisation de cette matrice donne l'énergie la plus basse pour E_0 . Le DMC exploite la surface multidimensionnelle du complexe Ar^+He_n en changeant la position de chaque particule. L'agrégat Ar^+He_n a un nombre magique de $n = 12$ qui est obtenu par nos calculs de DMC correspondant à l'observation dans l'expérience [114].

La figure (6.8) montre deux configurations classiques avec l'énergie correspondante la plus basse dans les configurations DMC. Les deux atomes sont linéaires par rapport au centre de l'ion Ar^+ pour $n=2$, et les quatre atomes He forment un pyramide allongé autour de l'ion Ar^+ pour $n=4$. Les atomes d'hélium n'ont pas la préférence de rester au côté de 3p de l'ion Ar^+ où se trouve le trou électronique. Cette vision est radicalement différente par rapport au cas pour Mg^+ qui signifie que l'interaction du type ns-1s entre D-He est plus répulsive que celle de np-1s de telle façon que les atomes d'hélium préfèrent de se mettre au même côté pour éviter cette force répulsive et gagner de l'énergie malgré les interactions répulsives entre moments dipolaires induits des atomes d'hélium. En plus, les distances d'équilibre R_e pour Mg^+He et Ar^+He montrent que l'interaction répulsive entre ns-1s est importante à une distance plus longue que celle entre np-1s.

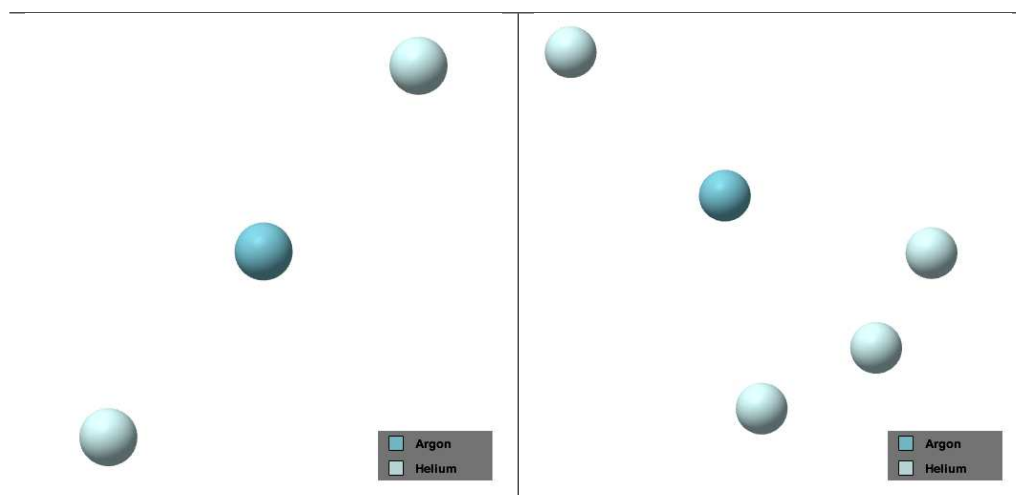


FIGURE 6.8 – Une des géométries DMC pour les molécules $\text{Ar}^+ @ \text{He}_2$ (gauche) et $\text{Ar}^+ @ \text{He}_4$ (droite) avec les énergies correspondantes minimales parmi les géométries DMC.

Chapitre 7

$I^q@He_n$, $q=-1,0,+1,+2$

Ce chapitre est consacré aux potentiels d'interaction de $He(^1S)-I^-(^1S)$, $He(^1S)-I(^2P)$, $He(^1S)-I^+(^3P)$ et $He(^1S)-I^{++}(^4S)$ et aux calculs DMC pour les agrégats correspondants. Les potentiels d'interaction de l'anion d'iode, de l'atome neutre d'iode, du cation d'iode et du bication d'iode avec l'atome de gaz rare He sont calculés par l'approche ab initio aux niveaux RHF et RCCSD(T) avec des bases augmentées de aug-cc-pVTZ(-PP) (aVTZ), (13s, 12p, 10d, 2f)/[6s, 5p, 4d, 2f] de Peterson et al. [115] pour l'iode adaptée au pseudopotentiel PP et (7s, 3p, 2d)/[4s, 3p, 2d] de Dunning et al. [98] pour l'atome d'hélium, à aug-cc-pV5Z(-PP) (aV5Z), (17s, 14p, 14d, 4f, 3g, 2h)/[8s, 8p, 6d, 4f, 3g, 2h] [115] pour l'iode et (9s, 5p, 4d, 3f, 2g)/[6s, 5p, 4d, 3f, 2g] [98] pour l'atome d'hélium He. Le ECP [115] avec un petit coeur relativiste de 28 électrons [Ar]3d¹⁰ est utilisé pour le PP de la particule d'iode. Les résultats sont extrapolés à la limite CBS. Les potentiels ab initio sont fittés avec une fonction analytique flexible de Tang Toennies étendu. Les potentiels calculés sont comparés avec les données disponibles dans la littérature. La construction et la diagonalisation de la matrice hamiltonienne par la méthode semi-empirique DIM comprenant la contribution SOC de l'iode est le coeur de nos calculs DMC qui la fait pour chaque marcheur. Cette diagonalisation prend la plupart du temps de nos calculs DMC avec l'"importance sampling" utilisant une fonction d'essai pour guider les marcheurs vers le minimum de la PES des agrégats I^qHe_n .

1 $I^-@He_n$

1.1 Introduction

L'iode I a une configuration [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁵. Le I^- a une couche fermée [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁶. Le 1S de l'ion I^- et le 1S de l'atome He donne l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He . Le transfert de charge entre I^- -He est négligeable vers les distances d'équilibre et asymptotique, le transfert est possible seulement à très courte distance intramoléculaire à cause de l'énergie d'échange. La monoconfiguration est une bonne approximation. Les calculs ab initio de RHF sont convenables pour ce système de mono-configuration et sont les bons points de départ pour les calculs de RCCSD(T) pour prendre en compte l'effet de corrélation. Les calculs ab initio pour $^1\Sigma^+$ du I^-He utilisent l'approximation RCCSD(T) avec les différentes base aVXZ avec X= T, Q, 5. Les électrons 5s² 5p⁶ de l'ion I^- et les électrons 1s² de l'atome He sont corrélés

explicitement dans le calcul ab initio.

1.2 CCSD(T)

Les résultats ab initio de RHF et de RCCSD(T) sont montrés dans la figure (7.1) pour les points de 6,0 à 9,0 a_0 avec un petit pas de 0,1 a_0 , de 9,0 à 12,0 a_0 avec un pas de 0,5 a_0 , de 12,0 à 20,0 avec un pas de 1,0 a_0 , à 40,0 et à 100 a_0 . La convergence de calculs HF vers la limite de CBS dès la base aVTZ garantit pour la bonne qualité du calcul de RCCSD(T). Les calculs RCCSD(T) montrent que les énergies de corrélation sont presque deux fois plus importantes que les énergies HF. Les résultats dans la figure (7.2) montrent que nos énergies de RCCSD(T) et de RCCSD(T)+CP ne sont pas encore convergées complètement avec les bases utilisées.

Vu que les calculs de CP surestiment les BSSE aux distances intermédiaires par rap-

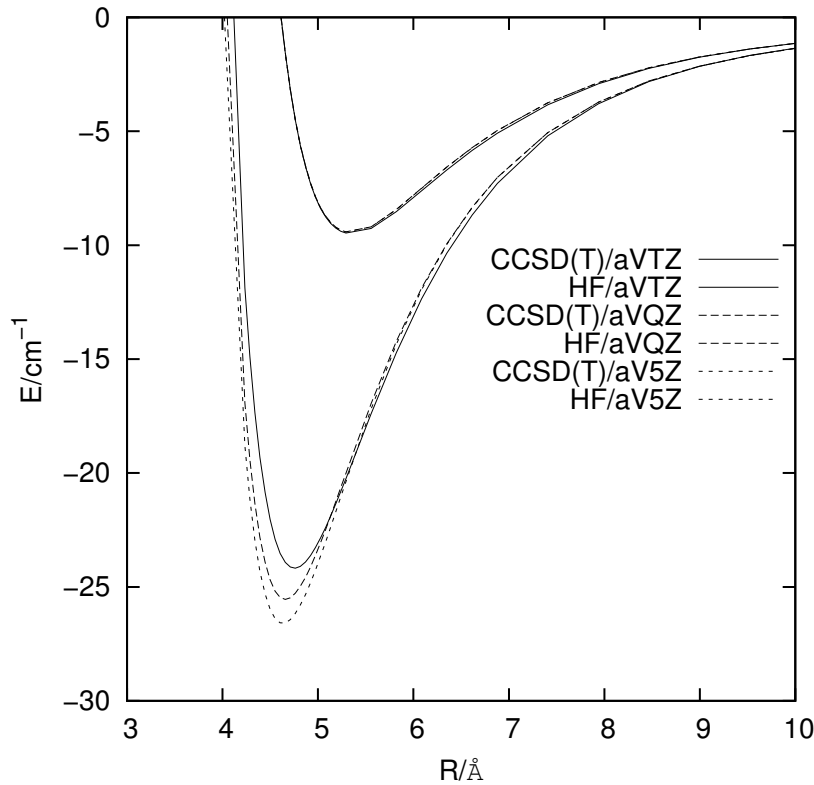


FIGURE 7.1 – Les courbes potentielles HF et RCCSD(T) pour l'état $1\Sigma^+$ de la molécule I^-He .

port aux distances asymptotiques parce que les monomères sont mieux décrits par la base moléculaire, notre extrapolation utilise donc les résultats de RCCSD(T) sans CP avec les bases augmentées aVXZ, $X = T, Q, 5$ selon les équations de l'extrapolation à la limite CBS pour les énergies HF et CCSD(T). Nos extrapolations pour les énergies HF et de corrélation utilisent l'algorithme des moindres carrés nonlinéaire de Levenberg-Marquardt. Ces énergies selon le nombre cardinal X , extrapolées et corrigées avec le CP sont données dans le tableau (7.1).

Le potentiel extrapolé de l'état $1\Sigma^+$ de I^-He est fitté par le modèle Tang Toennies étendu [48]. Les paramètres obtenus sont donnés dans le tableau (7.2). Le coefficient

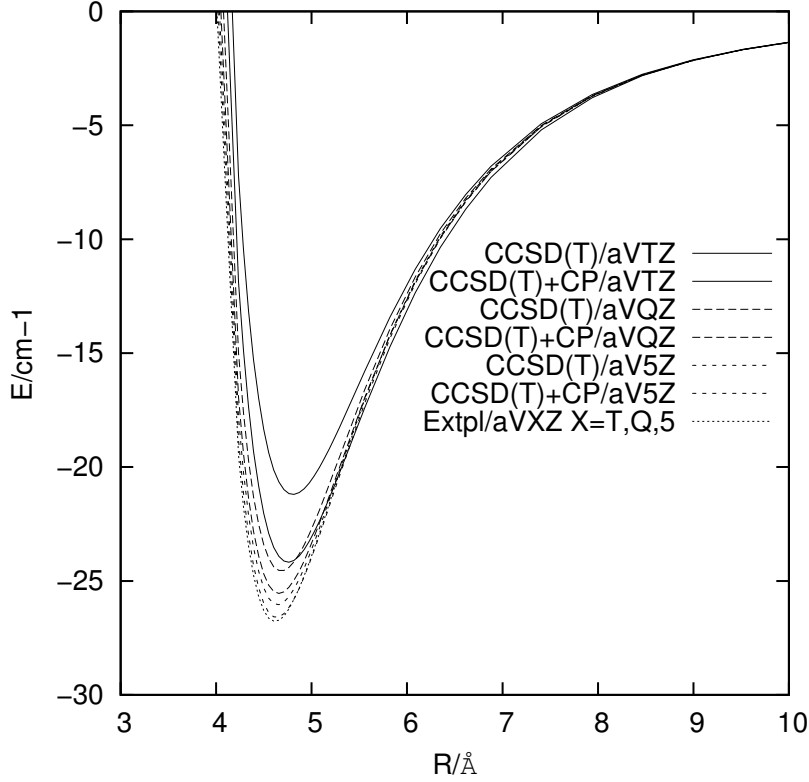


FIGURE 7.2 – Les courbes potentielles des calculs RCCSD(T)(+CP) et de CBS pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He .

TABLE 7.1 – Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} avec $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T)+CBS et RCCSD(T)+CP avec les base aVXZ, $X= T, Q, 5$ pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He .

X	RHF				RCCSD(T)			
	T	Q	5	CBS	T	Q	5	CBS
R_e	5.29	5.29	5.29	5.29	4.76	4.66	4.66	4.60
$D_e(X)$	9.46	9.41	9.43	9.42	24.18	25.55	26.58	26.76
R_e	5.29	5.29	5.29		4.81	4.71	4.66	
$D_e(X)+CP$	9.23	9.34	9.40		21.20	24.54	26.04	

c est très petit. Le C_4 est fixé à 0,705 u.a. Les coefficients C_6 et C_8 sont grands pour les énergies de dispersion qui sont responsables de deux tiers de l'énergie d'interaction pour la molécule I^-He .

Les corrélations entre les paramètres fittés sont données dans le tableau (7.3). Les corrélations du coefficient c avec les coefficients A et b sont petites. Il n'y a presque pas de corrélations entre le c et les coefficients C_6 et C_8 . Les corrélations entre (A, b) et (C_6, C_8) ne sont pas grandes. Quand A et b augmentent, le C_6 augmente mais le C_8 diminue. Les corrélations entre A et b et entre C_6 et C_8 sont grandes.

L'extrapolation donne la distance d'équilibre à 4,62 Å et l'énergie correspondante à -26,76 cm^{-1} . Ces résultats et les coefficients de dispersion de notre fit sont comparés avec les résultats de Buchachenko et al. [30] en 2005 dans le tableau (7.4). Selon

TABLE 7.2 – Les paramètres fittés pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He .

Coeff.	A	b	c	C_4	C_6	C_8	RMS
	E_h	a_0^{-1}	a_0^{-2}	$a_0^4 E_h$	$a_0^6 E_h$	$a_0^8 E_h$	E_h
$^1\Sigma^+$	19.7	1.490	-0.00757	0.705	35.1	19×10^1	7×10^{-8}
err.	0.1	0.002	0.00008	0	0.5	6×10^1	

TABLE 7.3 – La matrice de corrélation pour les paramètres fittés pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He

	A	b	c	C_6	C_8
A	1				
b	0.990	1			
c	-0.477	-0.571	1		
C_6	0.757	0.723	0.104	1	
C_8	-0.748	-0.703	-0.154	-0.996	1

le résumé de Buchachenko et al., les données disponibles dans la littérature sont aussi collectionnées dans le tableau (7.4). Nos résultats approchent les résultats de Buchachenko. Il existe aussi des autres calculs pour I^-He mais avec les bases nettement plus petites et les D_e deux fois plus grandes que nos résultats, par conséquent les BSSE correspondantes pour ces calculs sont grandes; elles ne sont pas collectées dans le tableau mais peuvent être trouvées dans la ref. [30].

Les énergies ab initio absolues et les énergies extrapolées sont données dans le

TABLE 7.4 – Les comparaisons entre les distances d'équilibre R_e et les énergies D_e correspondantes pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He

source	méthode	année	$R_e/\text{\AA}$	D_e/cm^{-1}	C_6	C_8
Notre travail	RCCSD(T) ^a	2012	4.62	26.8	1.68^5	2.56^5
Buchachenko et al. [30]	UCCSD(T) ^b	2005	4.65	27.3	1.18^5 ^c	3.01^6
KMV [116]	KMV ^d	1990	4.42	24.6		

^a. RCCSD(T)/aVXZ + CBS

^b. UCCSD(T)/aVQZ+ Spline interpolation avec $4d^{10}$ corrélés

^c. L'exposant signifie ici la puissance de dix

^d. Potentiel empirique

tableau (7.5). Les énergies absolues pour la base aV5Z et extrapolées ont les différences de 0,003 à 0,004 hartree. L'anion I^- a un électron très diffus et facile à être polarisé, l'ajout de fonctions diffuses et de polarisation est nécessaire. La base d-aug-cc-pV6Z-PP pour I^- est sûrement meilleure mais demande plus de temps de calcul. Une autre amélioration est de corrélérer aussi les électrons de $4s^2 4p^6 4d^{10}$.

TABLE 7.5 – Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^1\Sigma^+$ de la molécule I^-He

R(a_0)	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		E(extpl.) E_h
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
6.0	-0.6042437	-0.8138416	-0.6049714	-0.8362837	-0.6051043	-0.8427278	-0.8463250
6.5	-0.6060156	-0.8152595	-0.6067445	-0.8376754	-0.6068768	-0.8441072	-0.8477006
7.0	-0.6068845	-0.8159140	-0.6076151	-0.8383084	-0.6077478	-0.8447312	-0.8483217
7.5	-0.6073107	-0.8162081	-0.6080417	-0.8385850	-0.6081751	-0.8450015	-0.8485899
8.0	-0.6075183	-0.8163334	-0.6082487	-0.8386956	-0.6083825	-0.8451080	-0.8486944
8.1	-0.6075445	-0.8163472	-0.6082747	-0.8387070	-0.6084086	-0.8451187	-0.8487048
8.2	-0.6075670	-0.8163584	-0.6082971	-0.8387157	-0.6084310	-0.8451269	-0.8487126
8.3	-0.6075863	-0.8163673	-0.6083163	-0.8387225	-0.6084502	-0.8451331	-0.8487185
8.4	-0.6076029	-0.8163743	-0.6083327	-0.8387275	-0.6084667	-0.8451376	-0.8487227
8.5	-0.6076170	-0.8163797	-0.6083468	-0.8387310	-0.6084808	-0.8451407	-0.8487255
8.6	-0.6076291	-0.8163837	-0.6083588	-0.8387333	-0.6084928	-0.8451425	-0.8487270
8.7	-0.6076394	-0.8163865	-0.6083690	-0.8387345	-0.6085029	-0.8451434	-0.8487276
8.8	-0.6076480	-0.8163883	-0.6083776	-0.8387349	-0.6085116	-0.8451434	-0.8487274
8.9	-0.6076553	-0.8163893	-0.6083848	-0.8387346	-0.6085188	-0.8451428	-0.8487266
9.0	-0.6076614	-0.8163895	-0.6083909	-0.8387337	-0.6085249	-0.8451415	-0.8487252
9.1	-0.6076665	-0.8163891	-0.6083960	-0.8387323	-0.6085299	-0.8451398	-0.8487232
9.2	-0.6076707	-0.8163882	-0.6084002	-0.8387305	-0.6085341	-0.8451378	-0.8487211
9.3	-0.6076741	-0.8163869	-0.6084036	-0.8387284	-0.6085375	-0.8451354	-0.8487186
9.4	-0.6076769	-0.8163853	-0.6084063	-0.8387261	-0.6085403	-0.8451328	-0.8487160
9.5	-0.6076791	-0.8163834	-0.6084085	-0.8387236	-0.6085424	-0.8451301	-0.8487131
9.6	-0.6076808	-0.8163813	-0.6084102	-0.8387209	-0.6085441	-0.8451272	-0.8487101
9.7	-0.6076821	-0.8163790	-0.6084115	-0.8387182	-0.6085454	-0.8451243	-0.8487072
9.8	-0.6076830	-0.8163767	-0.6084124	-0.8387154	-0.6085463	-0.8451213	-0.8487041
9.9	-0.6076837	-0.8163742	-0.6084130	-0.8387125	-0.6085469	-0.8451182	-0.8487010
10.0	-0.6076840	-0.8163716	-0.6084134	-0.8387097	-0.6085472	-0.8451152	-0.8486979
10.5	-0.6076831	-0.8163586	-0.6084124	-0.8386957	-0.6085462	-0.8451006	-0.8486832
11.0	-0.6076797	-0.8163464	-0.6084089	-0.8386833	-0.6085427	-0.8450877	-0.8486705
11.5	-0.6076756	-0.8163356	-0.6084047	-0.8386727	-0.6085385	-0.8450768	-0.8486597
12.0	-0.6076714	-0.8163265	-0.6084004	-0.8386638	-0.6085343	-0.8450677	-0.8486508
12.5	-0.6076675	-0.8163188	-0.6083966	-0.8386565	-0.6085304	-0.8450604	-0.8486435
13.0	-0.6076640	-0.8163125	-0.6083931	-0.8386505	-0.6085269	-0.8450543	-0.8486375
14.0	-0.6076584	-0.8163030	-0.6083876	-0.8386415	-0.6085214	-0.8450453	-0.8486286
15.0	-0.6076542	-0.8162966	-0.6083835	-0.8386355	-0.6085173	-0.8450393	-0.8486227
16.0	-0.6076511	-0.8162922	-0.6083806	-0.8386312	-0.6085144	-0.8450351	-0.8486184
17.0	-0.6076489	-0.8162891	-0.6083784	-0.8386283	-0.6085122	-0.8450321	-0.8486155
18.0	-0.6076472	-0.8162869	-0.6083768	-0.8386261	-0.6085106	-0.8450299	-0.8486133
19.0	-0.6076460	-0.8162853	-0.6083756	-0.8386245	-0.6085094	-0.8450284	-0.8486118
20.0	-0.6076450	-0.8162842	-0.6083746	-0.8386234	-0.6085084	-0.8450272	-0.8486106
40.0	-0.6076411	-0.8162796	-0.6083707	-0.8386188	-0.6085045	-0.8450226	-0.8486060
100.0	-0.6076409	-0.8162793	-0.6083705	-0.8386185	-0.6085043	-0.8450223	-0.8486057

1.3 Constantes spectroscopiques

Les intervalles vibrationnels $G(v)$ et les constantes rotationnelles B_v sont calculés par "VIBVAR". Les énergies convergent au quatrième décimal pour $G(v)$ et B_v avec la taille de base $N = 250$ de fonction de Laguerre pour l'état $^1\Sigma^+$ avec le $\Omega=0$. Nous avons trouvé trois états vibrationnels liés donnés dans le tableau (7.6).

TABLE 7.6 – Les niveaux vibrationnels, les intervalles vibrationnels et constantes rotationnelles correspondants (cm^{-1}) pour l'état $^1\Sigma_0^+$ de la molécule $^4\text{He}^{127}\text{I}^-$.

v	$G(v)$	$\Delta G(v)$	B_v
0	-16.74	0	0.1773
1	-4.97	11.77	0.1176
2	-0.77	4.20	0.0591

1.4 DMC

Les interactions $V(\Sigma)$ de $^1\Sigma^+$ entre le dopant I^- et l'atome d'hélium i ($i=1, \dots, n$) et les interactions de $u(r_{ij})$ des dipôles induits et des dispersions entre les atomes i et j ($i < j=1, \dots, n$) forment le potentiel total pour le calcul DMC. La fonction d'essai Ψ_T pour I^-He_n a la même forme que celle pour Ar^+He_n . Pour I^-He_n , la fonction d'essai a les paramètres pour $\phi(r_{\text{I}^-\text{He}_n})$ avec $a_1=28000$ et pour $\chi(r_{\text{I}^-, \text{com}})$ avec $a_3=0,5$ et $a_4=0,6$. La fonction de paire a les paramètres pour $\phi(r_{\text{He}_m\text{He}_q})$ $a_1=1500$ et pour $\chi(r_{\text{He}_n, \text{com}})$ $a_3=0,5$ et $a_4=12$.

Pour les agrégats avec $n=1-13$, le DMC calcule avec 4000 - 16000 nombres de marcheurs ($N_{\text{Marcheurs}}$), 50 u.a. pour le pas du temps (Δt), 500 nombres de blocs (N_{Blocs}) et 400 longueur de blocs (L_{Blocs}). Pour les agrégats avec $n=14-50$, le DMC calcule avec le nombre de marcheurs de 8000 et 16000, le pas du temps toujours à 50 u.a., le nombre de blocs à 950 et la longueur des blocs à 800. Le résumé des paramètres choisis et les énergies correspondantes dans le calcul de DMC est donné dans le tableau (7.7) avec la longueur de corrélation L_{corr} indiquée dans la dernière colonne. Nos résultats de DMC sont bien précis avec les incertitudes très petites par rapport aux différences entre les énergies de cohésion. La taille des agrégats dans le calcul est jusqu'à $n=50$ parce que la 1ère couche a un volume très grand.

TABLE 7.7 – Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats $\text{I}^-@He_n$, $n=1, \dots, 50$.

N_{He}	$\Delta t/\text{u.a.}$	$N_{\text{Marcheurs}}$	L_{Blocs}	N_{Blocs}	E/cm^{-1}	σ	L_{corr}
1	50	4000	400	500	-17.163	0.004	1.3
2	50	4000	400	500	-34.441	0.008	1.7
3	50	4000	400	500	-51.80	0.01	1.6
4	25	4000	800	500	-69.29	0.01	1.7
5	50	4000	400	500	-86.77	0.02	1.7
6	50	4000	400	500	-104.32	0.02	1.8
7	50	4000	400	500	-121.96	0.03	1.9
Suite page suivante ...							

<i>continue depuis page précédente</i>							
N_{He}	$\Delta t / \text{u.a.}$	$N_{Marcheurs}$	L_{Blocs}	N_{Blocs}	E / cm^{-1}	σ	L_{corr}
8	50	4000	400	500	-139.63	0.04	2.0
9	50	4000	400	500	-157.22	0.04	1.9
10	50	16000	400	500	-175.00	0.02	2.1
11	50	16000	400	500	-192.61	0.03	2.0
12	50	16000	400	500	-210.10	0.03	2.3
13	50	8000	400	500	-227.46	0.07	2.3
14	50	16000	400	500	-244.64	0.05	2.7
14	50	8000	400	500	-244.33	0.08	2.7
15	50	16000	800	500	-261.43	0.05	1.5
15	50	8000	800	500	-261.04	0.07	1.8
16	50	16000	800	500	-277.74	0.06	1.6
16	50	8000	800	500	-277.25	0.08	1.6
17	50	16000	400	500	-293.7	0.1	2.9
17	50	8000	800	500	-293.1	0.1	1.9
18	50	16000	400	500	-308.8	0.2	3.2
18	50	8000	800	500	-308.3	0.2	1.9
19	50	16000	800	950	-322.8	0.2	2.1
19	50	8000	800	950	-321.8	0.1	2.0
20	50	16000	800	950	-335.7	0.2	1.8
20	50	8000	800	950	-335.0	0.1	1.7
21	50	16000	800	950	-348.3	0.2	2.0
21	50	8000	800	950	-347.3	0.2	1.8
22	50	16000	800	950	-359.9	0.2	1.8
22	50	8000	800	950	-358.4	0.2	1.8
23	50	16000	800	950	-370.6	0.2	2.0
23	50	8000	800	950	-369.2	0.2	1.7
24	50	16000	800	950	-380.5	0.2	1.9
24	50	8000	800	950	-378.8	0.2	1.9
25	50	16000	800	950	-390.0	0.2	2.3
25	50	8000	800	950	-388.4	0.2	1.9
26	50	16000	800	950	-398.9	0.2	2.0
26	50	8000	800	950	-397.0	0.2	1.7
27	50	16000	800	950	-406.4	0.2	2.0
28	50	16000	800	950	-414.9	0.2	1.9
28	50	8000	800	950	-414.3	0.2	1.9
29	50	16000	800	950	-423.1	0.2	1.8
29	50	8000	800	950	-421.9	0.2	1.8
30	50	16000	800	950	-430.6	0.2	1.6
30	50	8000	800	950	-429.6	0.2	1.9
31	50	16000	800	950	-437.8	0.2	1.9
31	50	8000	800	950	-437.1	0.2	1.7
32	50	16000	800	950	-445.3	0.2	1.8
32	50	8000	800	950	-444.2	0.2	1.8
33	50	16000	800	950	-452.7	0.2	2.4
33	50	8000	800	950	-451.8	0.1	1.5
34	50	16000	800	950	-459.8	0.2	1.7
34	50	8000	800	950	-459.3	0.2	1.6
35	50	16000	800	950	-467.3	0.2	1.7
35	50	8000	800	950	-466.1	0.1	1.7
36	50	16000	800	500	-474.4	0.2	1.6
36	50	8000	800	500	-473.4	0.2	1.5
<i>Suite page suivante ...</i>							

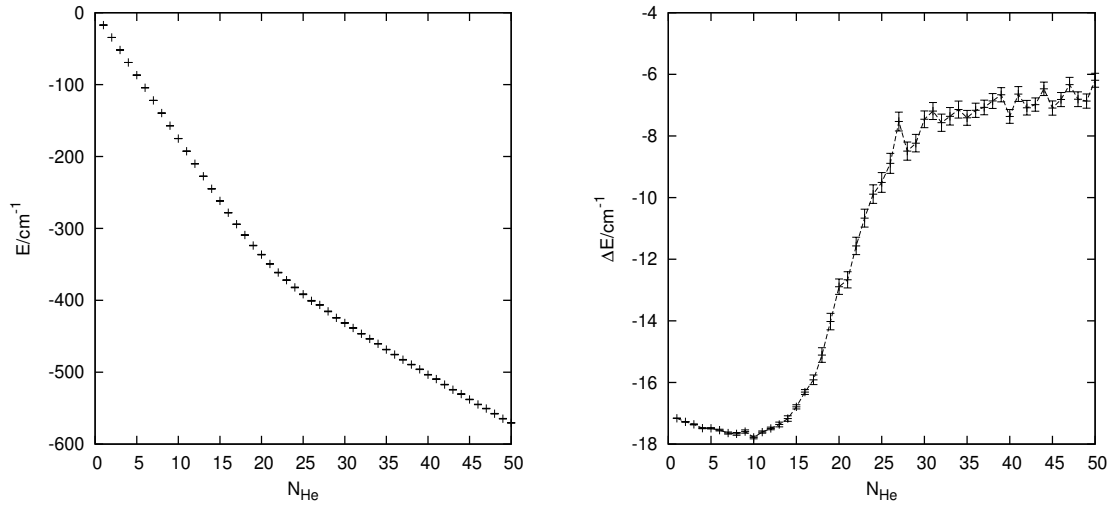
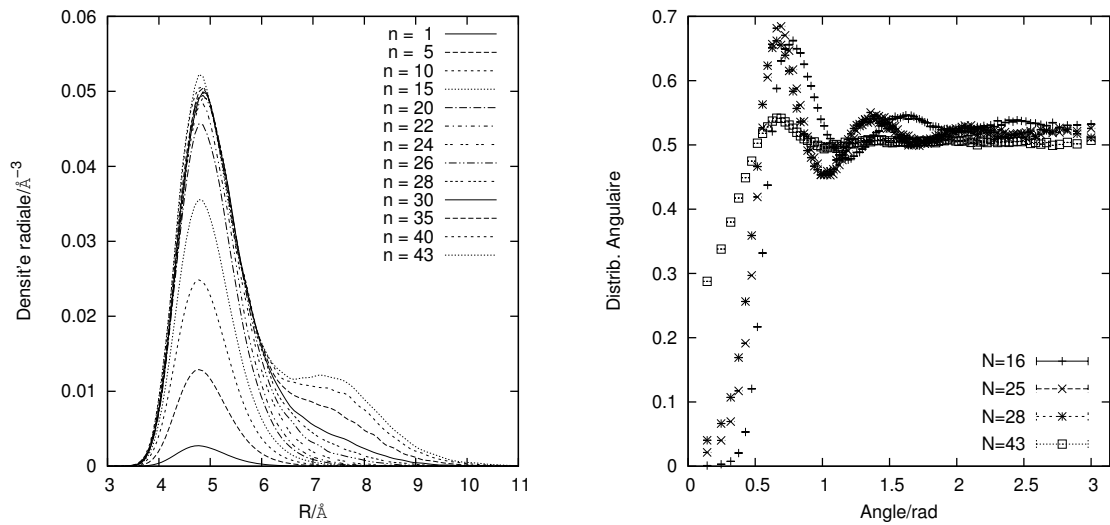
<i>continue depuis page précédente</i>							
N_{He}	$\Delta t/u.a.$	$N_{Marcheurs}$	L_{Blocs}	N_{Blocs}	E/cm^{-1}	σ	L_{corr}
37	50	16000	800	500	-481.5	0.2	1.5
37	50	8000	800	500	-480.3	0.2	1.8
38	50	16000	800	500	-488.4	0.2	1.6
38	50	8000	800	500	-487.4	0.2	1.5
39	50	16000	800	500	-495.0	0.2	1.6
39	50	8000	800	500	-494.1	0.2	1.7
40	50	16000	800	500	-502.4	0.2	1.6
40	50	8000	800	500	-501.3	0.2	1.5
41	50	16000	800	500	-509.0	0.2	1.9
41	50	8000	800	500	-508.5	0.2	1.6
42	50	16000	800	500	-516.1	0.2	1.5
42	50	8000	800	500	-514.9	0.2	1.5
43	50	16000	800	500	-523.1	0.1	1.6
43	50	8000	800	500	-521.9	0.2	1.7
44	50	16000	800	500	-529.6	0.2	1.8
44	50	8000	800	500	-528.8	0.2	1.5
45	50	16000	800	500	-536.7	0.2	1.9
45	50	8000	800	500	-535.3	0.2	1.6
46	50	16000	800	500	-543.5	0.2	1.4
46	50	8000	800	500	-542.0	0.2	1.6
47	50	16000	800	500	-549.8	0.2	1.6
47	50	8000	800	500	-549.1	0.2	1.6
48	50	16000	800	500	-556.6	0.2	1.7
48	50	8000	800	500	-555.5	0.2	1.5
49	50	16000	800	500	-563.5	0.2	1.5
49	50	8000	800	500	-562.4	0.2	1.7
50	50	16000	800	500	-569.7	0.2	1.6
50	50	8000	800	500	-568.9	0.2	1.8

Les énergies de DMC extrapolées pour les tailles $N = 14 - 50$ sont résumées dans le tableau (7.8) avec les énergies incrémentales pour $N=1-50$ aussi données dans le tableau. Ces résultats sont visualisés dans la figure 7.3. Aux tailles $N=17, 20$ et 23 , l'effet de taille n'est pas réel parce que la diminution de ΔE tombe dans le domaine de marge d'erreur. A $N=28$, la stabilisation par l'effet de taille est réel malgré l'importance de la marge d'erreur. Le calcul de DMC avec plus grands nombres de marcheurs est en train de tourner pour avoir une situation claire pour le détail de $N=17$ à 50 .

Un anion dans un agrégat d'hélium forme une "bubble" à cause de la force répulsive de l'interaction d'échange [17] entre l'électron et l'atome He. Nos études montrent que la conséquence de cette force donne les densités d'hélium importantes pour $I^-@He_n$ entre la 1ère couche et la 2ème couche montrées dans la figure (7.4). Par conséquent, les deux couches ne sont pas bien distinguées. Le nombre magique n'est pas observé pour ce système, la 1ère couche se finit probablement entre $n=25$ et 30 (la courbe solide est pour $n=30$ dans la figure des densités radiales (7.4)). Les distributions angulaires dans la figure de droite montrent les distributions angulaires nulles dans toutes les régions. La caractéristique d'une structure organisée est que les distributions angulaires sont nulles dans certaine régions angulaires. Les distributions angulaires de I^-He_n montrent que ces agrégats n'ont pas de structure organisée.

TABLE 7.8 – Les énergies DMC extrapolées ($N=14-50$) et incrémentales (cm^{-1}) pour les agrégats $I^-@He_n$, $n=1 \dots 50$

N_{He}	$E_0(\text{Extrap})$	$E_{inc.}$	N_{He}	$E_0(\text{Extrap})$	$E_{inc.}$
1	-17.163(4)	-17.163(4)	26	-398.9(2)	-8.9(3)
2	-34.441(8)	-17.278(9)	27	-406.4(2)	-7.5(3)
3	-51.80(1)	-17.36(1)	28	-414.9(2)	-8.5(3)
4	-69.29(1)	-17.48(2)	29	-423.1(2)	-8.2(3)
5	-86.77(2)	-17.49(2)	30	-430.6(2)	-7.5(3)
6	-104.32(2)	-17.55(3)	31	-437.8(2)	-7.2(3)
7	-121.96(3)	-17.64(3)	32	-445.3(2)	-7.6(3)
8	-139.63(4)	-17.67(4)	33	-452.7(2)	-7.4(3)
9	-157.22(4)	-17.59(5)	34	-459.8(2)	-7.1(3)
10	-175.00(2)	-17.78(4)	35	-467.3(2)	-7.4(2)
11	-192.61(3)	-17.61(4)	36	-474.4(2)	-7.2(2)
12	-210.10(3)	-17.49(4)	37	-481.5(2)	-7.1(2)
13	-227.46(7)	-17.36(8)	38	-488.4(2)	-6.9(2)
14	-244.64(5)	-17.17(9)	39	-495.0(2)	-6.7(2)
15	-261.43(5)	-16.79(7)	40	-502.4(2)	-7.4(2)
16	-277.74(6)	-16.31(8)	41	-509.0(2)	-6.6(2)
17	-293.7(1)	-15.9(2)	42	-516.1(2)	-7.1(2)
18	-308.8(2)	-15.1(2)	43	-523.1(1)	-7.0(2)
19	-322.8(2)	-14.0(3)	44	-529.6(2)	-6.5(2)
20	-335.7(2)	-12.9(3)	45	-536.7(2)	-7.1(2)
21	-348.3(2)	-12.7(3)	46	-543.5(2)	-6.8(2)
22	-359.9(2)	-11.6(3)	47	-549.8(2)	-6.3(2)
23	-370.6(2)	-10.7(3)	48	-556.6(2)	-6.8(2)
24	-380.5(2)	-9.9(3)	49	-563.5(2)	-6.9(2)
25	-390.0(2)	-9.5(3)	50	-569.7(2)	-6.2(2)


 FIGURE 7.3 – Les énergies DMC (g.) et incrémentales (d.) pour les agrégats $I^-@He_n$

 FIGURE 7.4 – Les distributions radiales et angulaires pour les agrégats $I^-@He_n$.

Les géométries classiques pour I^-He_2 et I^-He_4 sont montrées dans la figure (7.5). Ces géométries correspondent aux énergies minimales trouvées pendant le calcul de DMC parmi les centaines millions de configurations. Les atomes d'hélium ont la préférence de se mettre dans un même côté pour I^-He comme dans le cas pour Mg^+He_n . Ces géométries sont différentes par rapport à celles pour Ar^+He_n où une molécule linéaire pour Ar^+He_2 et une molécule de pyramide allongé pour Ar^+He_4 sont trouvées. Ici, I^-He_2 a une configuration triangulaire, et les quatre atomes He de I^-He_4 forment un quasi-rectangle pour I^-He_4 . La distance entre deux atomes He est plus courte que leurs distances avec l'anion I^- pour les deux molécules.

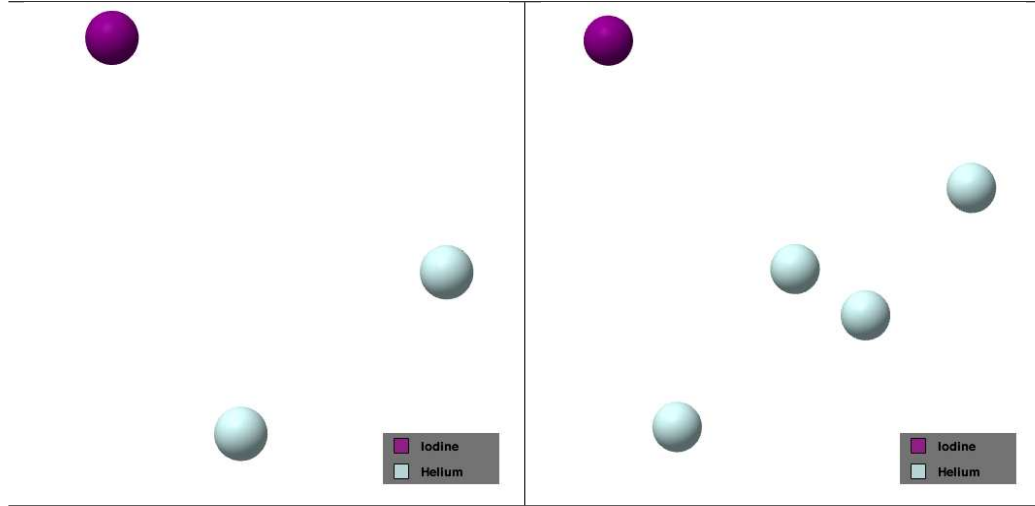


FIGURE 7.5 – Une des géométries de I^-He_n , $n= 2, 4$ correspondante à l'énergie minimale trouvée dans le calcul DMC.

2 $I@He_n$

2.1 Introduction

L'atome d'iode I dans son état fondamental a une configuration $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^5$. Cette configuration donne un 2P fondamental. Le 2P de l'atome I a un SOC entre $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ avec la constante de l'éclatement $\Delta_I = 7602,98 \text{ cm}^{-1}$. La constante A_I dans l'équation (3.40) est $A_I = -\frac{1}{3}\Delta_I$. L'interaction avec le 1S de l'atome He donne un état moléculaire $^2\Sigma_{1/2}^+$ corrélé avec $^2P_{3/2,\pm 1/2} + ^1S$, et un état moléculaire $^2\Pi$ dont $^2\Pi_{3/2}$ est corrélé avec $^2P_{3/2,\pm 3/2} + ^1S$ et $^2\Pi_{1/2}$ est corrélé avec $^2P_{1/2,\pm 1/2} + ^1S$. La molécule a une monoconfiguration dans toutes les distances interatomiques entre l'atome d'iode I et l'atome d'hélium He vue que la différence entre leurs IP est grande. Le calcul HF doit dissocier correctement mais être très peu lié, et le calcul CCSD(T) prenant en compte l'effet de corrélation avec les bases augmentées pour les deux états moléculaires doit donner un résultat bien précis. Dans la modélisation du potentiel d'interaction, il n'y a pas l'interaction de charge/moment dipolaire induit entre l'atome d'iode et l'atome d'hélium, le coefficient C_4 est zéro. Le couplage SO entre le $^2\Sigma^+$ et le $^2\Pi$ doit être pris en compte dans la construction de la matrice de DIM. La diagonalisation de la matrice de DIM pour IHe_n donne l'énergie fondamentale pour le calcul de DMC.

2.2 CCSD(T)

L'énergie attractive dans la molécule vient des énergies de dispersion. Etant un phénomène quantique, les dispersions demandent une méthode corrélée post-HF bien poussée. La méthode CCSD(T) s'avère adaptée pour ce problème. Dans le calcul ab initio, nous utilisons RCCSD(T). L'approximation du potentiel effectif du coeur (ECP, Effectif Core Potential) est choisie pour l'atome d'iode I comme pour le cas de I^-He [45, 46]. Les électrons de $4s4p4d5s5p$ sont traités explicitement.

Les points de 6,0 à 9,0 a_0 avec un intervalle de 0,1 a_0 , de 9,0 à 12 avec un intervalle de 0,5 a_0 , de 13 à 20 avec un intervalle de 1 a_0 , à 40 et 100 a_0 sont calculés. Les

résultats de RHF et de RCCSD(T) sont montrés dans la figure suivante. Pour l'état $^2\Pi$, les calculs de RCCSD(T) avec les bases augmentées aVXZ ($X = T, Q, 5$) donnent les distances d'équilibre R_e à 8,3, 8,2 et 8,1 a_0 et les énergies de dissociation D_e de 13,47, 13,55 et 13,88 cm^{-1} respectivement. Les calculs de CP correspondants donnent 8,4, 8,2 et 8,2 a_0 pour la R_e et 10,35, 12,30 et 13,24 cm^{-1} pour la D_e respectivement. La BSSE est moins de 5% à la distance d'équilibre R_e avec la base $X=5$ pour l'état $^2\Pi$. Les calculs de RCCSD(T) convergent mais les CP ne convergent pas encore à la plus grande base.

Pour l'état $^2\Sigma^+$, les mêmes niveaux de calculs donnent 7,4, 7,3 et 7,2 a_0 pour la R_e et 23,09, 23,74 et 24,44 cm^{-1} pour la D_e correspondantes respectivement. Les calculs de CP correspondants donnent 7,5, 7,3 et 7,3 a_0 pour la R_e et 18,62, 21,94 et 23,46 cm^{-1} pour la D_e correspondantes respectivement. La BSSE est moins de 5 pourcent à la distance d'équilibre R_e dans la base $X=5$ pour l'état $^2\Sigma^+$. Les résultats de RCCSD(T) convergent mieux que les résultats avec la correction de CP. Les résultats ab initio de RCCSD(T) avec ou sans la correction de CP sont comparés avec les résultats extrapolés dans les figures (7.6) et (7.7) et le tableau (7.9) suivants. Le CCSD(T) n'est pas variationnel, il arrive souvent que, en augmentant la taille de base définie par le nombre cardinal X , les calculs RCCSD(T) et les calculs RCCSD(T)+CP correspondant donnent les énergies qui se resserrent et focalisent sur la limite de la base complète. Les figures (7.6) et (7.7) montre cette tendance à certain niveau pour ces deux états. Il est montré clairement dans le tableau (7.9) que les énergies HF ne sont pas liées. Les énergies extrapolées donnent au maximum 0,05 cm^{-1} de différence par rapport aux énergies avec la base aV5Z sans la correction de CP pour les deux états.

TABLE 7.9 – Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} avec les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T)+CBS et RCCSD(T)+CP avec aVXZ, $X= T, Q, 5$ pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule IHe.

X	RHF				RCCSD(T)			
	T	Q	5	CBS	T	Q	5	CBS
$^2\Sigma^+$								
R_e	5.29	5.56	5.82	6.09	3.91	3.86	3.81	3.86
$D_e(X)$	0.53	0.09	0.06	0.08	23.09	23.74	24.44	24.48
R_e	5.82	5.82	6.09		3.97	3.86	3.86	
$D_e(X)+CP$	0.02	0.002	0.002		18.62	21.94	23.46	
$^2\Pi^+$								
R_e	6.09	6.35	6.88	8.99	4.39	4.34	4.29	4.27
$D_e(X)$	0.11	0.03	0.01	0.04	13.47	13.55	13.88	13.93
R_e	7.41	7.41	7.41		4.45	4.34	4.34	
$D_e(X)+CP$	0.001	0.001	0.001		10.35	12.30	13.24	

Les fits par le modèle Tang Toennies étendu comme avant donnent les paramètres résumés dans le tableau (7.10). Les fits ont une très bonne qualité pour les deux états avec les RMS 0,02 et 0,04 cm^{-1} pour $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ respectivement. Le coefficient C_4 est fixé à zéro parce que l'atome d'iode est neutre. Les énergies van der Waals sont les seules responsables des énergies attractives dans cette molécule avec les coefficients

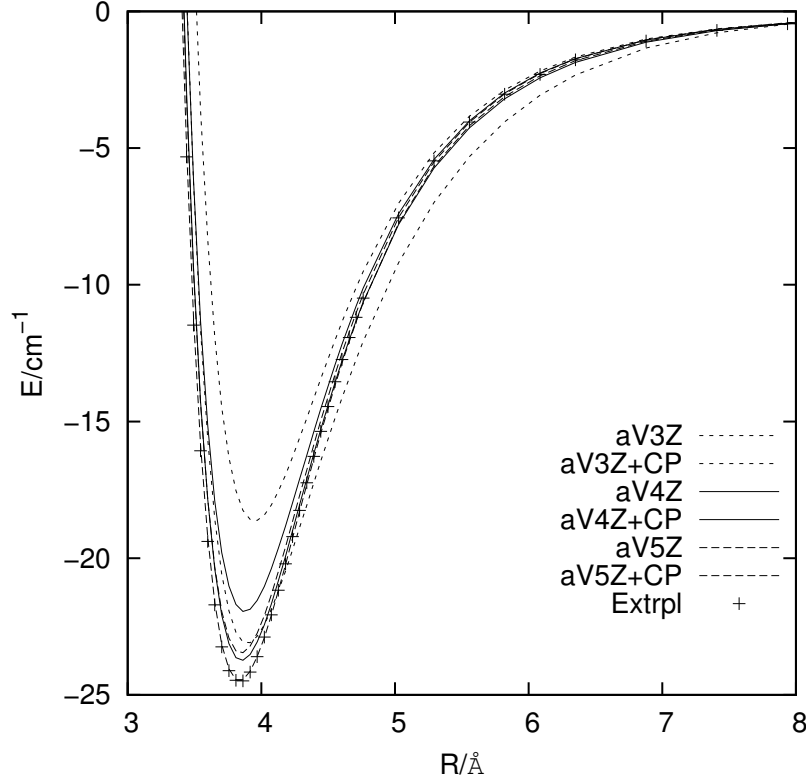


FIGURE 7.6 – Les résultats RCCSD(T) et extrapolés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule neutre IHe

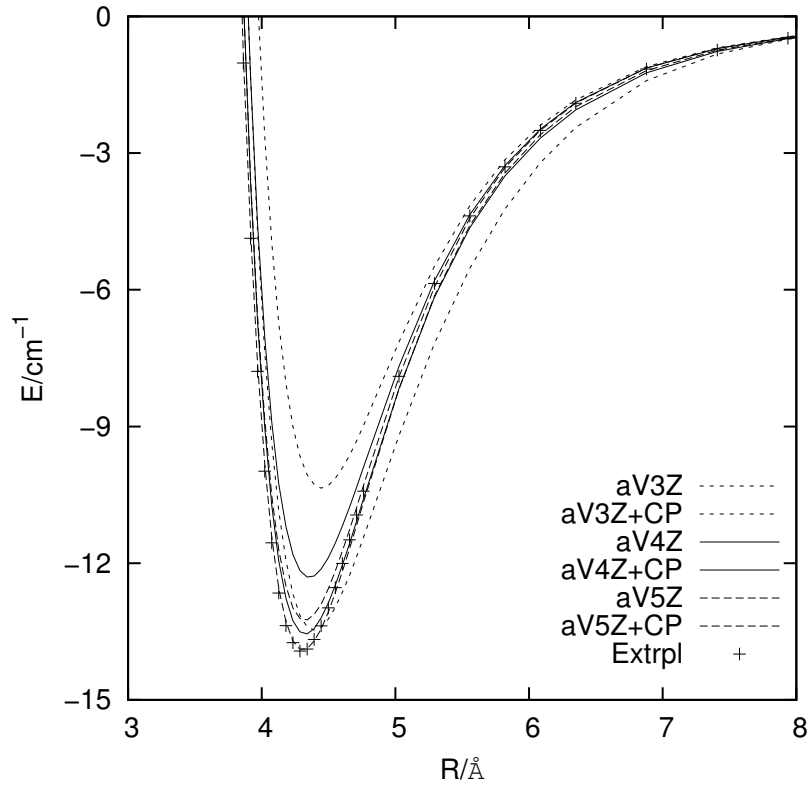
C_6 et C_8 non nuls dans le fit. Il y a un électron célibataire p sur l'atome d'iode qui crée un moment quadrupolaire, ce quadrupôle interagit avec le dipôle induit de l'atome d'hélium et donne l'énergie dépendant de $1/R^8$. Le rapport entre les coefficients de C_6 pour deux états donne une idée sur les polarisabilités parallèle et perpendiculaire de l'atome d'iode en sachant $C_6(^2\Sigma^+) \sim \alpha_{He}\alpha_{I\parallel}$ et $C_6(^2\Pi) \sim \alpha_{He}\alpha_{I\perp}$. Notre calcul RCCSD(T)/aVTZ donne $30,13 a_0^3$ pour la polarisabilité parallèle et $33,99 a_0^3$ pour la polarisabilité perpendiculaire de l'atome d'iode I.

TABLE 7.10 – Les paramètres fittés pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule IHe

Coeff.	A/ E_h	b/ a_0^{-1}	c/ a_0^{-2}	$C_6/a_0^6 E_h$	$C_8/a_0^8 E_h$	R.M.S./ E_h
$^2\Sigma^+$	16	1.46	0.025	17.3	85×10	1×10^{-7}
err.	2	0.04	0.004	0.6	6×10	
$^2\Pi$	20	1.37	0.025	16.9	120×10	2×10^{-7}
err.	2	0.02	0.002	0.8	9×10	

Les matrices de corrélation dans les tableaux (7.11) pour l'état $^2\Sigma^+$ et (7.12) pour l'état $^2\Pi$ montrent que pour tous les deux états, les coefficients (A, b, c) sont fortement corrélés entre eux, les corrélations entre C_6 et C_8 sont plus importantes que leurs corrélations avec les coefficients (A, b, c) masi le C_6 augmente ou diminue dans le sens contraire par rapport au C_8 .

Les énergies ab initio de RHF et de RCCSD(T) avec les bases aVXZ (X= T,

FIGURE 7.7 – Les résultats de RCCSD(T) et extrapolés pour l'état $^2\Pi$ de la molécule neutre IHeTABLE 7.11 – La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule IHe

	A	b	c	C_6	C_8
A	1				
b	0.999	1			
c	-0.994	-0.998	1		
C_6	-0.850	-0.870	0.900	1	
C_8	0.888	0.906	-0.932	-0.996	1

TABLE 7.12 – La matrice de corrélation des paramètres fittés pour l'état $^2\Pi$ de la molécule IHe

	A	b	c	C_6	C_8
A	1				
b	0.999	1			
c	-0.992	-0.997	1		
C_6	-0.821	-0.844	0.881	1	
C_8	0.869	0.890	-0.921	-0.995	1

Q , 5) et extrapolées sont résumées dans les deux tableaux suivants pour $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$. Les énergies sont toutes en unité hartree y compris les énergies extrapolées.

L'extrapolation utilise la méthode standard des moindres carrés non-linéaire comme pour le cas de I^-He .

2.3 Couplage SO

La constante de l'éclatement Δ^I est à $0.03464250 E_h$ ($7603.1499 cm^{-1}$) entre le $^2P_{1/2}$ et le $^2P_{3/2}$ de l'atome d'iode I qui donne $A_{SO} = -5068,7666 cm^{-1}$. La présence de l'atome d'hélium est une petite perturbation dans le couplage SO de la molécule IHe, une bonne approximation est que la Δ^I ne varie pas en fonction de la distance intramoléculaire. L'interaction entre l'état $^2\Sigma^+$ et l'état $^2\Pi$ dans le couplage SO a l'effet de laisser l'état $^2\Pi_{3/2}$ inchangé qui est juste l'état A_1 après le couplage, de pousser l'état A_2 vers le haut et de mélanger presque isotropiquement les états $^2\Sigma_{1/2}^+$ et $^2\Pi_{1/2}$ pour donner l'état X. La figure (7.8) montre l'effet de couplage SO pour la molécule IHe. L'état $^2\Sigma_{1/2}^+$ est la courbe solide la plus basse dans la figure en bas, la courbe toute seule dans la figure en haut est l'état $A_2 \frac{1}{2}$. Le couplage SO donne l'état $X_{1/2}$ représentée par la courbe pointillée entre les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, l'état $A_1 \frac{3}{2}$ est superposé avec l'état $^2\Pi$ et l'état $A_2 \frac{1}{2}$ est repoussé vers le haut. L'effet de SOC est très important de façon que le mélange entre l'état $^2\Sigma^+$ et l'état $^2\Pi$ est presque isotrope. Les trois états après le couplage sont doublement dégénérés qui donne au total six valeurs propres dans la matrice de DIM. Nous constatons que il y a un croisement entre les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ sans le SOC, qui donne un croisement entre les états $X_{1/2}$ et $A_1 \frac{3}{2}$ vers $R = 4,75 \text{ \AA}$ après le SOC. La différence entre les asymptotes de X et A_2 est $7603,15 cm^{-1}$. Le A_2 est repoussé vers le haut par un déplacement de $-2A_{SO}$ qui est corrélé avec l'asymptote atomique $^2P_{1/2} + ^1S$, les X et A_1 sont repoussés vers le bas avec un déplacement de $-A_{SO}$ qui sont corrélés avec l'asymptote $^2P_{3/2} + ^1S$. L'effet de SOC donne un état fondamental avec la R_e plus grande augmentée par $0,3 \text{ \AA}$ et la D_e moins important diminuée par $8 cm^{-1}$.

2.4 Constantes spectroscopiques

Il n'y a pas d'interaction de charge/moment dipolaire induit dans la molécule I-He. L'interaction entre l'atome d'iode I et l'atome d'hélium He est moins forte que celle dans la molécule I^-He . Une base avec la taille $N = 200$ pour la fonction de Laguerre sature notre calcul variationnel pour les trois états de SOC avec $\Omega = 1/2$ pour l'état X, $3/2$ pour A_1 et $1/2$ pour A_2 . Les niveaux vibrationnels $G(v)$ et les constantes rotationnelles B_v pour les trois états sont donnés dans le tableau (7.15). Nous trouvons qu'il n'y a qu'un seul état vibrationnel lié pour tous les trois états. L'énergie du moment cinétique électronique $\Omega = \frac{1}{2}$ contribue $0,1 cm^{-1}$ pour l'état X dans l'énergie de $G(0)$.

TABLE 7.15 – Les Intervalles vibrationnels et les constantes rotationnelles correspondantes pour les états $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, X, A_1 et A_2 de la molécule $^4He^{127}I$

	X	A_1	A_2
$v =$	0	0	0
$G(v)$	-6.71	-4.32	-5.41
$B(v)$	0.2058	0.1832	0.1935

TABLE 7.13 – Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule IHe

$R(a_0)$	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		E(ext pl.)
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
6.0	-0.5174348	-0.6997938	-0.5182691	-0.7178607	-0.5184932	-0.7231510	-0.7260482
6.1	-0.5175990	-0.6998976	-0.5184329	-0.7179598	-0.5186569	-0.7232478	-0.7261445
6.2	-0.5177369	-0.6999810	-0.5185706	-0.7180390	-0.5187944	-0.7233251	-0.7262212
6.3	-0.5178527	-0.7000476	-0.5186862	-0.7181019	-0.5189099	-0.7233864	-0.7262820
6.4	-0.5179497	-0.7001004	-0.5187833	-0.7181514	-0.5190069	-0.7234344	-0.7263295
6.5	-0.5180311	-0.7001417	-0.5188647	-0.7181900	-0.5190883	-0.7234716	-0.7263664
6.6	-0.5180992	-0.7001738	-0.5189329	-0.7182195	-0.5191565	-0.7235000	-0.7263944
6.7	-0.5181562	-0.7001982	-0.5189900	-0.7182418	-0.5192136	-0.7235212	-0.7264154
6.8	-0.5182038	-0.7002165	-0.5190379	-0.7182581	-0.5192615	-0.7235367	-0.7264305
6.9	-0.5182437	-0.7002298	-0.5190779	-0.7182697	-0.5193015	-0.7235475	-0.7264411
7.0	-0.5182770	-0.7002390	-0.5191113	-0.7182774	-0.5193350	-0.7235546	-0.7264480
7.1	-0.5183048	-0.7002451	-0.5191392	-0.7182822	-0.5193630	-0.7235586	-0.7264520
7.2	-0.5183280	-0.7002487	-0.5191625	-0.7182845	-0.5193863	-0.7235604	-0.7264536
7.3	-0.5183474	-0.7002503	-0.5191819	-0.7182850	-0.5194059	-0.7235604	-0.7264537
7.4	-0.5183636	-0.7002504	-0.5191981	-0.7182840	-0.5194222	-0.7235590	-0.7264523
7.5	-0.5183771	-0.7002494	-0.5192116	-0.7182819	-0.5194357	-0.7235566	-0.7264497
7.6	-0.5183883	-0.7002475	-0.5192228	-0.7182790	-0.5194470	-0.7235534	-0.7264464
7.7	-0.5183977	-0.7002449	-0.5192322	-0.7182756	-0.5194565	-0.7235497	-0.7264427
7.8	-0.5184055	-0.7002419	-0.5192399	-0.7182717	-0.5194643	-0.7235456	-0.7264386
7.9	-0.5184120	-0.7002385	-0.5192464	-0.7182676	-0.5194708	-0.7235413	-0.7264342
8.0	-0.5184173	-0.7002350	-0.5192517	-0.7182633	-0.5194762	-0.7235368	-0.7264297
8.1	-0.5184218	-0.7002313	-0.5192561	-0.7182590	-0.5194807	-0.7235324	-0.7264253
8.2	-0.5184255	-0.7002276	-0.5192598	-0.7182547	-0.5194844	-0.7235279	-0.7264207
8.3	-0.5184285	-0.7002238	-0.5192629	-0.7182505	-0.5194875	-0.7235236	-0.7264163
8.4	-0.5184310	-0.7002202	-0.5192654	-0.7182464	-0.5194901	-0.7235194	-0.7264121
8.5	-0.5184331	-0.7002166	-0.5192675	-0.7182425	-0.5194922	-0.7235153	-0.7264080
8.6	-0.5184347	-0.7002131	-0.5192693	-0.7182387	-0.5194939	-0.7235114	-0.7264039
8.7	-0.5184361	-0.7002097	-0.5192707	-0.7182351	-0.5194953	-0.7235077	-0.7264002
8.8	-0.5184372	-0.7002064	-0.5192719	-0.7182316	-0.5194965	-0.7235041	-0.7263965
8.9	-0.5184381	-0.7002032	-0.5192729	-0.7182283	-0.5194975	-0.7235008	-0.7263931
9.0	-0.5184389	-0.7002002	-0.5192737	-0.7182252	-0.5194983	-0.7234976	-0.7263899
9.5	-0.5184408	-0.7001871	-0.5192761	-0.7182123	-0.5195006	-0.7234844	-0.7263766
10.0	-0.5184413	-0.7001771	-0.5192769	-0.7182029	-0.5195014	-0.7234748	-0.7263671
10.5	-0.5184412	-0.7001695	-0.5192771	-0.7181962	-0.5195017	-0.7234681	-0.7263606
11.0	-0.5184409	-0.7001636	-0.5192771	-0.7181914	-0.5195017	-0.7234633	-0.7263559
11.5	-0.5184405	-0.7001592	-0.5192770	-0.7181879	-0.5195017	-0.7234598	-0.7263527
12.0	-0.5184401	-0.7001558	-0.5192769	-0.7181853	-0.5195016	-0.7234573	-0.7263502
13.0	-0.5184395	-0.7001513	-0.5192768	-0.7181819	-0.5195016	-0.7234540	-0.7263471
14.0	-0.5184392	-0.7001488	-0.5192767	-0.7181800	-0.5195015	-0.7234522	-0.7263453
15.0	-0.5184390	-0.7001474	-0.5192767	-0.7181789	-0.5195015	-0.7234511	-0.7263442
16.0	-0.5184389	-0.7001466	-0.5192767	-0.7181782	-0.5195015	-0.7234504	-0.7263435
17.0	-0.5184389	-0.7001461	-0.5192767	-0.7181777	-0.5195015	-0.7234500	-0.7263431
18.0	-0.5184389	-0.7001459	-0.5192767	-0.7181774	-0.5195015	-0.7234497	-0.7263428
19.0	-0.5184389	-0.7001457	-0.5192766	-0.7181773	-0.5195015	-0.7234495	-0.7263428
20.0	-0.5184389	-0.7001456	-0.5192766	-0.7181771	-0.5195014	-0.7234494	-0.7263425
40.0	-0.5184389	-0.7001452	-0.5192766	-0.7181768	-0.5195014	-0.7234490	-0.7263421
100.0	-0.5184389	-0.7001452	-0.5192766	-0.7181768	-0.5195014	-0.7234490	-0.7263421

TABLE 7.14 – Les énergies ab initio absolues en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^2\Pi$ de la molécule IHe

$R(a_0)$	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		E(extpl.)
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
6.0	-0.5161390	-0.6986812	-0.5169763	-0.7167718	-0.5172014	-0.7220701	-0.7249709
6.1	-0.5164897	-0.6989550	-0.5173266	-0.7170390	-0.5175515	-0.7223345	-0.7252344
6.2	-0.5167874	-0.6991833	-0.5176242	-0.7172612	-0.5178487	-0.7225543	-0.7254529
6.3	-0.5170400	-0.6993731	-0.5178767	-0.7174457	-0.5181011	-0.7227366	-0.7256345
6.4	-0.5172544	-0.6995306	-0.5180911	-0.7175985	-0.5183152	-0.7228874	-0.7257843
6.5	-0.5174361	-0.6996609	-0.5182729	-0.7177246	-0.5184969	-0.7230118	-0.7259080
6.6	-0.5175902	-0.6997684	-0.5184271	-0.7178284	-0.5186510	-0.7231140	-0.7260096
6.7	-0.5177208	-0.6998568	-0.5185578	-0.7179136	-0.5187817	-0.7231978	-0.7260930
6.8	-0.5178315	-0.6999292	-0.5186686	-0.7179832	-0.5188924	-0.7232660	-0.7261608
6.9	-0.5179253	-0.6999884	-0.5187624	-0.7180398	-0.5189863	-0.7233215	-0.7262160
7.0	-0.5180047	-0.7000364	-0.5188419	-0.7180856	-0.5190658	-0.7233662	-0.7262605
7.1	-0.5180719	-0.7000753	-0.5189092	-0.7181224	-0.5191331	-0.7234020	-0.7262960
7.2	-0.5181289	-0.7001065	-0.5189661	-0.7181518	-0.5191901	-0.7234305	-0.7263245
7.3	-0.5181771	-0.7001315	-0.5190143	-0.7181751	-0.5192384	-0.7234529	-0.7263468
7.4	-0.5182180	-0.7001512	-0.5190550	-0.7181933	-0.5192792	-0.7234704	-0.7263643
7.5	-0.5182525	-0.7001667	-0.5190895	-0.7182073	-0.5193138	-0.7234838	-0.7263776
7.6	-0.5182818	-0.7001788	-0.5191186	-0.7182179	-0.5193430	-0.7234938	-0.7263876
7.7	-0.5183065	-0.7001878	-0.5191433	-0.7182257	-0.5193677	-0.7235011	-0.7263948
7.8	-0.5183274	-0.7001947	-0.5191641	-0.7182312	-0.5193886	-0.7235062	-0.7263998
7.9	-0.5183451	-0.7001996	-0.5191817	-0.7182350	-0.5194062	-0.7235096	-0.7264031
8.0	-0.5183600	-0.7002030	-0.5191966	-0.7182372	-0.5194211	-0.7235115	-0.7264048
8.1	-0.5183726	-0.7002051	-0.5192091	-0.7182384	-0.5194337	-0.7235123	-0.7264056
8.2	-0.5183833	-0.7002063	-0.5192197	-0.7182385	-0.5194443	-0.7235123	-0.7264054
8.3	-0.5183922	-0.7002066	-0.5192287	-0.7182380	-0.5194533	-0.7235115	-0.7264045
8.4	-0.5183998	-0.7002063	-0.5192363	-0.7182369	-0.5194609	-0.7235103	-0.7264031
8.5	-0.5184061	-0.7002055	-0.5192427	-0.7182355	-0.5194673	-0.7235086	-0.7264013
8.6	-0.5184115	-0.7002043	-0.5192481	-0.7182337	-0.5194727	-0.7235067	-0.7263993
8.7	-0.5184160	-0.7002028	-0.5192527	-0.7182317	-0.5194772	-0.7235045	-0.7263968
8.8	-0.5184197	-0.7002011	-0.5192565	-0.7182295	-0.5194810	-0.7235023	-0.7263945
8.9	-0.5184229	-0.7001993	-0.5192598	-0.7182273	-0.5194843	-0.7234999	-0.7263920
9.0	-0.5184256	-0.7001973	-0.5192625	-0.7182250	-0.5194870	-0.7234976	-0.7263896
9.5	-0.5184338	-0.7001871	-0.5192709	-0.7182140	-0.5194954	-0.7234863	-0.7263781
10.0	-0.5184373	-0.7001780	-0.5192745	-0.7182049	-0.5194990	-0.7234770	-0.7263689
10.5	-0.5184388	-0.7001704	-0.5192759	-0.7181979	-0.5195005	-0.7234699	-0.7263621
11.0	-0.5184393	-0.7001645	-0.5192765	-0.7181928	-0.5195012	-0.7234647	-0.7263572
11.5	-0.5184394	-0.7001599	-0.5192767	-0.7181890	-0.5195014	-0.7234609	-0.7263536
12.0	-0.5184393	-0.7001563	-0.5192768	-0.7181861	-0.5195015	-0.7234581	-0.7263508
13.0	-0.5184392	-0.7001516	-0.5192768	-0.7181824	-0.5195015	-0.7234545	-0.7263474
14.0	-0.5184390	-0.7001490	-0.5192767	-0.7181803	-0.5195015	-0.7234524	-0.7263455
15.0	-0.5184390	-0.7001475	-0.5192767	-0.7181790	-0.5195015	-0.7234512	-0.7263443
16.0	-0.5184389	-0.7001467	-0.5192767	-0.7181783	-0.5195015	-0.7234505	-0.7263436
17.0	-0.5184389	-0.7001462	-0.5192766	-0.7181778	-0.5195015	-0.7234500	-0.7263433
18.0	-0.5184389	-0.7001459	-0.5192766	-0.7181775	-0.5195015	-0.7234497	-0.7263430
19.0	-0.5184389	-0.7001457	-0.5192766	-0.7181773	-0.5195014	-0.7234495	-0.7263426
20.0	-0.5184389	-0.7001456	-0.5192766	-0.7181771	-0.5195014	-0.7234494	-0.7263425
40.0	-0.5184389	-0.7001452	-0.5192766	-0.7181768	-0.5195014	-0.7234490	-0.7263421
100.0	-0.5184389	-0.7001452	-0.5192766	-0.7181768	-0.5195014	-0.7234490	-0.7263421

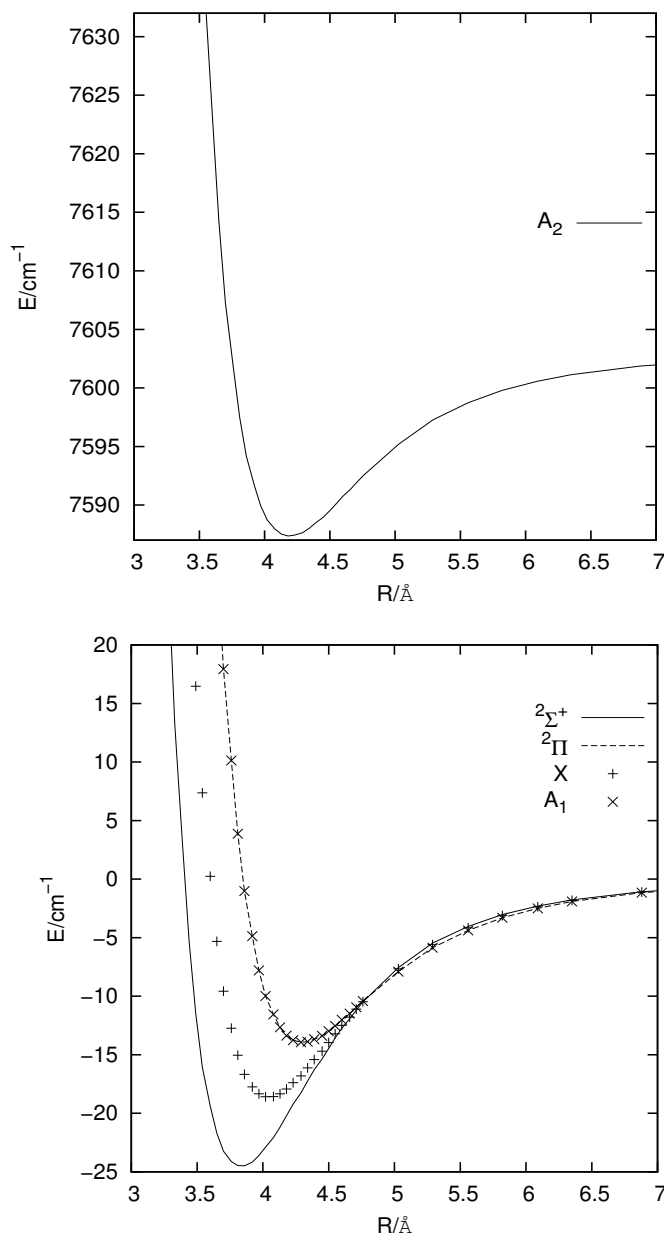


FIGURE 7.8 – Le couplage SO entre les états $2\Sigma^+$ et 2Π de la molécule IHe donne l'état A_2 en haut ; Le couplage SO entre les états $2\Sigma^+$ (courbe solide) et 2Π (courbe pointillée) de la molécule IHe donne les états X (croix) et A_1 (étoiles).

Les distances d'équilibre R_e et les énergies D_e pour les deux états 2Π et $2\Sigma^+$ sont comparés avec la référence [30], celles y compris les trois états du SOC sont comparées avec les résultats de C. Léonard et al. [31] dans le tableau (7.16). Dans les travaux de Buchachenko et al. [30], le ECP utilisé pour l'atome d'iode a un coeur plus large de ECP46MDF de $[Kr]4d^{10}$ par rapport au nôtre ECP28MDF de $[Ar]3d^{10}$. Ils ont utilisé par contre la base "cc-pVQZ" plus de "bond functions" sur la distance intramoléculaire. La description de l'interaction à longue distance est bien décrite par les "bond functions", mais les électrons $4d^{10}$ sont privés d'être traités explicitement dans le calcul ab initio dans leurs études. Nos électrons de coeur sont moins nombreux ($28 e^-$) qui donnent une flexibilité à la fonction d'onde de l'atome

d'iode dans l'interaction avec l'atome He.

TABLE 7.16 – Les distances d'équilibre et les énergies D_e correspondantes pour les états sans et avec SOC de la molécule $^{127}I^4He$.

source	méthode	année	$R_e/\text{\AA}$	D_e/cm^{-1}
$^2\Sigma^+$				
Buchachenko et al. [30]	UCCSD(T) ^a	2005	3.80	27.3
Léonard et al. [31]	RCCSD(T) ^b	2005	3.81	25.99
Notre travail	RCCSD(T) ^c	2012	3.86	24.53
$^2\Pi$				
Buchachenko et al. [30]	UCCSD(T)	2005	4.30	15.2
Léonard et al.	RCCSD(T)	2005	4.28	14.78
Notre travail	RCCSD(T)	2012	4.29	13.88
X				
Notre travail	cal. variationnel	2012	4.02 ^d	18.59
Léonard et al.	cal. ab initio+SO	2005	3.98	20.79
A_1				
Notre travail	cal. variationnel	2012	4.29	13.88
Léonard et al.	cal. ab initio+SO	2005	4.28	14.60
A_2				
Notre travail	cal. variationnel	2012	4.18	15.61
Léonard et al.	cal. ab initio+SO	2005	4.18	16.07

^a. UCCSD(T)/aVQZ+ Spline interpolation avec $4d^{10}$ corrélés

^b. RCCSD(T)+CP/d-aVXZ+CBS, X=Q,5.

^c. RCCSD(T)/aVXZ + CBS

^d. selon l'équation (??)

2.5 DMC

La fonction d'essai Ψ_T pour IHe_n a la même forme que celle pour I^-He_n avec les mêmes types de paramètres activés. La fonction $\phi(r_{IHe_n})$ a le paramètre $a_1 = 14000$ et la fonction $\chi(r_{I,com})$ a les paramètres $a_3 = 0,5$ et $a_4 = 0,6$. La fonction $\phi(r_{He_mHe_q})$ a le paramètre $a_1 = 1500$ et la fonction $\chi(r_{He_n,com})$ a les paramètres $a_3 = 0,5$ et $a_4 = 11,0$. Nous avons calculé pour $I@He_n$, $n=1, \dots, 30$ avec $\Delta t = 50$ u.a., les nombres de marcheurs sont $N_m = 4000, 8000$ ou 16000 , et la longueur de blocs $L_{Bloc} = 400$ ou 800 .

Le calcul le plus lourd est celui pour $I@He_{30}$ qui prend environ 3,7 jours du temps informatique. Les énergies de DMC sont données dans le tableau (7.17) avec tous les paramètres du calcul, l'intervalle de confiance 1σ et la longueur de corrélation. Les énergies incrémentales sont données dans le tableau (7.18). Elles restent floues dans la nuage d'incertitudes de marges d'erreur pour les grandes agrégats. Les énergies incrémentales sans et avec le couplage SO sont comparées dans les deux figures (7.9). La figure à gauche montre un effet important sans le SOC entre les deux états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$. Les énergies de cohésion gagnées par les deux premiers atomes He sont beaucoup plus importantes que les autres atomes He suivants. L'interaction entre le premier atome d'hélium et l'atome d'iode est la plus forte parce que le premier

TABLE 7.17 – Les énergies DMC (cm^{-1}) pour les agrégats IHe_n , $n=1, \dots, 30$.

N_{He}	$\Delta t/\text{u.a.}$	N_{Mar}	L_{Bloc}	N_{Bloc}	E_0/cm^{-1}	σ	L_{corr}
1	50	4000	400	500	-6.741	0.004	1.6
2	50	4000	400	500	-13.280	0.006	1.5
3	50	4000	400	500	-19.845	0.008	1.5
4	50	4000	400	500	-26.404	0.008	1.6
5	50	4000	400	500	-33.036	0.014	1.8
6	50	4000	400	500	-39.679	0.016	1.8
7	50	4000	400	500	-46.426	0.017	1.7
8	50	4000	400	500	-53.192	0.021	1.9
9	50	8000	800	500	-59.982	0.013	1.7
10	50	8000	400	500	-66.763	0.022	2.1
11	50	8000	800	500	-73.531	0.018	1.7
12	50	8000	800	500	-80.190	0.025	2.0
13	50	16000	800	950	-86.693	0.023	2.2
14	50	16000	800	950	-92.938	0.026	2.0
15	50	16000	800	950	-98.795	0.038	2.4
16	50	16000	800	950	-104.151	0.041	2.6
17	50	16000	800	950	-109.282	0.053	3.0
18	50	16000	800	950	-113.793	0.046	2.6
19	50	16000	800	950	-118.129	0.056	2.9
20	50	16000	800	950	-122.107	0.046	2.3
21	50	16000	800	950	-126.075	0.046	2.1
22	50	16000	800	950	-129.604	0.043	2.2
23	50	16000	800	950	-133.138	0.044	2.4
24	50	16000	800	950	-136.690	0.040	1.9
25	50	16000	800	950	-139.968	0.038	2.0
26	50	16000	800	500	-143.500	0.055	2.0
27	50	16000	800	500	-146.786	0.053	1.8
28	50	16000	800	500	-150.157	0.045	1.8
29	50	16000	800	500	-153.551	0.053	1.9
30	50	16000	800	500	-156.838	0.046	1.7

TABLE 7.18 – Les énergies DMC incrémentales (cm^{-1}) pour les agrégats IHe_n , $n=1 \dots 30$.

N_{He}	$E_{inc.}$	N_{He}	$E_{inc.}$	N_{He}	$E_{inc.}$
1.0	-6.741(4)	11.0	-6.77(3)	21.0	-3.97(6)
2.0	-6.539(7)	12.0	-6.66(3)	22.0	-3.53(6)
3.0	-6.56(1)	13.0	-6.50(3)	23.0	-3.53(6)
4.0	-6.56(1)	14.0	-6.245(4)	24.0	-3.55(6)
5.0	-6.63(2)	15.0	-5.86(5)	25.0	-3.28(6)
6.0	-6.64(2)	16.0	-5.36(6)	26.0	-3.53(7)
7.0	-6.75(2)	17.0	-5.13(7)	27.0	-3.29(8)
8.0	-6.77(3)	18.0	-4.51(7)	28.0	-3.37(7)
9.0	-6.79(2)	19.0	-4.34(7)	29.0	-3.39(7)
10.0	-6.78(3)	20.0	-3.98(7)	30.0	-3.29(7)

atome d'hélium s'approche à l'atome d'iode dans la direction de $^2\Sigma^+$ où il en manque un électron.

La figure (7.9) à droite montre qu'après le couplage SO les énergies incrémentales ont presque les mêmes valeurs jusqu'à $N = 12$. Cela montre que le couplage SO mélange isotropiquement les deux états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ pour donner l'état X en sachant que la constante de l'éclatement $\Delta_I = 7603 \text{ cm}^{-1}$ est deux cents fois plus grande que l'énergie D_e pour les états de la molécule. Le nombre magique n'est pas observé selon les énergies incrémentales, par contre il y aurait une fermeture à $N=21$ mais cela n'est pas clair à cause des marges d'erreur importantes. Les calculs DMC avec plus grand nombre de marcheurs vont baisser les incertitudes.

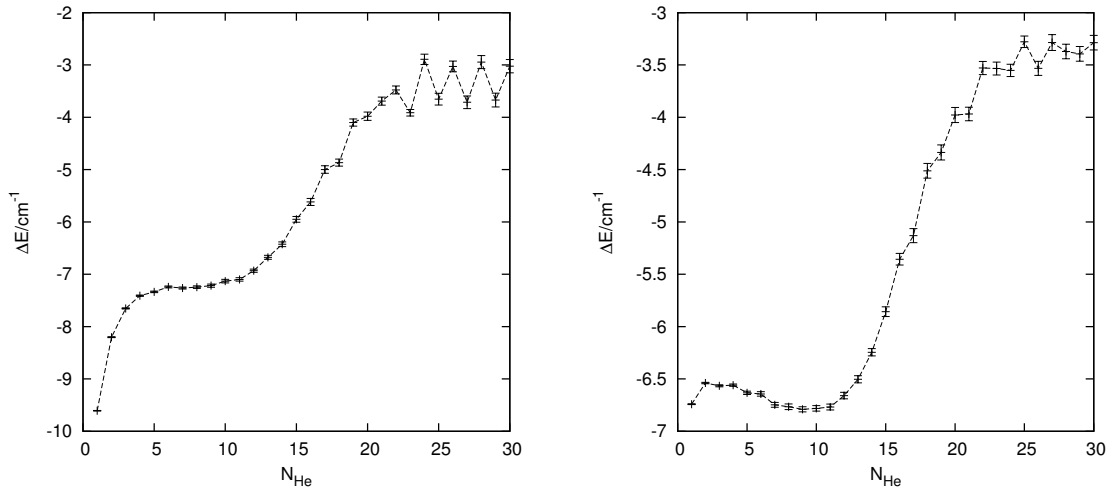


FIGURE 7.9 – Les énergies incrémentales des agrégats IHe_n sans $SO(g.)$ et avec $SO(d.)$

Les densités radiales et angulaires des atomes He par rapport au COM des agrégats IHe_n ($n=1, \dots, 30$) sont montrées dans les deux figures (7.10). Les distributions des densités radiales d'hélium par rapport au COM montrent que la densité dans la 1ère couche est presque deux fois plus grande que la densité du liquide d'hélium pur ($D_{He} \approx 0.022 \text{ Å}^{-3}$). Il y a une forte probabilité d'échange d'atomes d'hélium entre la 1ère et la 2ème couche. C'est-à-dire que la deuxième couche commence déjà à apparaître avant que la première couche ne soit remplie complètement. La fonction d'essai est bien diffuse selon les paramètres, qui donne les densités radiales de 1ère couche entrant largement dans la 2ème couche. C'est l'origine de l'effet coopératif des atomes d'hélium à large échelle d'où vient la superfluidité. Il fait penser que la superfluidité apparaît avant la fermeture de la première couche et la solvation de l'atome d'iode dans l'agrégat $@He_n$ n'est pas bien définie comme dans le cas de I^-He_n .

Les distributions angulaires des agrégats $I@He_n$ montrent une forme typique pour les liquides : les distributions angulaires ne sont jamais zéros dans toutes les régions angulaires. L'augmentation progressive des distributions angulaires au 0,1 radian ne permet pas de distinguer le nombre n de la fermeture de la première couche. Cela met en question si les première et deuxième couches sont définies.

Les figures (7.11) montrent que les atomes ont la préférence de rester au même côté de l'atome d'iode comme dans les cas de I^-He_n et Mg^+He_n . N'ayant pas les mo-

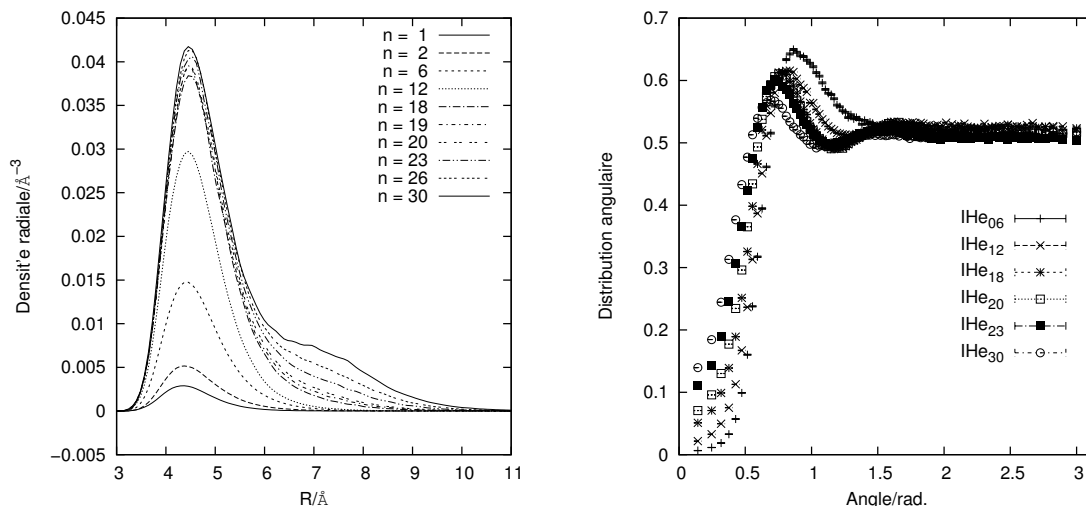


FIGURE 7.10 – Les résultats DMC des densités radiales (g.) et angulaires (d.) des atomes He par rapport au COM pour les agrégats $I@He_n$, $n=1, \dots, 30$.

ments dipolaires induits, les atomes d'hélium peuvent s'approcher un peu plus entre eux pour gagner en énergie de dispersion. En éloignant de l'électron célibataire de $5p$, les atomes d'hélium peuvent éviter en plus les énergies répulsives avec l'électron non apparié.

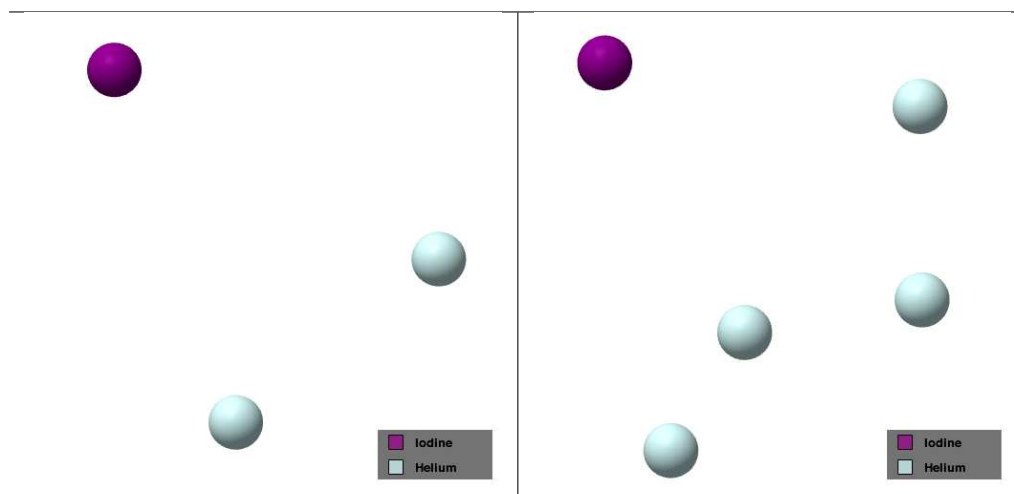


FIGURE 7.11 – Une des géométries DMC correspondante à l'énergie DMC minimale pour la molécule IHe_2 (g.) et IHe_4 (d.)

3 $I^+@He_n$

3.1 Introduction

La configuration électronique $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$ du cation d'iode I^+ donne un 3P fondamental, un 1D et un 1S excité. Le SOC lève les dégénérescences de 3P en donnant les 3P_2 , 3P_1 et 3P_0 . Le 3P_2 est fondamental et le 3P_0 est l'état le plus haut.

La constante de "splitting" entre 3P_1 et 3P_2 est $\Delta_1 = 6451 \text{ cm}^{-1}$, et celle entre 3P_0 et 3P_2 est $\Delta_0 = 7090 \text{ cm}^{-1}$. L'interaction entre le 3P du cation I^+ et le 1S de l'atome He donne un $^3\Pi$ et un $^3\Sigma^-$ pour la molécule I^+He . L'état $^3\Pi$ a les configurations $p_x^2 p_y^1 p_z^1$ ou $p_x^1 p_y^2 p_z^1$ sur le cation I^+ ayant l'atome d'hélium aligné avec le p_y^1 ou le p_x^1 . L'état $^3\Sigma^-$ a une configuration $p_x^1 p_y^1 p_z^2$ sur le cation I^+ ayant l'atome He aligné avec le p_z^2 . Par conséquent, l'état $^3\Pi$ est plus bas que l'état $^3\Sigma^-$ énergétiquement. En prenant en compte le SOC entre les états $^3\Pi$ et $^3\Sigma^-$, il y donne deux états dégénérés de X2, deux états dégénérés de I1 et un état de I0 corrélés avec $^3P_2 + ^1S$, un état de II0 et deux états dégénérés de II1 corrélés avec $^3P_1 + ^1S$ et un état de III0 corrélé avec $^3P_0 + ^1S$ [30].

Dans la modélisation du potentiel d'interaction, il y a les interactions de charge/moments dipolaires induits entre le cation d'iode et les atomes d'hélium, le coefficient C_4 est fixé à 0,705 u.a.. Dans nos calculs DMC, la matrice de DIM n'est pas construite parce que l'état fondamental X2 après le SOC est l'état $^3\Pi_2$ pour I^+He . Donc le calcul DMC pour I^+He_n incorpore directement le potentiel de paire $V(^3\Pi)$ pour l'unité diatomique I^+He_i ($i=1, \dots, n$) dans le potentiel total de l'agrégat I^+He_n .

3.2 CCSD(T)

Avec une bonne approximation, la molécule peut être décrite par seulement une mono-configuration pour toutes les distances interatomiques entre le cation d'iode I^+ et l'atome d'hélium He. La RHF doit dissocier correctement qui garantit l'exactitude des calculs RCCSD(T). L'approche RCCSD(T) avec les bases augmentées aVXZ, X=T, Q, 5 a été choisie pour calculer les deux états moléculaires.

Les énergies attractives intramoléculaires viennent d'une part de l'énergie de charge/dipôle induit et d'autre part de l'énergie de dispersion. L'énergie d'induction entre une charge et un multipôle induit est électrostatique qui est prise en compte par le niveau RHF. Le même ECP est choisi pour le cation I^+ comme le cas pour l'atome neutre du IHe. Les bases aVXZ-PP adaptables pour le ECP ont été utilisées.

Les résultats de RHF, de RCCSD(T), de RCCSD(T)+CP et de l'extrapolation utilisant les calculs de RCCSD(T) sans la correction de CP sont montrés dans la figure 7.12. Les énergies de corrélation sont deux fois plus importantes que les énergies HF pour les deux états.

Les bases X=Q et 5 atteignent la limite CBS pour le calcul HF. Le tableau (7.19) montre que les calculs de RCCSD(T) atteignent la limite de CBS pour l'état $^3\Sigma^-$. Notre potentiel pour $^3\Pi$ est probablement pas assez profond par une grandeur de 3 cm^{-1} . Les calculs avec la correction de CP augmentent la R_e et diminuent la D_e pour les deux états. Les distances d'équilibre avec et sans la correction CP pour l'état $^3\Pi$ n'ont pas changé.

Nos calculs de RCCSD(T)+CBS sont comparés avec les résultats de Buchachenko et al. en 2005 [30] dans le tableau (7.20). Les calculs de Buchachenko donnent les R_e moins grandes et les D_e plus importantes que nos résultats globalement. Ils ont pris les électrons $4d^{10}$ explicitement corrélés. Nous avons gelé ces électrons de 4d (frozen core) dans nos calculs. Les coefficients de dispersion sont aussi comparés dans le tableau (7.20). Nos C_6 sont de 20% à 30% moins grands, et nos C_8 sont plus importants que les coefficients correspondants de Buchachenko.

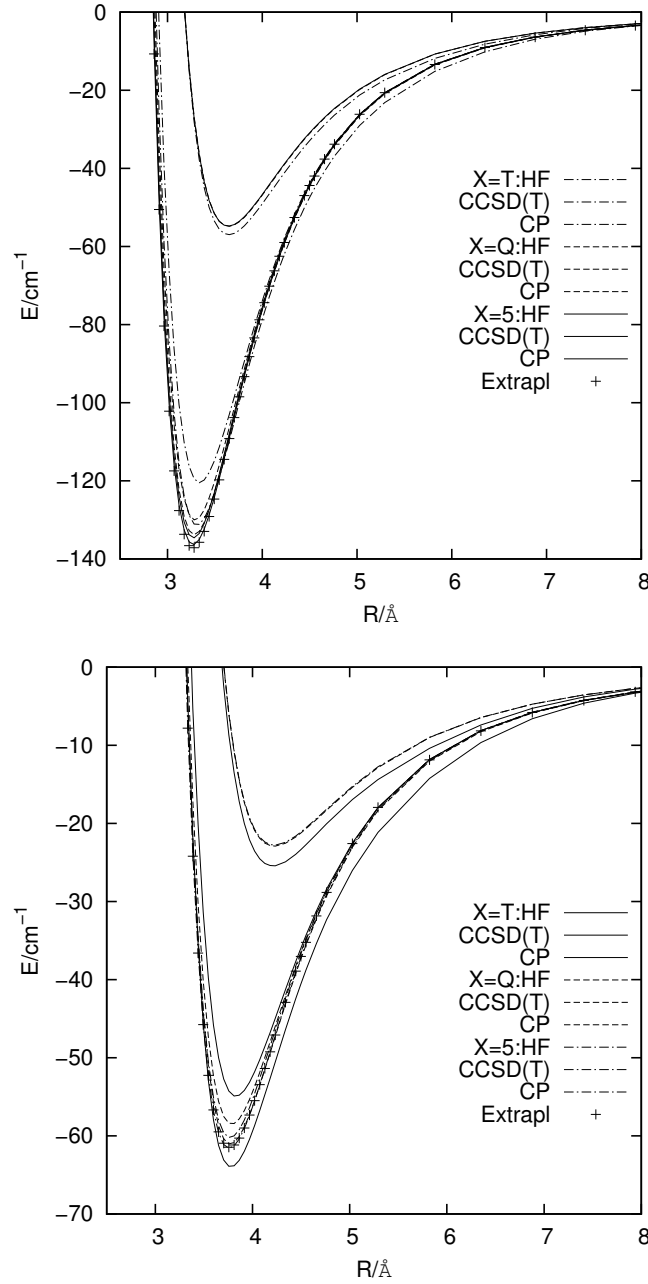


FIGURE 7.12 – Les résultats HF, RCCSD(T) et RCCSD(T)+CP pour les états $^3\Pi$ en haut et $^3\Sigma^-$ en bas; les points correspondent aux énergies extrapolées RCCSD(T)/aVXZ, $X=T, Q, 5$ de la molécule I^+He .

Les points extrapolés sont fittés par le modèle d'équation Tang Toennies étendu en utilisant la méthode des moindres carrés. Les paramètres obtenus du fit pour les potentiels d'interaction de ces deux états sont donnés dans le tableau (7.21). Les RMS sont au maximum $0,06 \text{ cm}^{-1}$ pour les deux états. L'énergie de moment quadrupolaire/moment dipolaire induit entre I^+/He a une dépendance radiale $1/R^8$ et donne une contribution pour le coefficient C_8 [9]. Selon ces paramètres, les origines de la différence entre les deux potentiels viennent d'une part du C_6 plus important pour l'état $^3\Pi$, et d'autre part du coefficient A et C_8 plus importants pour l'état

TABLE 7.19 – Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T)+CBS et RCCSD(T)+CP avec les bases aVXZ, $X= T, Q, 5$ pour les états $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$ de la molécule $I^+-\text{He}$.

X	$^3\Pi$				$^3\Sigma^-$			
	T	Q	5	CBS	T	Q	5	CBS
$R_e(X)$	3.33	3.28	3.28	3.28	3.76	3.76	3.76	3.76
$D_e(X)$	131.16	133.81	136.29	137.11	63.89	61.02	61.58	61.45
$R_e(X)+\text{CP}$	3.33	3.28	3.28		3.81	3.81	3.76	
$D_e(X)+\text{CP}$	120.49	129.99	134.58		54.88	58.41	60.20	

TABLE 7.20 – Les comparaison pour les géométries d'équilibre et les coefficients de dispersion pour les états $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$ de la molécule $I^+\text{He}$

source	méthode	année	R_e $\text{\AA}$	D_e cm^{-1}	C_6 $\text{\AA}^6\text{cm}^{-1}$	C_8 $\text{\AA}^8\text{cm}^{-1}$
$^3\Sigma^-$						
Buchachenko et al. [30]	UCCSD(T) ^a	2005	3.76	63.6	4.56^4 ^b	7.40^5
Notre travail	RCCSD(T) ^c	2012	3.76	61.4	3.11^3	1.28^6
$^3\Pi$						
Buchachenko et al. [30]	UCCSD(T)	2005	3.25	143.9	1.06^5	7.64^5
Notre travail	RCCSD(T)	2012	3.28	137.1	8.56^4	8.21^5

^a. UCCSD(T)/aVQZ+ Spline interpolation avec $4d^{10}$ corrélés

^b. L'exposant signifie ici la puissance de dix

^c. RCCSD(T)/aVXZ + CBS

$^3\Sigma^-$. Le terme C_6 représente l'énergie de dispersion entre I^+/He toujours négative. Le coefficient A représente l'énergie d'échange toujours positive.

TABLE 7.21 – Les paramètres fittés pour les états $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$ de la molécule $I^+\text{He}$ avec les coefficients C_8 activés.

Coeff.	A	b	c	C_4	C_6	C_8	RMS
	E_h	a_0^{-1}	a_0^{-2}	$a_0^4 E_h$	$a_0^6 E_h$	$a_0^8 E_h$	E_h
$^3\Sigma^-$	19.9	1.26	0.055	0.705	2.7	950	2.6×10^{-7}
err.	0.7	0.01	0.002	0	0.5	40	
$^3\Pi$	7.7	1.11	0.078	0.705	17.8	610	1.0×10^{-7}
err.	0.2	0.01	0.001	0	0.2	20	

Les énergies ab initio RHF et RCCSD(T) avec les bases aVXZ ($X= T, Q, 5$) et les énergies extrapolées sont données dans les deux tableaux (7.22) et (7.23) pour les états $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$ respectivement.

TABLE 7.22 – Les énergies ab initio absolues et extrapolées en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^3\Sigma^-$ de la molécule I^+He

R(a_0)	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		E(extpl.)
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
5.0	-0.1581527	-0.3126460	-0.1592725	-0.3262893	-0.1595308	-0.3302867	-0.3323936
5.1	-0.1596647	-0.3139670	-0.1607787	-0.3275885	-0.1610363	-0.3315764	-0.3336819
5.2	-0.1609321	-0.3150626	-0.1620409	-0.3286639	-0.1622977	-0.3326429	-0.3347469
5.3	-0.1619925	-0.3159688	-0.1630967	-0.3295513	-0.1633528	-0.3335221	-0.3356247
5.4	-0.1628784	-0.3167160	-0.1639785	-0.3302811	-0.1642339	-0.3342444	-0.3363455
5.5	-0.1636170	-0.3173300	-0.1647136	-0.3308792	-0.1649684	-0.3348358	-0.3369355
5.6	-0.1642318	-0.3178327	-0.1653254	-0.3313673	-0.1655796	-0.3353182	-0.3374163
5.7	-0.1647426	-0.3182425	-0.1658337	-0.3317641	-0.1660873	-0.3357099	-0.3378065
5.8	-0.1651662	-0.3185751	-0.1662551	-0.3320849	-0.1665081	-0.3360264	-0.3381215
5.9	-0.1655167	-0.3188435	-0.1666038	-0.3323430	-0.1668564	-0.3362809	-0.3383747
6.0	-0.1658062	-0.3190588	-0.1668918	-0.3325493	-0.1671439	-0.3364841	-0.3385766
6.1	-0.1660447	-0.3192303	-0.1671290	-0.3327130	-0.1673808	-0.3366452	-0.3387366
6.2	-0.1662408	-0.3193657	-0.1673241	-0.3328418	-0.1675755	-0.3367719	-0.3388622
6.3	-0.1664015	-0.3194715	-0.1674839	-0.3329422	-0.1677351	-0.3368704	-0.3389600
6.4	-0.1665328	-0.3195532	-0.1676146	-0.3330193	-0.1678655	-0.3369459	-0.3390348
6.5	-0.1666398	-0.3196152	-0.1677211	-0.3330777	-0.1679718	-0.3370029	-0.3390913
6.6	-0.1667267	-0.3196613	-0.1678075	-0.3331209	-0.1680581	-0.3370449	-0.3391330
6.7	-0.1667969	-0.3196946	-0.1678774	-0.3331520	-0.1681278	-0.3370748	-0.3391626
6.8	-0.1668533	-0.3197177	-0.1679336	-0.3331734	-0.1681839	-0.3370952	-0.3391828
6.9	-0.1668985	-0.3197326	-0.1679786	-0.3331871	-0.1682288	-0.3371080	-0.3391955
7.0	-0.1669343	-0.3197412	-0.1680144	-0.3331947	-0.1682645	-0.3371148	-0.3392022
7.1	-0.1669626	-0.3197448	-0.1680425	-0.3331976	-0.1682926	-0.3371170	-0.3392045
7.2	-0.1669846	-0.3197445	-0.1680645	-0.3331969	-0.1683146	-0.3371156	-0.3392032
7.3	-0.1670016	-0.3197413	-0.1680814	-0.3331934	-0.1683315	-0.3371115	-0.3391992
7.4	-0.1670144	-0.3197360	-0.1680941	-0.3331878	-0.1683442	-0.3371055	-0.3391933
7.5	-0.1670238	-0.3197291	-0.1681036	-0.3331806	-0.1683537	-0.3370979	-0.3391857
7.6	-0.1670305	-0.3197211	-0.1681103	-0.3331725	-0.1683604	-0.3370894	-0.3391773
7.7	-0.1670349	-0.3197123	-0.1681149	-0.3331635	-0.1683650	-0.3370802	-0.3391680
7.8	-0.1670376	-0.3197030	-0.1681177	-0.3331542	-0.1683679	-0.3370706	-0.3391586
7.9	-0.1670389	-0.3196935	-0.1681191	-0.3331446	-0.1683693	-0.3370609	-0.3391488
8.0	-0.1670390	-0.3196839	-0.1681195	-0.3331350	-0.1683697	-0.3370512	-0.3391391
8.2	-0.1670367	-0.3196651	-0.1681178	-0.3331161	-0.1683681	-0.3370322	-0.3391200
8.4	-0.1670323	-0.3196470	-0.1681141	-0.3330982	-0.1683644	-0.3370142	-0.3391018
8.5	-0.1670296	-0.3196385	-0.1681118	-0.3330898	-0.1683621	-0.3370057	-0.3390932
8.6	-0.1670267	-0.3196303	-0.1681093	-0.3330817	-0.1683596	-0.3369976	-0.3390850
8.8	-0.1670206	-0.3196149	-0.1681040	-0.3330666	-0.1683542	-0.3369825	-0.3390696
9.0	-0.1670145	-0.3196009	-0.1680985	-0.3330529	-0.1683487	-0.3369689	-0.3390559
9.5	-0.1670004	-0.3195722	-0.1680853	-0.3330246	-0.1683354	-0.3369407	-0.3390273
10.0	-0.1669887	-0.3195500	-0.1680737	-0.3330032	-0.1683240	-0.3369193	-0.3390063
11.0	-0.1669704	-0.3195185	-0.1680561	-0.3329744	-0.1683068	-0.3368908	-0.3389785
12.0	-0.1669569	-0.3194976	-0.1680445	-0.3329572	-0.1682952	-0.3368737	-0.3389617
13.0	-0.1669472	-0.3194837	-0.1680367	-0.3329463	-0.1682874	-0.3368629	-0.3389510
14.0	-0.1669405	-0.3194746	-0.1680313	-0.3329391	-0.1682821	-0.3368558	-0.3389440
15.0	-0.1669359	-0.3194688	-0.1680275	-0.3329342	-0.1682782	-0.3368509	-0.3389389
16.0	-0.1669329	-0.3194649	-0.1680247	-0.3329307	-0.1682755	-0.3368475	-0.3389356
17.0	-0.1669307	-0.3194623	-0.1680227	-0.3329282	-0.1682735	-0.3368450	-0.3389331
18.0	-0.1669292	-0.3194605	-0.1680211	-0.3329264	-0.1682719	-0.3368432	-0.3389313
19.0	-0.1669280	-0.3194591	-0.1680200	-0.3329251	-0.1682708	-0.3368419	-0.3389300
20.0	-0.1669271	-0.3194581	-0.1680191	-0.3329240	-0.1682699	-0.3368408	-0.3389289
40.0	-0.1669234	-0.3194539	-0.1680153	-0.3329198	-0.1682661	-0.3368367	-0.3389248
100.0	-0.1669231	-0.3194536	-0.1680151	-0.3329196	-0.1682659	-0.3368364	-0.3389245

TABLE 7.23 – Les énergies ab initio absolues et extrapolées en E_h (+ 297 E_h) pour l'état $^3\Pi$ de la molécule I^+He

$R(a_0)$	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		E(extpl.)
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
5.0	-0.1636981	-0.3178280	-0.1648224	-0.3314531	-0.1650808	-0.3354385	-0.3375429
5.1	-0.1643826	-0.3183532	-0.1655008	-0.3319564	-0.1657589	-0.3359338	-0.3380369
5.2	-0.1649453	-0.3187727	-0.1660580	-0.3323565	-0.1663156	-0.3363264	-0.3384282
5.3	-0.1654061	-0.3191050	-0.1665139	-0.3326715	-0.1667711	-0.3366346	-0.3387353
5.4	-0.1657821	-0.3193657	-0.1668857	-0.3329168	-0.1671422	-0.3368738	-0.3389731
5.5	-0.1660875	-0.3195677	-0.1671874	-0.3331051	-0.1674433	-0.3370565	-0.3391547
5.6	-0.1663343	-0.3197218	-0.1674311	-0.3332472	-0.1676864	-0.3371936	-0.3392907
5.7	-0.1665328	-0.3198370	-0.1676268	-0.3333517	-0.1678815	-0.3372939	-0.3393899
5.8	-0.1666912	-0.3199209	-0.1677829	-0.3334261	-0.1680372	-0.3373646	-0.3394597
5.9	-0.1668169	-0.3199795	-0.1679066	-0.3334765	-0.1681603	-0.3374118	-0.3395059
6.0	-0.1669156	-0.3200180	-0.1680037	-0.3335079	-0.1682569	-0.3374404	-0.3395336
6.1	-0.1669923	-0.3200406	-0.1680790	-0.3335244	-0.1683318	-0.3374545	-0.3395470
6.2	-0.1670511	-0.3200507	-0.1681366	-0.3335293	-0.1683891	-0.3374574	-0.3395492
6.3	-0.1670953	-0.3200513	-0.1681800	-0.3335254	-0.1684321	-0.3374518	-0.3395429
6.4	-0.1671279	-0.3200444	-0.1682118	-0.3335148	-0.1684635	-0.3374397	-0.3395302
6.5	-0.1671510	-0.3200321	-0.1682344	-0.3334994	-0.1684858	-0.3374230	-0.3395130
6.6	-0.1671666	-0.3200159	-0.1682496	-0.3334806	-0.1685008	-0.3374030	-0.3394926
6.7	-0.1671763	-0.3199968	-0.1682589	-0.3334594	-0.1685099	-0.3373809	-0.3394702
6.8	-0.1671813	-0.3199759	-0.1682637	-0.3334368	-0.1685144	-0.3373574	-0.3394463
6.9	-0.1671827	-0.3199539	-0.1682649	-0.3334135	-0.1685154	-0.3373332	-0.3394219
7.0	-0.1671812	-0.3199314	-0.1682633	-0.3333898	-0.1685137	-0.3373089	-0.3393974
7.1	-0.1671776	-0.3199088	-0.1682596	-0.3333663	-0.1685099	-0.3372849	-0.3393733
7.2	-0.1671725	-0.3198865	-0.1682544	-0.3333433	-0.1685046	-0.3372613	-0.3393496
7.3	-0.1671661	-0.3198648	-0.1682481	-0.3333209	-0.1684981	-0.3372384	-0.3393264
7.4	-0.1671590	-0.3198437	-0.1682409	-0.3332993	-0.1684909	-0.3372165	-0.3393045
7.5	-0.1671513	-0.3198235	-0.1682332	-0.3332785	-0.1684832	-0.3371954	-0.3392834
7.6	-0.1671433	-0.3198042	-0.1682252	-0.3332588	-0.1684752	-0.3371754	-0.3392634
7.7	-0.1671351	-0.3197857	-0.1682171	-0.3332400	-0.1684670	-0.3371564	-0.3392442
7.8	-0.1671268	-0.3197682	-0.1682089	-0.3332222	-0.1684588	-0.3371385	-0.3392262
7.9	-0.1671186	-0.3197517	-0.1682008	-0.3332054	-0.1684507	-0.3371215	-0.3392092
8.0	-0.1671105	-0.3197360	-0.1681929	-0.3331895	-0.1684428	-0.3371056	-0.3391932
8.2	-0.1670949	-0.3197073	-0.1681776	-0.3331605	-0.1684276	-0.3370765	-0.3391640
8.4	-0.1670803	-0.3196818	-0.1681634	-0.3331350	-0.1684135	-0.3370509	-0.3391384
8.5	-0.1670734	-0.3196702	-0.1681568	-0.3331234	-0.1684069	-0.3370393	-0.3391267
8.6	-0.1670667	-0.3196592	-0.1681504	-0.3331125	-0.1684005	-0.3370285	-0.3391158
8.8	-0.1670544	-0.3196392	-0.1681386	-0.3330927	-0.1683887	-0.3370087	-0.3390959
9.0	-0.1670432	-0.3196215	-0.1681279	-0.3330754	-0.1683781	-0.3369914	-0.3390786
9.5	-0.1670199	-0.3195859	-0.1681055	-0.3330405	-0.1683557	-0.3369566	-0.3390436
10.0	-0.1670021	-0.3195591	-0.1680881	-0.3330149	-0.1683385	-0.3369310	-0.3390184
11.0	-0.1669771	-0.3195227	-0.1680641	-0.3329811	-0.1683148	-0.3368976	-0.3389855
12.0	-0.1669606	-0.3194999	-0.1680492	-0.3329612	-0.1682999	-0.3368778	-0.3389658
13.0	-0.1669495	-0.3194853	-0.1680395	-0.3329488	-0.1682903	-0.3368655	-0.3389537
14.0	-0.1669420	-0.3194758	-0.1680331	-0.3329407	-0.1682839	-0.3368575	-0.3389456
15.0	-0.1669371	-0.3194697	-0.1680287	-0.3329352	-0.1682795	-0.3368520	-0.3389401
16.0	-0.1669337	-0.3194656	-0.1680255	-0.3329315	-0.1682763	-0.3368483	-0.3389364
17.0	-0.1669313	-0.3194628	-0.1680232	-0.3329288	-0.1682740	-0.3368456	-0.3389337
18.0	-0.1669296	-0.3194608	-0.1680215	-0.3329268	-0.1682723	-0.3368436	-0.3389317
19.0	-0.1669283	-0.3194594	-0.1680203	-0.3329253	-0.1682711	-0.3368422	-0.3389302
20.0	-0.1669273	-0.3194583	-0.1680193	-0.3329242	-0.1682701	-0.3368411	-0.3389291
40.0	-0.1669234	-0.3194539	-0.1680153	-0.3329198	-0.1682661	-0.3368367	-0.3389248
100.0	-0.1669231	-0.3194536	-0.1680151	-0.3329196	-0.1682659	-0.3368364	-0.3389245

3.3 Constantes spectroscopiques

Notre calcul variationnel avec $N=250$ fonctions de Laguerre pour la fonction d'onde atteint la convergence au quatrième décimal pour les énergies vibrationnelles $G(v)$ et les constantes rotationnelles B_v . Les niveaux vibrationnels et les intervalles $\Delta G(v)$ et les constantes B_v correspondants avec $\Omega = 2$ et $J = 2$ pour l'état X_2 sont donnés dans le tableau (7.24). Nous avons trouvés cinq états vibrationnels liés. L'énergie d'équilibre est de $-137,17 \text{ cm}^{-1}$. L'énergie de point zéro E_0 est $-100,39 \text{ cm}^{-1}$, si Ω est choisi d'être égal à zéro l'énergie E_0 est $-101,14 \text{ cm}^{-1}$. La différence de $0,75 \text{ cm}^{-1}$ est l'énergie du moment cinétique électronique. Certaines constantes spectroscopiques pour l'état X_2 sont dérivées selon les premiers niveaux de B_v et données dans le tableau (7.25).

TABLE 7.24 – Les énergies vibrationnelles $G(v)$, intervalles vibrationnels $\Delta G(v)$ et constantes B_v de l'état X_2 de la molécule $^4\text{He}^{127}\text{I}^+$.

v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	$\Delta G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}
0	-100.39	0	0,3759
1	-47.87	52.52	0,3039
2	-18.24	29.64	0,2204
3	-5.09	13.14	0,1355
4	-0.75	4.34	0.0642

TABLE 7.25 – Des constantes de géométrie d'équilibre, les constantes dérivées selon les premières valeurs de B_v de l'état X_2 de la molécule $^4\text{He}^{127}\text{I}^+$.

	D_e cm^{-1}	R_e $\text{\AA}$	B_e cm^{-1}	α_e cm^{-1}	β_e cm^{-1}	γ_e cm^{-1}
$^3\Pi_2$	137.17	3.28	0.4044	0.05028	-0.01332	-0.001683

3.4 DMC

Nous n'avons pas utilisé DIM dans calculs DMC pour le système I^+He_n . Les trois parties $V_{\Pi}(r_i)$, $V_{He_j He_k}(r_{jk})$ et $V_{\mu He_{mn}}(r_m, r_n, r_{mn})$ construisent le potentiel total pour le DMC. Ayant perdu un électron de valence, le rayon van der Waals du cation d'iode I^+ est plus petit que celui de l'iode neutre et l'atome d'hélium peut approcher un peu plus au cation d'iode. La fonction d'essai pour le DMC utilise une nouvelle fonction exponentielle du type "jastrow modifié" pour la partie à courte distance.

Dans le calcul DMC, les paramètres activés pour la fonction $\phi(r_{I+He_n})$ ont les valeurs de 1.0 à 0.5 pour le a_1 , et de 0.3 à 1.0 pour le a_2 . Les paramètres pour la fonction $\chi(r_{I+,com})$ ont les valeurs de 5.4 à 5.2 pour le a_3 et toujours à 15 pour le a_4 . La fonction $\phi(r_{He_m He_p})$ a le paramètre a_1 de 2.0 à 0.5 et le paramètre a_2 de 6.0 à 8.0. La fonction $\chi(r_{He_n,com})$ a le paramètre a_3 de 4.6 à 4.3 et le paramètre a_4 toujours à 5.0.

Les résultats DMC avec 2000 marcheurs, 100 u.a. pour le temps, 500 blocs et 200 pas pour chaque bloc sont donnés dans le tableau 7.26. Les énergies sont plus

grandes par rapport aux erreurs correspondantes. Chaque atome d'hélium gagne environ 100 cm^{-1} pour l'énergie de cohésion pour les neuf premiers atomes He dans l'agrégat. Les énergies ne sont donc pas extrapolées et les énergies incrémentales sont données dans le tableau 7.27. Les énergies incrémentales sont montrées dans la figure 7.13 de gauche qui montre qu'il n'y a pas le nombre magique avant le commencement de la deuxième couche. Les deux plateaux définissent les deux couches. La deuxième couche commence par $N=17$. La fermeture de la première couche à $N=16$ a été observée dans l'expérience [17]. Une augmentation progressive des énergies incrémentales de $N=12$ à 16 entre les deux plateaux montre que ces atomes de solvant ne sont pas localisés toujours dans la 1ère couche. La figure 7.13 à droite montre que les distributions sont plus contractées vers le COM par rapport à la situation pour IHe_n , et que les densités entre les deux couches sont moins prononcées de sorte qu'à partir de $N=25$ la position radiale de la deuxième couche apparaît bien claire. Une plus petite fraction de densité non nulle entre les deux couches indique aussi que la structure est plus solide que la structure de IHe_n .

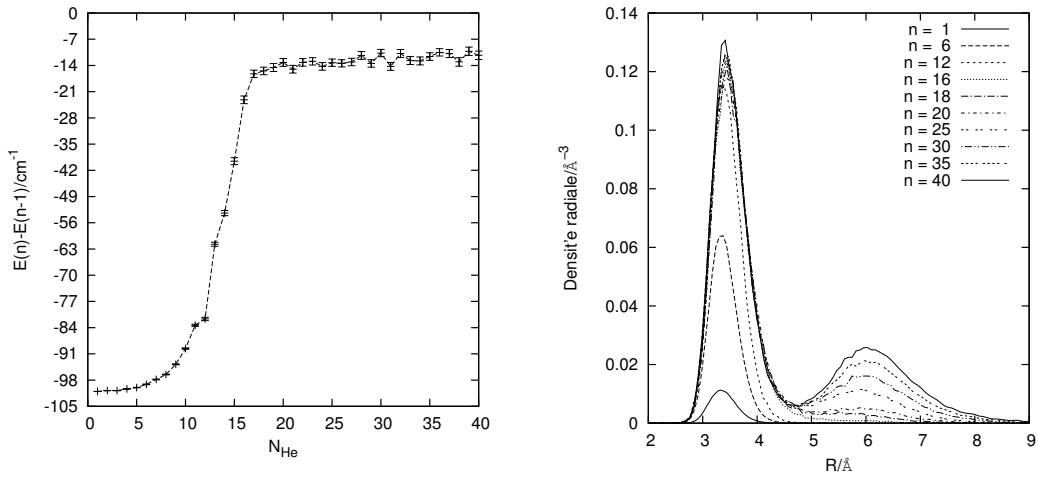


FIGURE 7.13 – Les énergies DMC incrémentales (g.) et les distributions radiales pour les agrégats $I^+\text{He}_n$, $n=1 \dots 40$.

4 $I^{++}@He_n$

4.1 Introduction

Les premier et deuxième potentiels d'ionisation pour l'atome d'iode neutre sont à 10,45 eV et 19,13 eV qui sont nettement inférieures à celle de 24,6 eV pour l'atome d'hélium He. La molécule $(IHe)^{++}$ a la configuration fondamentale $I^{++}(^4P)He(^1S)$ qui donne un seul état $^4\Sigma^-$. La méthode RHF doit dissocier correctement et l'approche RCCSD(T) donnera les résultats bien précis.

4.2 CCSD(T)

Les énergies du potentiel sont calculées pour les points de 3,0 à 8,0 a_0 avec un intervalle de 0,1 a_0 , de 8,0 à 9,0 a_0 avec un incrément de 0,2 a_0 , de 9,0 à 20,0 a_0 avec

TABLE 7.26 – Les énergies DMC (cm^{-1}) et les paramètres dans le calcul DMC pour les agrégats I^+He_n , $n=1, \dots, 40$.

N_{He}	$\Delta t/\text{u.a.}$	N_{Mar}	L_{Bloc}	N_{Bloc}	E_0/cm^{-1}	σ	L_{corr}
1.	100.	2000.	200.	500.	-101.04	0.01	1.1
2.	100.	2000.	200.	500.	-201.84	0.02	1.1
3.	100.	2000.	200.	500.	-302.63	0.02	1.1
4.	100.	2000.	200.	500.	-402.97	0.02	1.1
5.	100.	2000.	200.	500.	-502.96	0.04	1.2
6.	100.	2000.	200.	500.	-602.11	0.06	1.1
7.	100.	2000.	200.	500.	-699.94	0.06	1.1
8.	100.	2000.	200.	500.	-796.44	0.08	1.1
9.	100.	2000.	200.	500.	-890.23	0.09	1.2
10.	100.	2000.	200.	500.	-979.8	0.2	1.2
11.	100.	2000.	200.	500.	-1063.2	0.2	1.3
12.	100.	2000.	200.	500.	-1144.9	0.4	1.3
13.	100.	2000.	200.	500.	-1206.6	0.4	1.3
14.	100.	2000.	200.	500.	-1260.0	0.6	1.4
15.	100.	2000.	200.	500.	-1299.6	0.7	2.4
16.	100.	2000.	200.	500.	-1322.7	0.7	1.9
17.	100.	2000.	200.	500.	-1339.0	0.7	1.8
18.	100.	2000.	200.	500.	-1354.4	0.7	1.7
19.	100.	2000.	200.	500.	-1369.0	0.8	1.9
20.	100.	2000.	200.	500.	-1382.2	0.7	2.1
21.	100.	2000.	200.	500.	-1397.2	0.7	1.9
22.	100.	2000.	200.	500.	-1410.4	0.7	1.6
23.	100.	2000.	200.	500.	-1423.3	0.7	1.8
24.	100.	2000.	200.	500.	-1437.5	0.7	1.8
25.	100.	2000.	200.	500.	-1450.8	0.7	1.8
26.	100.	2000.	200.	500.	-1464.2	0.7	1.7
27.	100.	2000.	200.	500.	-1477.3	0.7	1.9
28.	100.	2000.	200.	500.	-1488.6	0.7	1.9
29.	100.	2000.	200.	500.	-1502.1	0.7	1.5
30.	100.	2000.	200.	500.	-1512.8	0.7	1.7
31.	100.	2000.	200.	500.	-1527.0	0.8	1.9
32.	100.	2000.	200.	500.	-1537.8	0.7	1.9
33.	100.	2000.	200.	500.	-1550.5	0.8	2.4
34.	100.	2000.	200.	500.	-1563.3	0.7	1.8
35.	100.	2000.	200.	500.	-1574.9	0.7	1.7
36.	100.	2000.	200.	500.	-1585.4	0.7	1.4
37.	100.	2000.	200.	500.	-1596.2	0.8	1.8
38.	100.	2000.	200.	500.	-1609.3	0.8	2.0
39.	100.	2000.	200.	500.	-1619.5	0.8	2.9
40.	100.	2000.	200.	500.	-1630.8	0.8	1.8

TABLE 7.27 – Les énergies incrémentales et les erreurs correspondantes des résultats DMC (cm^{-1}) pour $I^+\text{He}_n$, $n=1 \dots 40$.

N_{He}	$E_{inc.}$	$\sigma_{inc.}$	N_{He}	$E_{inc.}$	$\sigma_{inc.}$	N_{He}	$E_{inc.}$	$\sigma_{inc.}$
1.	-101.04	0.01	15.	-39.5	0.9	29	-13	1
2.	-100.80	0.02	16.	-23	1	30	-11	1
3.	-100.79	0.03	17.	-16	1	31	-14	1
4.	-100.34	0.03	18.	-15	1	32	-11	1
5.	-99.99	0.05	19.	-15	1	33	-13	1
6.	-99.15	0.07	20.	-13	1	34	-13	1
7.	-97.83	0.08	21.	-15	1	35	-12	1
8.	-96.5	0.1	22.	-13	1	36	-10	1
9.	-93.8	0.1	23.	-13	1	37	-11	1
10.	-89.6	0.2	24.	-14	1	38	-13	1
11.	-83.4	0.3	25.	-13	1	39	-10	1
12.	-81.7	0.4	26.	-13	1	40	-11	1
13.	-61.7	0.5	27.	-13	1			
14.	-53.4	0.7	28.	-11	1			

un pas de $1,0 a_0$, à 40 et à $100 a_0$. Les mêmes ECP et aVXZ-PP sont utilisés pour l'atome d'iode. Les résultats de RHF, de RCCSD(T)+CP et de RCCSD(T)+CBS sont montrés dans la figure (7.14). Les énergies de RHF sont fortement liées parce que les énergies de charge/moment dipolaire induit sont quatre fois plus importantes que celles de $I^+\text{He}$. Les énergies de corrélation augmentent encore la profondeur du puits par 50%. La correction de CP augmente les R_e et diminue les D_e . La limite de CBS est atteinte à aV5Z, la BSSE correspondante est seulement 0,5% de D_e . Les R_e et D_e sont données dans le tableau (7.28). L'extrapolation de RCCSD(T)/aVXZ, $X=T, Q, 5$, donne l'énergie D_e avec seulement 0,6% de différence par rapport à l'énergie de RCCSD(T) à aV5Z. La convergence rapide de RHF en fonction de la taille de base garantit aussi la convergence rapide de RCCSD(T).

TABLE 7.28 – Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T)+CBS et RCCSD(T)+CP avec les bases aVXZ, $X= T, Q, 5$ pour l'état $^4\Sigma^-$ de la molécule $I^{++}\text{-He}$.

$^4\Sigma^-$	$X= T$	Q	5	CBS
$R_e(X)$	2.86	2.80	2.80	2.80
$D_e(X)$	606.76	631.78	643.36	647.17
$R_e(X)+CP$	2.86	2.86	2.80	
$D_e(X)+CP$	589.35	624.86	640.56	

Les paramètres du fit par le modèle d'équation de Tang Toennies étendu sont donnés dans le tableau (7.29). Le fit a une bonne qualité avec le R.M.S. moins de 5 cm^{-1} comparé avec la profondeur de puit vers 650 cm^{-1} , le fit introduit seulement 0,8% d'erreur. Le paramètre C_8 n'est pas défini statistiquement avec l'intervalle de confiance plus grand que sa valeur propre dans le fit. Cela montre que l'interaction de quadrupôle/dipôle induit pour I^{++}/He n'est pas caractéristique dans la molécule. Par contre la configuration $p_x^1 p_y^1 p_z^1$ a un octupôle permanent pour le cation I^{++} , donc l'interaction de moment octupolaire permanent/moment dipolaire induit entre

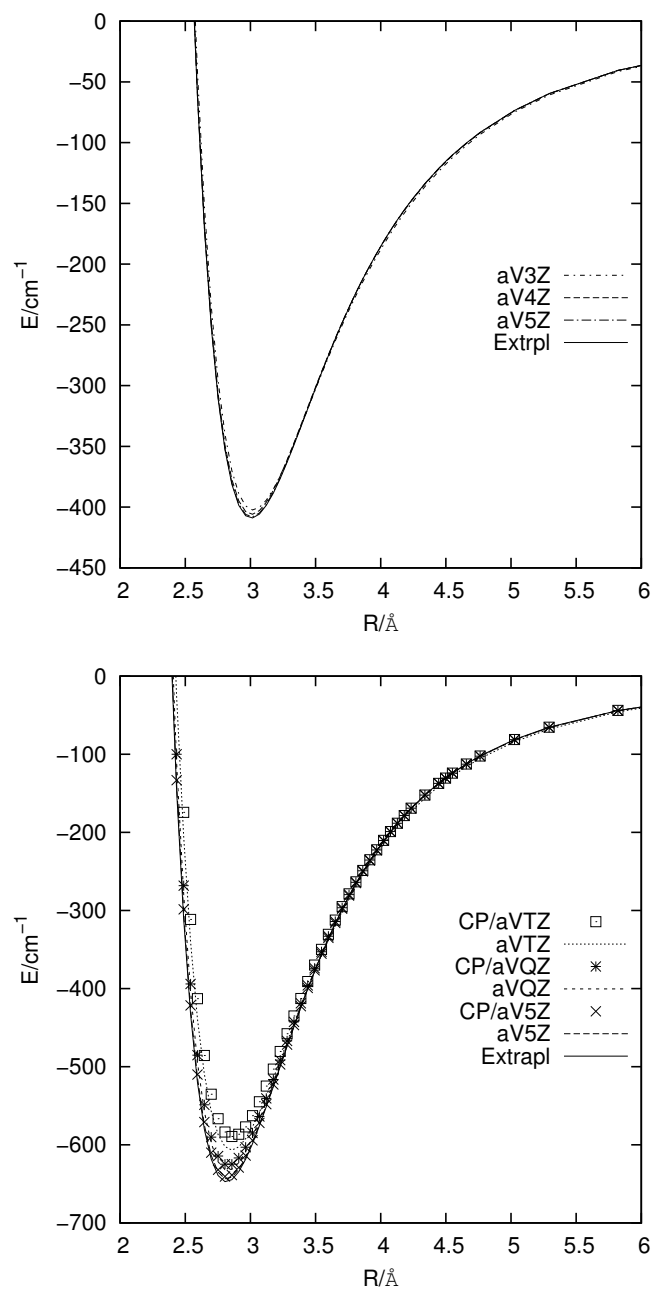


FIGURE 7.14 – Les potentiels des calculs de RHF/+CBS en haut, et de RCCSD(T)/+CP/+CBS en bas pour l'état $4\Sigma^-$ de la molécule $I^{++}-He$.

I^{++}/He est typique pour la molécule avec une dépendance radiale $1/R^{10}$, et cette interaction est toujours attractive et s'avère très importante à la distance intermédiaire avec son coefficient C_{10} plusieurs milles fois plus grand que les C_6 et C_4 .

TABLE 7.29 – Les paramètres fittés pour l'état $^4\Sigma^-$ de la molécule $I^{++}He$

Coeff.	A	b	c	C_4	C_6	C_{10}	RMS
	E_h	a_0^{-1}	a_0^{-2}	$a_0^4 E_h$	$a_0^6 E_h$	$a_0^{10} E_h$	E_h
$^4\Sigma^-$	15.3	1.360	0.054	2.82	7.9	65×10^3	2×10^{-6}
err.	0.1	0.005	0.001	0.00	0.6	2×10^3	

Les énergies ab initio absolues et extrapolées de RHF et de RCCSD(T) avec trois bases augmentées aug-cc-pVXZ, $X = T, Q$, et 5, sont données dans le tableau suivant.

4.3 Constantes spectroscopiques

Les intervalles vibrationnels et les constantes rotationnelles du calcul variationnel, avec 300 fonctions de Laguerre sont données dans le tableau (7.31) ($J=3/2$, $\Omega=3/2$) pour l'état fondamental $^4\Sigma^-$. Nos résultats donnent douze niveaux vibrationnels. L'énergie $E_0 = -563,61 \text{ cm}^{-1}$ avec $\Omega=3/2$. L'énergie d'équilibre du calcul variationnel donne $E_e = -647,41 \text{ cm}^{-1}$. L'énergie du moment cinétique électroniques donne une contribution positive de $0,79 \text{ cm}^{-1}$. Certaines constantes $\alpha_e, \beta_e, \gamma_e, B_e$ et R_e déduites depuis les quatre premiers valeurs de B_v sont données dans le tableau (7.32).

4.4 DMC

La construction du potentiel d'interaction total V_{int} pour les agrégats $I^{++}@He_n$ comprend une nouvelle interaction. Nous avons tenu compte de la rétro-induction sur le dopant I^{++} introduit par un dipôle induit d'hélium. Notre calcul ab initio CCSD(T)/aVTZ utilisant "Lattice Points" donne $32,71 a_0^3$ pour la polarisabilité d'iode. Les fonctions d'essai utilisées sont du même type que celles pour I^+He_n (Allez voir le chapitre 4 pour la détaille!). Les paramètres ont $a_1 = 0,5$, $a_2 = 0,5 - 1,0$ pour la fonction $\phi(r_{I^{++}He_n})$ et $a_3 = 4,8$ et $a_4 = 20,0$ pour la fonction $\chi(r_{I^{++},com})$. Les $a_1 = 0,5$ et $a_2 = 10 - 20$ pour la fonction $\phi(r_{He_nHe_m})$ et les $a_3 = 3,8$ et $a_4 = 4,0 - 6,0$ pour la fonction $\chi(r_{He_n,com})$.

La figure 7.15 à gauche pour les énergies E_0 des agrégats $N = 1 - 30$ montre deux courbures pour deux couches en global. Les énergies incrémentales dans la figure 7.15 de droite montrent un nombre magique bien défini à $N = 12$ où se trouve la structure icosaèdre. La transition après le nombre magique entre $N = 13$ et 16 avant d'arriver au deuxième plateau suggère que la première couche est complète probablement à $N = 16$.

Les distributions radiale et angulaire sont montrées dans les deux figures (7.16). La distribution de la densité radiale montre sans ambiguïté que la 1ère couche est complète à $N_{He} = 16$ avant lequel il n'y a aucune contribution de la distribution dans la 2ème couche. Cette observation est comparée avec la distribution radiale

TABLE 7.30 – Les énergies ab initio absolues et extrapolées en E_h (+ 296 E_h) pour l'état $^4\Sigma^-$ de la molécule I^+He

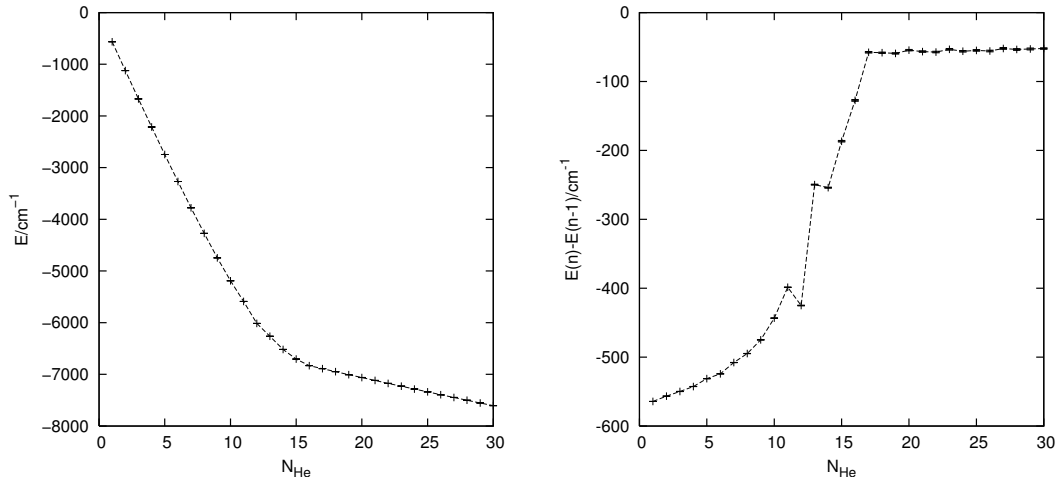
R(a_0)	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		E(extpl.)
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
3.2	0.5713180	0.4434801	0.5693245	0.4327882	0.5689342	0.4297749	0.4282776
3.4	0.5411699	0.4141859	0.5394927	0.4039521	0.5391965	0.4010852	0.3996395
3.6	0.5200678	0.3940300	0.5185896	0.3841513	0.5183409	0.3813833	0.3799748
3.8	0.5054057	0.3803070	0.5040574	0.3707163	0.5038301	0.3680168	0.3666382
4.0	0.4953256	0.3710988	0.4940634	0.3617426	0.4938442	0.3590923	0.3577387
4.1	0.4915697	0.3677432	0.4903392	0.3584864	0.4901216	0.3558559	0.3545131
4.2	0.4884892	0.3650365	0.4872850	0.3558685	0.4870679	0.3532556	0.3519224
4.3	0.4859741	0.3628680	0.4847918	0.3537790	0.4845747	0.3511817	0.3498571
4.4	0.4839308	0.3611440	0.4827671	0.3521252	0.4825498	0.3495423	0.3482252
4.5	0.4822803	0.3597863	0.4811326	0.3508298	0.4809150	0.3482601	0.3469496
4.6	0.4809557	0.3587288	0.4798222	0.3498277	0.4796044	0.3472704	0.3459656
4.7	0.4799008	0.3579168	0.4787800	0.3490648	0.4785621	0.3465192	0.3452192
4.8	0.4790682	0.3573042	0.4779589	0.3484960	0.4777411	0.3459616	0.3446658
4.9	0.4784182	0.3568530	0.4773196	0.3480839	0.4771020	0.3455601	0.3442678
5.0	0.4779177	0.3565317	0.4768288	0.3477974	0.4766117	0.3452837	0.3439946
5.1	0.4775389	0.3563141	0.4764590	0.3476110	0.4762426	0.3451067	0.3438204
5.2	0.4772588	0.3561789	0.4761871	0.3475036	0.4759715	0.3450080	0.3437243
5.3	0.4770583	0.3561085	0.4759942	0.3474580	0.4757795	0.3449704	0.3436889
5.4	0.4769216	0.3560884	0.4758643	0.3474601	0.4756506	0.3449796	0.3437003
5.5	0.4768356	0.3561070	0.4757845	0.3474983	0.4755718	0.3450243	0.3437470
5.6	0.4767896	0.3561549	0.4757440	0.3475635	0.4755323	0.3450951	0.3438196
5.7	0.4767747	0.3562243	0.4757342	0.3476481	0.4755235	0.3451847	0.3439108
5.8	0.4767839	0.3563091	0.4757479	0.3477462	0.4755381	0.3452871	0.3440146
5.9	0.4768114	0.3564044	0.4757793	0.3478531	0.4755704	0.3453976	0.3441265
6.0	0.4768523	0.3565064	0.4758237	0.3479650	0.4756157	0.3455127	0.3442428
6.1	0.4769031	0.3566121	0.4758776	0.3480791	0.4756703	0.3456294	0.3443605
6.2	0.4769607	0.3567190	0.4759378	0.3481931	0.4757312	0.3457458	0.3444778
6.3	0.4770227	0.3568255	0.4760020	0.3483054	0.4757961	0.3458600	0.3445928
6.4	0.4770872	0.3569301	0.4760684	0.3484148	0.4758632	0.3459711	0.3447046
6.5	0.4771529	0.3570319	0.4761355	0.3485203	0.4759309	0.3460782	0.3448122
6.6	0.4772186	0.3571301	0.4762024	0.3486215	0.4759984	0.3461808	0.3449153
6.7	0.4772834	0.3572244	0.4762681	0.3487180	0.4760647	0.3462784	0.3450134
6.8	0.4773467	0.3573142	0.4763321	0.3488095	0.4761293	0.3463711	0.3451064
6.9	0.4774082	0.3573996	0.4763940	0.3488960	0.4761917	0.3464585	0.3451941
7.0	0.4774673	0.3574803	0.4764535	0.3489776	0.4762517	0.3465410	0.3452769
7.1	0.4775241	0.3575565	0.4765104	0.3490544	0.4763091	0.3466186	0.3453548
7.2	0.4775783	0.3576283	0.4765647	0.3491264	0.4763638	0.3466914	0.3454277
7.3	0.4776298	0.3576957	0.4766163	0.3491941	0.4764158	0.3467596	0.3454962
7.4	0.4776788	0.3577590	0.4766652	0.3492574	0.4764651	0.3468235	0.3455603
7.5	0.4777252	0.3578183	0.4767116	0.3493168	0.4765118	0.3468834	0.3456203
7.6	0.4777692	0.3578740	0.4767554	0.3493724	0.4765559	0.3469393	0.3456764
7.7	0.4778107	0.3579261	0.4767969	0.3494244	0.4765975	0.3469917	0.3457288
7.8	0.4778500	0.3579749	0.4768360	0.3494732	0.4766368	0.3470407	0.3457779
7.9	0.4778871	0.3580206	0.4768729	0.3495188	0.4766738	0.3470865	0.3458238
8.0	0.4779222	0.3580635	0.4769077	0.3495616	0.4767087	0.3471293	0.3458667
8.2	0.4779866	0.3581415	0.4769716	0.3496392	0.4767726	0.3472070	0.3459445
8.4	0.4780442	0.3582103	0.4770284	0.3497075	0.4768293	0.3472752	0.3460127
8.5	0.4780706	0.3582417	0.4770544	0.3497385	0.4768553	0.3473062	0.3460438
8.6	0.4780955	0.3582711	0.4770790	0.3497677	0.4768798	0.3473352	0.3460728
8.8	0.4781414	0.3583250	0.4771241	0.3498209	0.4769247	0.3473882	0.3461257
9.0	0.4781823	0.3583728	0.4771643	0.3498680	0.4769647	0.3474350	0.3461725
9.5	0.4782665	0.3584704	0.4772473	0.3499640	0.4770472	0.3475305	0.3462677
10.0	0.4783304	0.3585440	0.4773107	0.3500364	0.4771104	0.3476026	0.3463396
11.0	0.4784184	0.3586445	0.4773984	0.3501350	0.4771977	0.3477008	0.3464372
12.0	0.4784745	0.3587078	0.4774535	0.3501960	0.4772526	0.3477616	0.3464976
13.0	0.4785118	0.3587494	0.4774894	0.3502355	0.4772885	0.3478009	0.3465369
14.0	0.4785371	0.3587773	0.4775137	0.3502620	0.4773128	0.3478273	0.3465633
15.0	0.4785546	0.3587964	0.4775307	0.3502803	0.4773297	0.3478456	0.3465814
16.0	0.4785669	0.3588097	0.4775427	0.3502933	0.4773418	0.3478586	0.3465945
17.0	0.4785758	0.3588193	0.4775515	0.3503028	0.4773506	0.3478680	0.3466040
18.0	0.4785824	0.3588263	0.4775581	0.3503098	0.4773571	0.3478750	0.3466109
19.0	0.4785873	0.3588315	0.4775630	0.3503151	0.4773621	0.3478803	0.3466163
20.0	0.4785911	0.3588355	0.4775668	0.3503191	0.4773658	0.3478843	0.3466202
40.0	0.4786065	0.3588519	0.4775824	0.3503356	0.4773814	0.3479008	0.3466367
100.0	0.4786075	0.3588530	0.4775834	0.3503366	0.4773824	0.3479018	0.3466377

TABLE 7.31 – Les niveaux vibrationnels, les intervalles vibrationnels correspondants et les constantes rotationnelles pour l'état $^4\Sigma_{3/2}^-$ de la molécule $^4He^{127}I^{++}$ en cm^{-1} .

v	$G(v)$	$\Delta G(v)$	B_v	v	$G(v)$	$\Delta G(v)$	B_v
0	-563.61	-	0.5272	6	-47.71	34.65	0.2189
1	-417.84	145.78	0.4829	7	-25.47	22.21	0.1680
2	-298.42	119.42	0.4350	8	-12.14	13.33	0.1219
3	-204.24	94.18	0.3830	9	-4.89	7.25	0.0817
4	-133.25	70.99	0.3287	10	-1.33	3.56	0.0523
5	-82.36	50.90	0.2730	11	-0.39	0.94	0.0071

 TABLE 7.32 – Des constantes spectroscopiques déduites depuis B_v , et la distance d'équilibre et l'énergie correspondante pour l'état $^4\Sigma_{3/2}^-$ de la molécule $^4He^{127}I^{++}$ (en cm^{-1}).

	E_e cm^{-1}	R_e $\text{\AA}$	B_e cm^{-1}	α_e cm^{-1}	β_e cm^{-1}	γ_e cm^{-1}
$^4\Sigma^-$	-647,41	2,82	0.5482	0.04118	-0.00142	0.00008


 FIGURE 7.15 – Les résultats DMC pour les énergies d'agrégats (g.) et les énergies incrémentales (d.) pour les agrégats $I^{++}@He_n$

de $I^{++}@He_{17}$ qui commence à donner la contribution non négligeable dans la 2ème couche. L'observation précédente est aussi vérifiée par la distribution de la densité angulaire dans la figure (7.16) de droite. La densité angulaire est strictement zéro pour les nombres d'atomes d'hélium inférieurs à 16 dans la région de petits angles inférieurs à 0,5 rad. Quant au $I^{++}@He_{17}$, la densité angulaire augmente non négligeablement dans cet intervalle. Ce changement vient du fait que le 17-ième atome d'hélium est libre de se déplacer dans la deuxième couche qui peut par conséquent former de très petits angles avec les atomes de dopant et d'hélium dans la première couche. Avec tous ces arguments, nous pouvons confirmer que le nombre magique des agrégats $I^{++}@He_n$ est le $N = 16$. L'expérience récente [34] confirme aussi cette observation. Nos calculs 'DMA' montrent qu'il n'y a pas de transfert de charge entre

I^{++} et He.

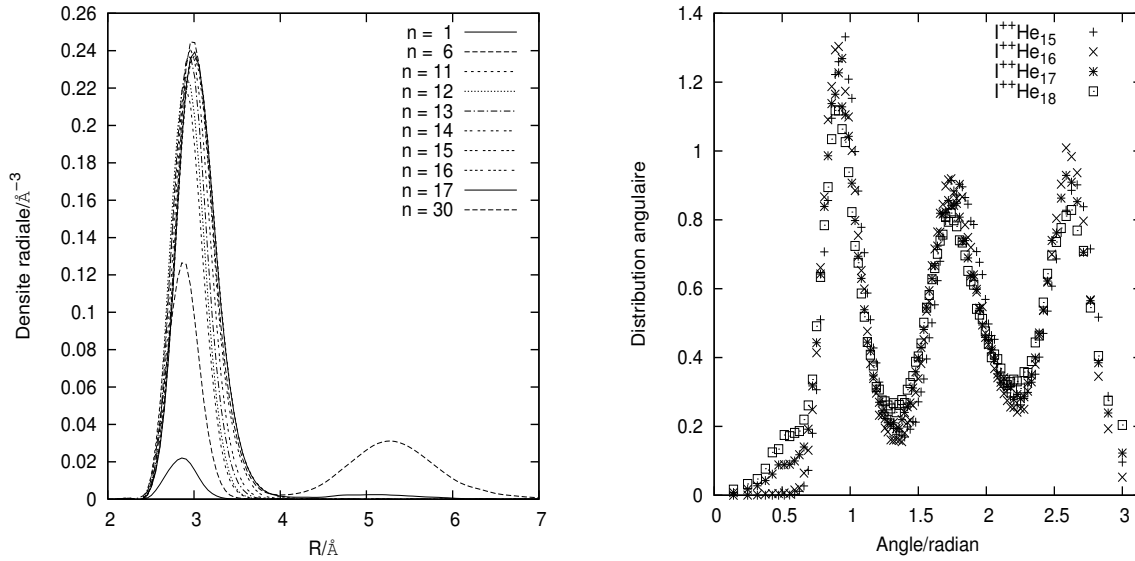


FIGURE 7.16 – Les distributions radiales (g.) et angulaires (d.) du résultat DMC pour les agrégats $I^{++}@He_n$

Il faut noter que la contribution énergétique de l'interaction attractive charge/dipôle induit entre le cation I^{++} et le dipôle induit des atomes He est quatre fois plus importante dans le cas du $I^{++}@He_n$ que dans le cas du $I^+@He_n$, et l'interaction répulsive entre les dipôles induits des atomes He est aussi plus importante mais nettement plus petite par rapport au première type d'interaction. La conséquence est telle que la densité radiale d'hélium dans la 1ère couche d'agrégat $I^{++}@He_n$ est 10 fois plus importante que la densité du liquide d'hélium ($=0,0218 \text{ Å}^{-3}$).

Les énergies DMC et extrapolées sont données dans le tableau 7.33. Les erreurs relatives sont très petites. Pour cet agrégat $I^{++}@He_n$, les atomes d'hélium dans la première couche sont très bien localisés et la probabilité d'échange d'atomes He entre les deux couches est zéro. Une structure analogue au solide est par conséquent présente au moins dans la première couche.

TABLE 7.33 – Les énergies DMC (cm^{-1}) et extrapolées pour les agrégats $I^{++}@He_n$, $n=1, \dots, 30$.

N_{He}	$\Delta t/\text{u.a.}$	N_{Mar}	L_{Bloc}	N_{Bloc}	E_0/cm^{-1}	σ	L_{corr}	E_{inc}	σ_{inc}
1.	100.	4000.	200.	500.	-564.31	0.02	1.1	-564.31	0.02
2.	100.	4000.	200.	500.	-1120.96	0.03	1.2	-556.65	0.04
3.	100.	4000.	200.	500.	-1670.78	0.09	1.1	-549.8	0.1
4.	100.	4000.	200.	500.	-2213.4	0.1	1.1	-542.6	0.1
5.	100.	4000.	200.	500.	-2744.66	0.06	1.1	-531.3	0.1
6.	100.	4000.	200.	500.	-3268.9	0.1	1.1	-524.2	0.1
7.	100.	4000.	200.	500.	-3776.8	0.1	1.1	-507.8	0.2
8.	100.	4000.	200.	500.	-4271.5	0.1	1.2	-494.7	0.2
9.	100.	4000.	200.	500.	-4746.4	0.2	1.1	-474.9	0.2
10.	100.	4000.	200.	500.	-5189.7	0.3	1.2	-443.3	0.3

Suite page suivante ...

continue depuis page précédente

N_{He}	$\Delta t/\text{u.a.}$	$N_{Marcheurs}$	L_{Blocs}	N_{Blocs}	E_0/cm^{-1}	σ	L_{corr}	E_{inc}	σ_{inc}
11.	100.	8000.	200.	500.	-5588.3	0.2	1.2	-398.6	0.4
12.	100.	8000.	200.	500.	-6013.4	0.4	1.1	-425.1	0.5
13.	100.	8000.	200.	500.	-6263.1	0.5	1.1	-249.7	0.6
14.	100.	8000.	200.	500.	-6517.2	0.7	1.1	-254.1	0.9
15.	100.	8000.	200.	500.	-6703.9	0.9	1.1	-187	1
16.	100.	16000.	200.	500.	-6831.3	0.9	1.3	-127	1
17.	100.	16000.	200.	500.	-6888.9	0.7	1.2	-58	1
18.	100.	16000.	200.	500.	-6947.2	0.7	1.4	-58	1
19.	100.	16000.	200.	500.	-7006.4	0.7	1.3	-59	1
20.	100.	16000.	200.	500.	-7060.9	0.8	1.7	-55	1
21.	100.	16000.	200.	500.	-7117.5	0.8	1.4	-57	1
22.	100.	16000.	200.	500.	-7174.8	0.8	1.8	-57	1
23.	100.	16000.	200.	500.	-7228.0	0.8	1.6	-53	1
24.	100.	16000.	200.	500.	-7284.2	0.8	1.3	-56	1
25.	100.	16000.	200.	500.	-7339.0	0.8	1.4	-55	1
26.	100.	16000.	200.	500.	-7394.8	0.9	1.8	-56	1
27.	100.	16000.	200.	500.	-7446.9	0.9	1.5	-52	1
28.	100.	16000.	200.	500.	-7500	1	1.7	-54	1
29.	100.	16000.	200.	500.	-7553	1	1.7	-53	1
30.	100.	16000.	200.	500.	-7605.3	0.6	1.6	-52	1

5 Conclusion

F. F. da Silva et al. [17] ont utilisé une formule empirique pour mesurer le rayon de l'ion dopant

$$\frac{N_s}{12} = \left(\frac{r_{\text{ion}} + r_{\text{He}}}{2r_{\text{He}}} \right)^2. \quad (7.1)$$

Cette formule est dérivée par le fait que si les atomes sont identiques, ils forment une structure icosaèdre : chaque atome a 12 voisins. Avec $N_s=16$ pour le nombre des atomes d'hélium dans la 1ère couche et la valeur de $r_{\text{He}}=2,01 \text{ \AA}$ dans le cristal, ils ont obtenu le rayon de I^+ avec $r_{\text{I}^+}=2,63 \text{ \AA}$. Les rayons déduits pour nos dopants Mg^+ , Ar^+ , I^- , I et I^+ en utilisant ce modèle empirique sont résumés dans le tableau 7.34. Il

TABLE 7.34 – Les rayons des dopants r_{ion} déduits depuis le N_s , le nombre des atomes d'hélium dans la 1ère couche du calcul DMC selon l'équation empirique de da Silva [17].

Ion	Mg^+	Ar^+	I^-	I	I^+	I^{++}
N_s	20	12	29	21	16	16
$r_{\text{ion}}/\text{\AA}$	3,18	2,01	4,24	3,31	2,63	2,63
N_{s2}	63	48	78	65	56	56

faut noter que ces rayons sont mesurés dans l'environnement de l'agrégat d'hélium et sont différents par rapport à leurs rayons van der Waals. Dans le Mg^+He_n , les forces répulsives de l'interaction d'échange de $3s-1s$ entre Mg^+-He_n repoussent les atomes

d'hélium malgré les forces attractives de charge/moment dipolaire induit entre Mg^+-He_n . Dans les I^+-He_n et Ar^+-He_n , ces forces d'échange ns-1s sont absentes. Les forces répulsives np-1s sont plus faibles à cause de symétrie. La conséquence est que le rayon de Mg^+ est plus grand que celui de Ar^+ , I^+ et I^{++} . Il faut noter que le $r_{Ar^+} = r_{He}$ et que $r_{I^{++}} = r_{I^+}$ dans l'environnement du liquide d'hélium selon cette méthode. Le choix de N_s est parfois arbitraire dans la situation floue quand les atomes de solvant sont fortement délocalisés et la fermeture de couche n'est pas bien définie. Le nombre des atomes d'hélium dans la 2ème couche N_{s2} peut aussi être estimé grossièrement en remplaçant le numérateur de la partie droite dans l'équation 7.1 par $(r_{ion} + 3r_{He})$ et en utilisant le r_{ion} mesuré par le N_s de la première couche.

Nos travaux montrent que l'interaction entre le dopant et l'atome He est un facteur dominant pour avoir une structure organisée ou délocalisée dans l'agrégat. Par conséquent avoir la bonne qualité du potentiel pour D^qHe est vital pour comprendre la structure d'un dopant dans le liquide d'hélium.

Chapitre 8

CH₃I@He_n

1 Introduction

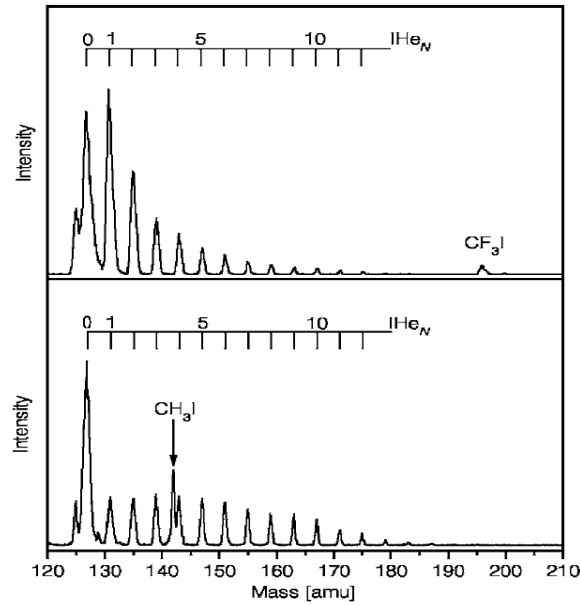


FIGURE 8.1 – L’observation expérimentale de la photodissociation de CH₃I dans l’agrégat d’hélium.

L’expérience de photodissociation de CH₃I dans l’agrégat d’hélium dans la phase gaseuse est bien connu [19–21]



La photodissociation est suivie par une recombinaison de l’atome d’iode I et de méthyle CH₃ avec l’agrégat d’hélium. La figure montre l’observation expérimentale de l’intensité de l’agrégat I@He_n avec n jusqu’à 12. Dans l’expérience de l’électron impact ionisation [34], des agrégats d’hélium dopés de l’iode chargé (I^q@He_n, q=-1,+1,+2) ont aussi été observés dans l’étape de recombinaison.

2 CH₃He

Le travail de cette section est fait par Prof. Marius Lewerenz. Dans ce modèle inspiré par l'observation expérimentale, le CH₃ conserve sa symétrie de C_{3v} et les distances entre le carbone et les trois atomes d'hydrogène C-H sont aussi fixées. La seule variable dans la géométrie est l'angle "umbrella" α qui est l'angle formé par l'axe de symétrie C_{3v} et la liaison C-H. Si l'angle α est 90° le CH₃ a une symétrie D_{3h}.

2.1 Modèle 4-D

Pour chaque angle α , la position de l'atome d'hélium par rapport au centre de masse de CH₃ est définie par les coordonnées sphériques (R, θ, ϕ) . L'axe de symétrie de C_{3v} est choisi comme l'axe de z dans les coordonnées cartésiennes qui est défini par le vecteur rejoignant le centre de masse (C.O.M.) de CH₃ et l'atome de carbone C. Dans le cas de D_{3h}, l'axe z est le produit vectoriel entre deux vecteurs définis par deux liaisons de C-H. Le produit vectoriel entre le vecteur normé de l'axe z et le vecteur normé de C-H définit l'axe y. Le produit vectoriel entre les vecteurs normés de y et de z donne le vecteur définissant l'axe x. L'angle $\phi=0^\circ$ est dans un plan qui comprend la liaison C-H et l'axe z. L'angle $\theta=0^\circ$ commence par la direction positive de l'axe z.

Le potentiel 3-D est exprimé par une fonction analytique du type de HFD avec la dépendance angulaire pour tous les paramètres,

$$V(R, \theta, \phi) = A \exp\{-b(\theta, \phi)[R - R_e(\theta, \phi)]\} + \sum_k \frac{C_k(\theta, \phi)}{R^k}, \quad (8.1)$$

avec $k=6, 8$ et la dépendance angulaire du paramètre A est absorbée dans l'exponentiel. La contrainte symétrique suivante en θ et ϕ réduit le nombre de paramètres dans l'équation (8.1),

$$\begin{aligned} V(R, \theta, -\phi) &= V(R, \theta, \phi), \\ V(R, \theta, \phi + \frac{2n\pi}{3}) &= V(R, \theta, \phi), \quad (n = 1 \dots 3). \end{aligned} \quad (8.2)$$

Les paramètres sont développés dans la base harmonique sphérique réelle T_{lm} ,

$$X(\theta, \phi) = \sum_{l,m} a_{lm} T_{lm}(\theta, \phi). \quad (8.3)$$

avec $X = b, R_e$ et C_k ($k=6,8$) et le $l_{max}=6$. Le T_{lm} est une combinaison linéaire entre Y_{lm} et Y_{lm}^* ($= Y_{l-m}$),

$$T_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{lm} + Y_{l-m}), \quad (8.4)$$

où le Y_{lm} est l'harmonique sphérique. Le T_{lm} a une relation suivante avec le polynôme de Legendre,

$$\begin{aligned} T_{lm}(z, \phi) &= \sqrt{2} N_{lm} P_{lm}(z) \cos(m \cdot \phi), & m=\text{nombre entier pair}, \\ T_{lm}(z, \phi) &= \sqrt{2} N_{lm} P_{l-m}(z) \sin(m \cdot \phi), & m=\text{nombre entier impair}, \\ T_{lm}(z, \phi) &= Y_{l0} = N_{l0} P_{l0}(z), & m=0, \end{aligned}$$

avec $z=\cos(\theta)$, $N_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$ et le P_{lm} est le polynôme de Legendre. Selon les conditions dans l'équation (8.2), $m=0, 3k$ (k est un nombre entier positif) et $m \leq l$.

2.2 Calculs ab initio

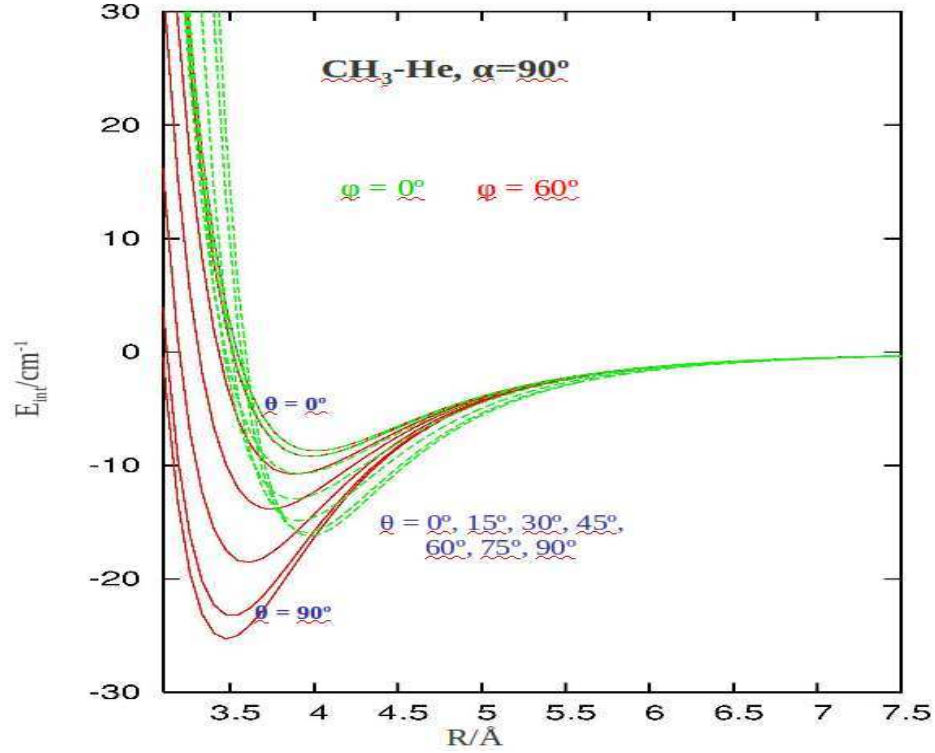


FIGURE 8.2 – Le calcul RCCSD(T) pour CH₃He

Des calculs ab initio RCCSD(T) sont faits avec des bases aug-cc-pVXZ (X= D, T, Q, 5) pour CH₃He. La figure (8.2) montre des potentiels ab initio pour les géométries avec l'angle $\alpha = 90^\circ$ fixé. Les courbes pointillées ont l'angle $\phi = 0^\circ$. Les courbes solides ont l'angle $\phi = 60^\circ$. Les potentiels avec les angles $\theta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$ et 90° sont montrés pour les deux séries ($\phi = 0$ et 60°) en fonction de la distance R entre l'atome d'hélium et le centre de masse de méthyle CH₃. Des surfaces 3D (R, θ, ϕ) avec α fixé à certaines valeurs choisies ont été fittées par 49 paramètres dont 48 paramètres de a_{lm} ($m=0$ pour $l=0, 1, 2$; $m=0, 3$ pour $l=3, 4, 5$ et $m=0, 3, 6$ pour $l=6$) pour les quatre coefficients $b(\theta, \phi)$, $R_e(\theta, \phi)$, $C_6(\theta, \phi)$ et $C_8(\theta, \phi)$ et un paramètre pour le coefficient A en utilisant des 500-1000 points ab initio.

3 CH₃...I@He_n

3.1 Calculs ab initio pour (CH₃...I)He

La molécule CH₃...I a une symétrie C_{3v} et douze états, dont un 1,3E et un 1,3A_2 . La molécule (CH₃...I)He a une symétrie C_1 avec trois états 1,3A si l'atome d'hélium He n'est pas sur l'axe de symétrie C_{3v} de la molécule CH₃...I. Nous nous intéressons

à la distance de dissociation que nous choisissons 5 Å entre le méthyle radical CH₃ et l'atome d'iode I, car les recombinaisons avec des agrégats d'hélium ont lieu vers cette distance.

La méthode CC est incapable de corrélérer l'état singulet fondamental à la distance d'interaction et l'état singulet fondamental à la distance asymptotique. Pour obtenir l'énergie d'interaction de (CH₃ ··· I)He pour l'état fondamental singulet à la qualité CC, nous utilisons la méthode multiconfigurationnelle MRCI pour calculer l'état singulet et faisons intervenir l'état triplet du calcul CC :

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{CH_3IHe}^{CC/CP}(S) &= \{E_{CH_3IHe}^{CC}(S)\}_1 - \{E_{CH_3I}^{CC}(S)\}_2 - \{E_{He}^{CC}(S)\}_3, \\
 &= \{E_{CH_3IHe}^{CC}(T) + \Delta E_{CH_3IHe}^{CC}(S - T)\}_1 \\
 &\quad - \{E_{CH_3I}^{CC}(T) + \Delta E_{CH_3I}^{CC}(S - T)\}_2 \\
 &\quad - \{E_{He}^{CC}(S)\}_3, \\
 &= \Delta E_{CH_3IHe}^{CC/CP}(T) + \Delta E_{CH_3IHe}^{CC}(S - T) - \Delta E_{CH_3I}^{CC}(S - T), \quad (8.5)
 \end{aligned}$$

où CC signifie un calcul CCSD(T), CP signifie "Counterpoise", S signifie un état singulet, T signifie un état triplet et S-T signifie la différence entre les états singulet et triplet. Δ signifie l'énergie d'interaction. L'énergie d'interaction au niveau CCSD(T)/CP pour l'état triplet de CH₃IHe est donnée par :

$$\Delta E_{CH_3IHe}^{CC/CP}(T) = E_{CH_3IHe}^{CC}(T) - E_{CH_3I}^{CC}(T) - E_{He}^{CC}(S). \quad (8.6)$$

Ici nous ne connaissons pas les différences $\Delta E_{CH_3IHe}^{CC}(S - T)$ et $\Delta E_{CH_3I}^{CC}(S - T)$, mais nous pouvons supposer que les différences énergétiques entre les états singulet et triplet sont constantes à l'asymptote et approximativement identiques entre les calculs CC et CI,

$$\begin{aligned}
 \Delta E^{CC}(S - T) &= E^{CC}(S) - E^{CC}(T), \\
 &\approx E^{CI}(S) - E^{CI}(T), \\
 &= \Delta E^{CI}(S - T), \quad (8.7)
 \end{aligned}$$

par cette approximation nous arrivons donc à reformuler les équations et obtenir

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{CH_3IHe}^{CC/CP}(S) &\approx E_{CH_3IHe}^{CC}(T) + \Delta E_{CH_3IHe}^{CI}(S - T) \\
 &\quad - E_{CH_3I}^{CC}(T) + \Delta E_{CH_3I}^{CI}(S - T) \\
 &\quad - E_{He}^{CC}(S), \\
 &= \Delta E_{CH_3IHe}^{CC/CP}(T) + \Delta E_{CH_3IHe}^{CI}(S - T) - \Delta E_{CH_3I}^{CI}(S - T). \quad (8.8)
 \end{aligned}$$

Nous utilisons RCCSD(T) pour CC et MRCI pour CI. Les énergies MRCI/aVTZ(-PP) pour les deux états ³A et ¹A les plus bas de (CH₃ ··· I)He, et les énergies RCCSD(T)/aVTZ(-PP) pour l'état ³A de (CH₃ ··· I)He sont données dans le tableau (8.1) avec la distance entre C ··· I fixée à 5 Å, et C-H à 1,079 Å et $\phi=60^\circ$. La molécule CH₃ est dans un plan avec l'angle $\alpha=90^\circ$, les coordonnées variées pour l'atome d'hélium sont $\theta=45$ et 135° et R = 2,5, 3, 4,5, 6 et 8 Å. Les énergies invariantes par rapport à la position de l'atome d'hélium dans l'équation (8.8) sont $E_{He}^{CC}(S) = -2,900597933 E_h$, $E_{CH_3I}^{CC}(T) = -334,563617672 E_h$, $E_{CH_3I}^{CI}(T) = -334,494833363 E_h$ et $E_{CH_3I}^{CI}(S) = -334,49516112 E_h$. Ces énergies ne sont pas données dans le tableau

TABLE 8.1 – Les énergies d'interaction (cm⁻¹) approximées pour l'état singulet fondamental à l'asymptote CH₃...I de la molécule (CH₃...I)He en fonction de positions de l'atome d'hélium par rapport à l'atome C.

R_{C-He} (Å)	θ (°)	$E_{CH_3IHe}^{RCCSD(T)}(T)$	$E_{CH_3IHe}^{MRCI}(T)$ (E _h)	$E_{CH_3IHe}^{MRCI}(S)$	$\Delta E_{CH_3IHe}^{CC/CP}(S)$ (cm ⁻¹)	$\Delta E_{CH_3IHe}^{CC+D}(S)$
2,5	45	-337,461418134	-337,384793569	-337,38500097	640,3888	638,4545
3	45	-337,463939833	-337,400401861	-337,400625975	83,2719	76,6376
4,5	45	-337,46419837	-337,401110907	-337,401384555	15,6581	9,1964
6	45	-337,464276592	-337,401412132	-337,401712683	-7,4144	-13,6349
8	45	-337,464228475	-337,401463269	-337,401763863	3,1368	-3,0755
2,5	135	-337,461423148	-337,384790141	-337,397723015	-2153,6300	-3489,6166
3	135	-337,46396062	-337,40074238	-337,401054678	59,3555	52,4516
4,5	135	-337,464248814	-337,401463402	-337,401764135	-1,3575	-7,5605
6	135	-337,464214954	-337,401461989	-337,401762633	6,0935	-0,1188
8	135	-337,464207593	-337,40145991	-337,401760519	7,7164	1,5079

TABLE 8.2 – Les énergies MRCISD/aVTZ correspondant aux mêmes géométries choisies pour l'atome He par rapport à l'atome C comme dans le tableau (8.1).

Energies absolues/E _h					
1 ³ A	2 ³ A	3 ³ A	1 ¹ A	2 ¹ A	3 ¹ A
-337.384793569	-337.384407333	-337.384363972	-337.385000970	-337.384464830	-337.384405339
-337.400401861	-337.399792193	-337.399707516	-337.400625975	-337.399746236	-337.399626818
-337.401110907	-337.400727887	-337.400557729	-337.401384555	-337.400626262	-337.400431283
-337.401412132	-337.401007066	-337.400967692	-337.401712683	-337.400877561	-337.400838127
-337.401463269	-337.401021275	-337.401020460	-337.401763863	-337.400891651	-337.400890830
-337.384790141	-337.384442546	-337.384442334	-337.397723015	-337.396809373	-337.396809578
-337.400742380	-337.400290581	-337.400290671	-337.401054678	-337.400170000	-337.400170151
-337.401463402	-337.401020778	-337.401020879	-337.401764135	-337.400891251	-337.400891354
-337.401461989	-337.401019413	-337.401019444	-337.401762633	-337.400889835	-337.400889867
-337.401459910	-337.401017251	-337.401017253	-337.401760519	-337.400887637	-337.400887639

(8.1). Les énergies d'interaction résultantes $\Delta E_{CH_3IHe}^{CC/CP}(S)$ dans l'équation (8.8) sont données dans la 6ème colonne. Les énergies d'interaction correspondantes utilisant la correction de Davidson (référence relaxée) pour le calcul MRCI sont données dans la 7ème colonne du tableau. Les énergies corrigées de Davidson sont plus basses par une grandeur de -6 cm⁻¹ dans la région du puits. Les énergies d'interaction à la distance $R_{C-He} = 2,5 \text{ Å}$ avec l'angle $\theta = 135^\circ$ sont négatives pour ces deux méthodes qui sont liées intrinsèquement au défaut de la taille cohérente de MRCI.

Les énergies absolues pour tous les 6 états sont données dans le tableau (8.2), avec seulement la distance C-He et l'angle θ variables comme dans le tableau (8.1). Les énergies absolues sont dans l'ordre : $1^1A < 1^3A < 2^3A \approx 3^3A < 2^1A \approx 3^1A$.

3.2 Energie et Polarisabilité

L'énergie d'interaction attractive entre deux particules neutres est dominée par les énergies de dispersion. L'énergie de dispersion à l'ordre deux est prédominante,

$$E_{CH_3I-He} \approx -\frac{C_6}{R_{CH_3I-He}^6} \quad (8.9)$$

où α est la polarisabilité statique moyenne. Le rapport entre les énergies $E_{CH_3IHe}^S$ et $E_{CH_3IHe}^T$ pour les états singulet et triplet les plus bas est égal approximativement

TABLE 8.3 – Les énergies d'interaction (cm⁻¹) calculées via le rapport entre les polarisabilités du singulet et du triplet pour l'état fondamental de (CH₃...I)He à certaines géométries par rapport à la position de l'atome d'hélium à la distance asymptote entre CH₃-I.

R_{C-He} (Å)	θ (°)	$\Delta E_{CH_3IHe}^{CC/CP}(T)$	$\Delta E_{CH_3IHe}(S)$ (cm ⁻¹)	$\Delta E_{CH_3IHe}^{CC+D}(S)$	$\Delta E_{CH_3IHe}^{Mod\grave{e}le}(S)$
2,5	45	613.9739	670.4462	638,4545	579,4517
3	45	60.5249	66.0920	76,6376	50,9292
4,5	45	3.7826	4.1305	9,1964	-24,5989
6	45	-13.3853	-14.6164	-13,6349	-18,6946
8	45	-2.8247	-3.0845	-3,0755	-3,9596
2,5	135	612.8733	669.2454	-3489,6166	596,6288
3	135	55.9627	61.1102	52,4516	61,3181
4,5	135	-7.2885	-7.9589	-7,5605	-7,6043
6	135	0.1428	0.1559	-0,1188	-1,3801
8	135	1.7583	1.9200	1,5079	-0,2388

au rapport entre les polarisabilités $\alpha_{CH_3I}(S)$ et $\alpha_{CH_3I}(T)$ correspondantes,

$$\frac{\Delta E_{CH_3IHe}(S)}{\Delta E_{CH_3IHe}(T)} \approx \frac{\alpha_{CH_3I}(S)}{\alpha_{CH_3I}(T)}. \quad (8.10)$$

Nous utilisons la technique 'Lattice points' dans le calcul ab initio, la seconde dérivée de l'énergie par rapport à la différence du champs donne la polarisabilité. Le calcul MRCI avec la base aug-cc-pVTZ donne les polarisabilités moyennes $\alpha_{CH_3I}(S) = 48.91709602 a_0^3$ et $\alpha_{CH_3I}(T) = 44.79676132 a_0^3$ pour le singulet et le triplet. Les énergies d'interaction ab initio de RCCSD(T)+CP/aVTZ pour l'état triplet $\Delta E_{CH_3IHe}^{CC/CP}(T)$ sont utilisées pour estimer $\Delta E_{CH_3IHe}(S)$ selon l'équation (8.10). Ces énergies d'interaction estimées sont données dans la 4ème colonne et comparées avec les énergies d'interaction $\Delta E_{CH_3IHe}^{CC+D}(S)$ via MRCI avec la correction de Davidson (selon l'équation 8.8) dans la 5ème colonne et les énergies d'interaction de notre modèle du potentiel fitté ($=V_{CH_3He} + V_{IHe}$) dans la 6ème colonne dans le tableau (8.3). La méthode de polarisabilité corrige l'énergie négative de -3489,6 cm⁻¹ à 669,2 cm⁻¹. Cette méthode donne les énergies singulet qui sont biaisées d'être plus grandes que celles du triplet dans la région répulsive.

3.3 Potentiel analytique pour (CH₃...I)He_n

Le potentiel pour (CH₃...I)He_n est décomposé en trois parties, les interactions entre le méthyle et les atomes He, entre l'atome d'iode I et les atomes He et entre les atomes d'hélium,

$$\begin{aligned} V_{CH_3 \dots I @ He_n} &= V_{CH_3 He_n} + V_{I He_n} + V_{He_n}, \\ &= \sum_{i=1}^n V(R_{CH_3 He_i}, \theta_i, \phi_i) + \sum_{i=1}^n V(R_{I He_i}) + \sum_{i < j}^n V(R_{He_i He_j}). \end{aligned} \quad (8.11)$$

Les énergies de notre modèle pour certaines géométries sont données dans la dernière colonne du tableau (8.3). Notre potentiel ne donne pas des énergies négatives à la

courte portée potentielle. Il faut noter que notre potentiel est fitté par les énergies calculées avec des plus grandes bases (aVQZ et aV5Z). Le SOC de l'atome d'iode est aussi pris en compte dans notre potentiel modèle. Le calcul DMC pour l'état fondamental de l'agrégat $\text{CH}_3 \cdots \text{I@He}_n$ est envisageable par la suite.

Quatrième partie

Conclusion

L'effet de l'électrostriction augmente la densité de liquide dans une large région autour de l'ion de telle façon que l'ion attire environ 50 atomes de ^4He autour de lui. Par conséquent l'ion a une masse effective très grande [15]. Nos études montrent qu'un dopant D^q a la première couche fermée vers 20 atomes de ^4He , la deuxième couche fermée probablement vers 50 atomes d'hélium ^4He , et que la densité radiale de ^4He près d'un ion est plus grande que celle de liquide ^4He et cette région condensée peut atteindre jusqu'à 6 Å pour nos ions. Les densités radiales pour les $D^q\text{He}_n$ ($D^q = \text{Mg}^+$ et Ar^+ avec $n = 25$, $= \text{I}^q$ avec $q = -1, 0, +1, +2$ et $n = 30$) sont comparées dans la figure 8.3.

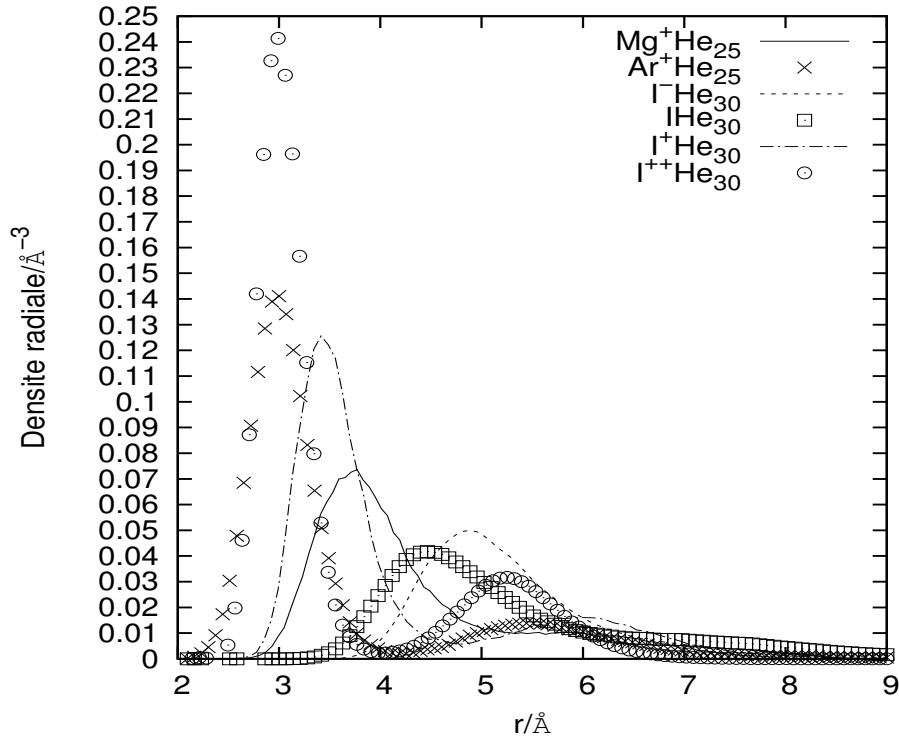


FIGURE 8.3 – Les densités radiales pour les $D^q\text{He}_n$ ($D^q = \text{Mg}^+$ et Ar^+ avec $n = 25$, $= \text{I}^q$ avec $q = -1, 0, +1, +2$ avec $n = 30$)

L'importance de la densité d'hélium dans la première couche pour les ions D^q est dans l'ordre $\text{I}^{++} > \text{Ar}^+ > \text{I}^+ > \text{Mg}^+ > \text{I}^- > \text{I}$. Cette densité d'hélium autour de I^{++} est environ deux fois plus grande que celle autour de Ar^+ et I^+ , trois fois plus grande que celle de Mg^+ et cinq fois plus grande que celle pour I^- et I neutre. La contraction de couche vers le centre de dopant est dans l'ordre $\text{I}^{++} \approx \text{Ar}^+ > \text{I}^+ > \text{Mg}^+ > \text{I} > \text{I}^-$. L'observation globale est que plus la densité est grande, plus la couche est contractée vers l'ion. Cette relation est inverse entre I^-He_{30} et IHe_{30} parce que la force répulsive entre un électron et les héliums forme un 'bubble' dans l'environnement immédiat autour de l'électron et donc les héliums sont repoussés loin même si la force attractive charge/dipôle induit est présente. Le contour de la densité de la première couche de $\text{I}^{++}\text{He}_{25}$ est superposé avec celui de $\text{Ar}^+\text{He}_{25}$. L'ion d'iode I^{++} a un rayon plus grand que celui de l'ion d'argon Ar^+ , par cette conséquence les atomes d'hélium

devraient être plus loins du centre de I^{++} , mais avec la force électrostatique quatre fois plus grande dans I^{++} -He, la couche est encore contractée et comparable avec celle pour Ar^+He_{25} . Il est normal que la couche de I^+He_{30} est moins contractée que celle de Ar^+He_{25} par la simple comparaison entre les rayons d'ion $I^+ > Ar^+$. Il faut noter un autre point particulier dans l'observation de cet ordre. Le rayon de Mg^+ est plus petit que celui de Ar^+ et I^+ , et tous les trois ions ont la même charge pour que les forces électrostatiques donnent la même contribution attractive principale avec l'atome d'hélium dans ces trois cas, donc la couche devrait plus contractée vers l'ion Mg^+ . Mais l'observation donne le contraire. La raison est que la présence de l'interaction répulsive entre les électrons $Mg^+(3s)$ - $He(1s)$ ne permet pas aux héliums d'approcher beaucoup vers l'ion Mg^+ , et l'absence de l'interaction répulsive du type p-p entre les électrons de Ar^+ -He et de I^+ -He permet aux héliums d'approcher un peu plus vers les ions Ar^+ et I^+ . La force répulsive du type 3s-1s pour Mg-He est plus prononcée et responsable d'exclure l'atome Mg à l'extérieur de l'agrégat d'hélium $@He_n$ [1], mais avec une charge positive Mg^+ se trouve à l'intérieur de l'agrégat. Nos études montrent que tous nos dopants D^q sont au centre de l'agrégat. Le calcul DMC pour les agrégats $CH_3@He_n$ est envisageable avec les potentiels fittés pour CH_3 -He.

Appendices

Annexe A

AlHe

1 Introduction

L'atome d'aluminium Al a une configuration fondamentale $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ qui donne un ^2P . L'interaction $\text{Al}(^2\text{P})\text{-He}(^1\text{S})$ donne les états $^2\Pi$ et $^2\Sigma^+$. L'état $^2\Pi$ est plus bas avec moins d'électrons d'interaction avec l'atome d'hélium. Le couplage spin-orbite de ^2P de l'atome Al donne $^2\text{P}_{1/2}$ et $^2\text{P}_{3/2}$. L'état $^2\text{P}_{3/2}$ est 112.061cm^{-1} ($\Delta = -112.061\text{cm}^{-1}$) plus haut par rapport au $^2\text{P}_{1/2}$ [117]. L'état $^2\Pi_{1/2}$ corrèle avec l'asymptote $\text{Al}(^2\text{P}_{1/2})\text{-He}(^1\text{S})$, et les états $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Sigma_{1/2}^+$ corrélient avec l'asymptote $\text{Al}(^2\text{P}_{3/2})\text{-He}(^1\text{S})$. Les asymptotes des états $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Sigma_{1/2}^+$ sont repoussées vers le haut avec une grandeur de déplacement $A_{SO} = -\frac{1}{3}\Delta$. L'asymptote de l'état $^2\Pi_{1/2}$ est repoussée vers le bas avec un déplacement de $-2 A_{so}$. Ce travail théorique pour la molécule AlHe est motivé par l'expérience non publiée de Huisken et Krasnokutski.

2 CCSD(T)

Tous les électrons de l'aluminium sont traités explicitement dans le niveau HF. Les électrons $3s^2 3p^1$ de l'aluminium et $1s^2$ de l'hélium sont corrélés dans le calcul RCCSD(T). Les énergies HF, RCCSD(T)/aVT, Q, 5Z et celles extrapolées sont données dans les deux tableaux (A.1) et (A.2) pour les deux états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$. Les énergies HF absolues dans les tableaux diminuent toujours pour l'état $^2\Sigma^+$ et ne donnent pas de puits potentiels. Un petit puits variant de $0,2\text{ cm}^{-1}$ dans la base aVTZ à $0,06\text{ cm}^{-1}$ dans la base aV5Z pour l'état $^2\Pi$ est disparu avec la correction de CP. La figure (A.1) montre les potentiels HF et CCSD(T) pour les deux états $^2\Pi$ et $^2\Sigma^+$. Les potentiels HF ne sont pas liés pour les deux états. La molécule van der Waals a une interaction d'origine de l'énergie de corrélation. Les distances d'équilibre R_e et les énergies de liaison correspondantes D_e depuis nos points ab initio pour les deux états par les calculs RCCSD(T) avec et sans la correction CP sont données dans le tableau (A.3).

En augmentant la taille de base de $X=\text{T}$ à $X=5$, les énergies RCCSD(T) sont presque convergées pour les deux états. Les résultats avec la correction de CP donnent les distances R_e plus grandes et les énergies D_e moins grandes. Les énergies de dissociation D_e extrapolées sont aussi données dans le tableau (A.3) pour les deux états. Elle est $19,18\text{cm}^{-1}$ pour l'état $^2\Pi$, et entre $19,61\text{cm}^{-1}$ de RCCSD(T)/aV5Z

TABLE A.1 – Les énergies ab initio absolues HF, RCCSD(T)/aVXZ, X= T, Q, 5, et extrapolées en E_h (+ 244 E_h) pour l'état $^2\Sigma^+$ de la molécule AlHe

R(a_0)	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		E(ext pl.)
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
4.0	-0.6825508	-1.0704013	-0.6841755	-1.1042378	-0.6845538	-1.1167057	-1.1213423
4.5	-0.7049551	-1.0907861	-0.7065162	-1.1244866	-0.7068943	-1.1369370	-1.1415667
5.0	-0.7183237	-1.1026654	-0.7198778	-1.1363103	-0.7202560	-1.1487380	-1.1533630
5.5	-0.7261005	-1.1093996	-0.7276527	-1.1430050	-0.7280305	-1.1554102	-1.1600320
6.0	-0.7305675	-1.1131596	-0.7321223	-1.1467278	-0.7324990	-1.1591160	-1.1637314
6.5	-0.7331193	-1.1152363	-0.7346782	-1.1487714	-0.7350546	-1.1611494	-1.1657578
7.0	-0.7345792	-1.1163745	-0.7361356	-1.1498807	-0.7365126	-1.1622526	-1.1668571
7.2	-0.7349701	-1.1166678	-0.7365243	-1.1501644	-0.7369015	-1.1625343	-1.1671380
7.4	-0.7352824	-1.1168966	-0.7368345	-1.1503852	-0.7372118	-1.1627532	-1.1673563
7.6	-0.7355314	-1.1170743	-0.7370818	-1.1505567	-0.7374593	-1.1629228	-1.1675257
7.8	-0.7357294	-1.1172115	-0.7372790	-1.1506895	-0.7376566	-1.1630540	-1.1676566
8.0	-0.7358865	-1.1173168	-0.7374361	-1.1507921	-0.7378138	-1.1631550	-1.1677575
8.2	-0.7360109	-1.1173971	-0.7375612	-1.1508710	-0.7379391	-1.1632327	-1.1678352
8.4	-0.7361093	-1.1174581	-0.7376607	-1.1509315	-0.7380387	-1.1632920	-1.1678944
8.6	-0.7361871	-1.1175040	-0.7377399	-1.1509776	-0.7381180	-1.1633372	-1.1679395
8.8	-0.7362488	-1.1175386	-0.7378029	-1.1510127	-0.7381810	-1.1633714	-1.1679737
9.0	-0.7362977	-1.1175645	-0.7378530	-1.1510392	-0.7382310	-1.1633972	-1.1679993
9.5	-0.7363809	-1.1176045	-0.7379378	-1.1510796	-0.7383155	-1.1634361	-1.1680378
10.0	-0.7364287	-1.1176239	-0.7379852	-1.1510979	-0.7383629	-1.1634536	-1.1680554
10.2	-0.7364414	-1.1176283	-0.7379976	-1.1511017	-0.7383753	-1.1634572	-1.1680591
10.4	-0.7364516	-1.1176313	-0.7380074	-1.1511042	-0.7383852	-1.1634596	-1.1680616
10.6	-0.7364596	-1.1176333	-0.7380151	-1.1511057	-0.7383930	-1.1634610	-1.1680631
10.8	-0.7364658	-1.1176345	-0.7380212	-1.1511064	-0.7383991	-1.1634617	-1.1680637
11.0	-0.7364706	-1.1176350	-0.7380259	-1.1511067	-0.7384039	-1.1634620	-1.1680641
11.2	-0.7364744	-1.1176351	-0.7380296	-1.1511066	-0.7384077	-1.1634619	-1.1680641
11.4	-0.7364772	-1.1176347	-0.7380326	-1.1511063	-0.7384107	-1.1634615	-1.1680637
11.6	-0.7364793	-1.1176341	-0.7380349	-1.1511058	-0.7384130	-1.1634610	-1.1680631
11.8	-0.7364809	-1.1176333	-0.7380367	-1.1511052	-0.7384148	-1.1634604	-1.1680625
12.0	-0.7364821	-1.1176324	-0.7380381	-1.1511046	-0.7384163	-1.1634597	-1.1680620
12.5	-0.7364838	-1.1176300	-0.7380405	-1.1511030	-0.7384186	-1.1634580	-1.1680601
13.0	-0.7364847	-1.1176276	-0.7380419	-1.1511016	-0.7384199	-1.1634565	-1.1680586
13.5	-0.7364851	-1.1176256	-0.7380426	-1.1511003	-0.7384206	-1.1634552	-1.1680574
14.0	-0.7364854	-1.1176240	-0.7380429	-1.1510992	-0.7384210	-1.1634542	-1.1680566
14.5	-0.7364856	-1.1176226	-0.7380430	-1.1510982	-0.7384211	-1.1634534	-1.1680559
15.0	-0.7364857	-1.1176216	-0.7380431	-1.1510974	-0.7384212	-1.1634527	-1.1680552
16.0	-0.7364858	-1.1176201	-0.7380430	-1.1510963	-0.7384213	-1.1634517	-1.1680545
18.0	-0.7364858	-1.1176185	-0.7380430	-1.1510951	-0.7384212	-1.1634505	-1.1680533
20.0	-0.7364856	-1.1176179	-0.7380430	-1.1510946	-0.7384212	-1.1634501	-1.1680529
40.0	-0.7364856	-1.1176174	-0.7380429	-1.1510942	-0.7384212	-1.1634496	-1.1680525
1000.0	-0.7364856	-1.1176174	-0.7380429	-1.1510942	-0.7384212	-1.1634496	-1.1680525

TABLE A.2 – Les énergies ab initio absolues HF, RCCSD(T)/aVXZ, X= T, Q, 5, et extrapolées en E_h (+ 244 E_h) pour l'état $^2\Pi$ de la molécule AlHe

R(a_0)	aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ		aug-cc-pV5Z		E(extpl.)
	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	HF	CCSD(T)	
4.0	-0.7200209	-1.1043731	-0.7216606	-1.1381323	-0.7220388	-1.1505562	-1.1551811
4.5	-0.7279794	-1.1113023	-0.7295541	-1.1449252	-0.7299333	-1.1573317	-1.1619511
5.0	-0.7322728	-1.1148494	-0.7338276	-1.1484105	-0.7342074	-1.1608010	-1.1654172
5.5	-0.7344720	-1.1165428	-0.7360236	-1.1500689	-0.7364023	-1.1624448	-1.1670565
6.0	-0.7355515	-1.1172930	-0.7371044	-1.1507935	-0.7374815	-1.1631595	-1.1677656
6.5	-0.7360639	-1.1175929	-0.7376180	-1.1510764	-0.7379945	-1.1634374	-1.1680397
7.0	-0.7363003	-1.1176920	-0.7378551	-1.1511671	-0.7382318	-1.1635254	-1.1681263
7.2	-0.7363534	-1.1177050	-0.7379084	-1.1511783	-0.7382853	-1.1635359	-1.1681367
7.4	-0.7363918	-1.1177098	-0.7379469	-1.1511821	-0.7383240	-1.1635390	-1.1681400
7.6	-0.7364195	-1.1177094	-0.7379747	-1.1511810	-0.7383520	-1.1635374	-1.1681385
7.8	-0.7364393	-1.1177058	-0.7379947	-1.1511771	-0.7383722	-1.1635330	-1.1681343
8.0	-0.7364535	-1.1177005	-0.7380091	-1.1511716	-0.7383866	-1.1635271	-1.1681284
8.2	-0.7364636	-1.1176943	-0.7380193	-1.1511654	-0.7383970	-1.1635205	-1.1681221
8.4	-0.7364708	-1.1176878	-0.7380266	-1.1511590	-0.7384043	-1.1635138	-1.1681154
8.6	-0.7364758	-1.1176814	-0.7380318	-1.1511526	-0.7384095	-1.1635073	-1.1681089
8.8	-0.7364794	-1.1176753	-0.7380355	-1.1511466	-0.7384132	-1.1635012	-1.1681028
9.0	-0.7364818	-1.1176697	-0.7380381	-1.1511411	-0.7384158	-1.1634956	-1.1680972
9.5	-0.7364851	-1.1176576	-0.7380416	-1.1511293	-0.7384194	-1.1634839	-1.1680856
10.0	-0.7364863	-1.1176484	-0.7380430	-1.1511204	-0.7384208	-1.1634751	-1.1680768
10.2	-0.7364865	-1.1176455	-0.7380432	-1.1511175	-0.7384211	-1.1634722	-1.1680740
10.4	-0.7364866	-1.1176428	-0.7380433	-1.1511149	-0.7384212	-1.1634697	-1.1680715
10.6	-0.7364867	-1.1176404	-0.7380434	-1.1511127	-0.7384213	-1.1634675	-1.1680693
10.8	-0.7364867	-1.1176383	-0.7380435	-1.1511108	-0.7384214	-1.1634656	-1.1680674
11.0	-0.7364867	-1.1176365	-0.7380435	-1.1511090	-0.7384215	-1.1634638	-1.1680657
11.2	-0.7364866	-1.1176348	-0.7380435	-1.1511075	-0.7384215	-1.1634623	-1.1680642
11.4	-0.7364866	-1.1176332	-0.7380435	-1.1511062	-0.7384215	-1.1634610	-1.1680630
11.6	-0.7364865	-1.1176319	-0.7380435	-1.1511050	-0.7384215	-1.1634598	-1.1680618
11.8	-0.7364864	-1.1176306	-0.7380435	-1.1511040	-0.7384215	-1.1634588	-1.1680608
12.0	-0.7364863	-1.1176295	-0.7380434	-1.1511030	-0.7384215	-1.1634579	-1.1680600
12.5	-0.7364862	-1.1176271	-0.7380434	-1.1511011	-0.7384214	-1.1634560	-1.1680581
13.0	-0.7364860	-1.1176252	-0.7380433	-1.1510997	-0.7384214	-1.1634546	-1.1680569
13.5	-0.7364859	-1.1176236	-0.7380432	-1.1510985	-0.7384213	-1.1634536	-1.1680560
14.0	-0.7364858	-1.1176224	-0.7380431	-1.1510977	-0.7384213	-1.1634528	-1.1680554
14.5	-0.7364858	-1.1176214	-0.7380431	-1.1510970	-0.7384213	-1.1634522	-1.1680548
15.0	-0.7364857	-1.1176206	-0.7380431	-1.1510965	-0.7384212	-1.1634517	-1.1680542
16.0	-0.7364856	-1.1176194	-0.7380430	-1.1510957	-0.7384212	-1.1634510	-1.1680537
18.0	-0.7364856	-1.1176182	-0.7380430	-1.1510949	-0.7384212	-1.1634503	-1.1680531
20.0	-0.7364856	-1.1176178	-0.7380429	-1.1510945	-0.7384212	-1.1634500	-1.1680529
40.0	-0.7364856	-1.1176174	-0.7380429	-1.1510942	-0.7384212	-1.1634496	-1.1680525
1000.0	-0.7364856	-1.1176174	-0.7380429	-1.1510942	-0.7384212	-1.1634496	-1.1680525

TABLE A.3 – Les comparaisons entre les énergies D_e/cm^{-1} et les distances $R_e/\text{\AA}$ correspondantes selon nos points ab initio RCCSD(T) +CBS et RCCSD(T) +CP avec les bases aVXZ, X= T, Q, 5 pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule AlHe.

X	RCCSD(T)			
	T	Q	5	CBS
$^2\Sigma^+$				
R_e	5.92	5.82	5.82	5.82
$D_e(X)$	3.88	2.75	2.71	2.54
R_e	6.03	5.92	5.92	
$D_e(X)+\text{CP}$	2.00	2.27	2.42	
$^2\Pi^+$				
R_e	3.91	3.91	3.91	3.92
$D_e(X)$	20.27	19.29	19.61	19.18
R_e	4.02	4.02	3.91	
$D_e(X)+\text{CP}$	15.54	17.45	18.49	

et $18,49\text{cm}^{-1}$ de RCCSD(T) +CP/aV5Z correspondantes. La même observation est constatée pour l'état $^2\Sigma^+$.

Les paramètres du fit avec le modèle Tang Toennies étendu pour les courbes du potentiel extrapolées pour ces deux états sont résumés dans le tableau (A.4). Le

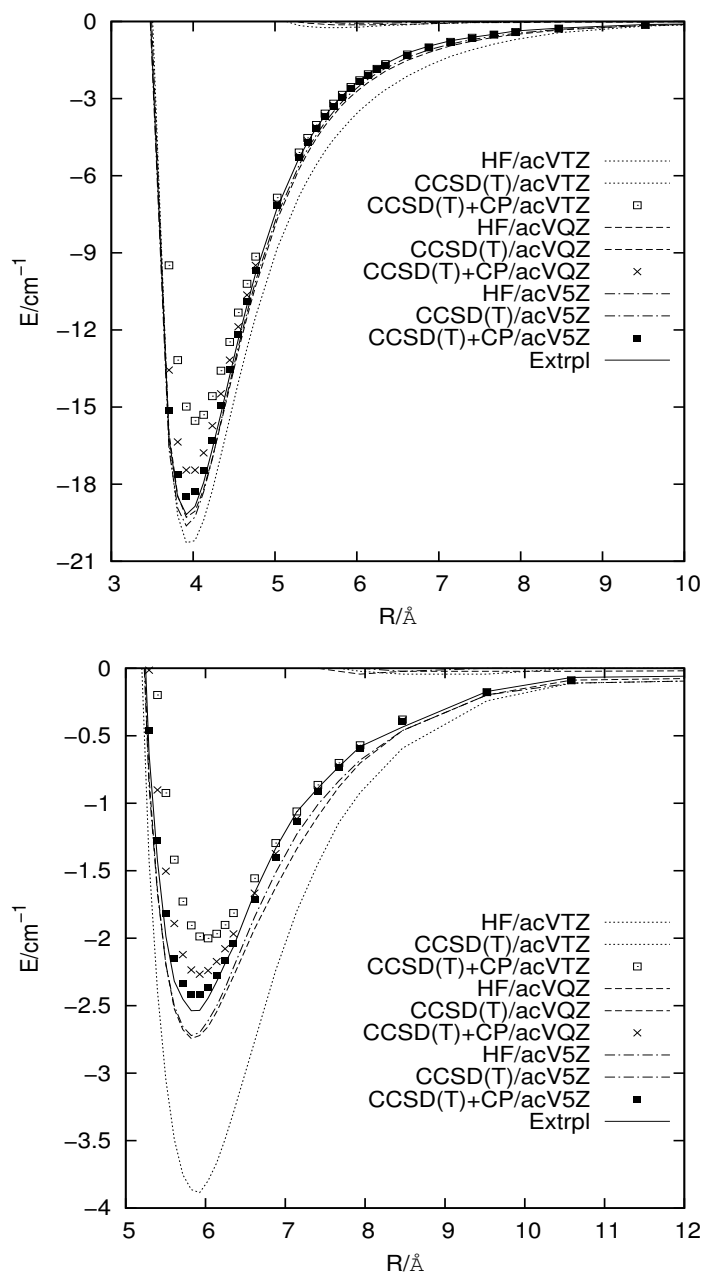
TABLE A.4 – Les paramètres fittés pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ de la molécule AlHe

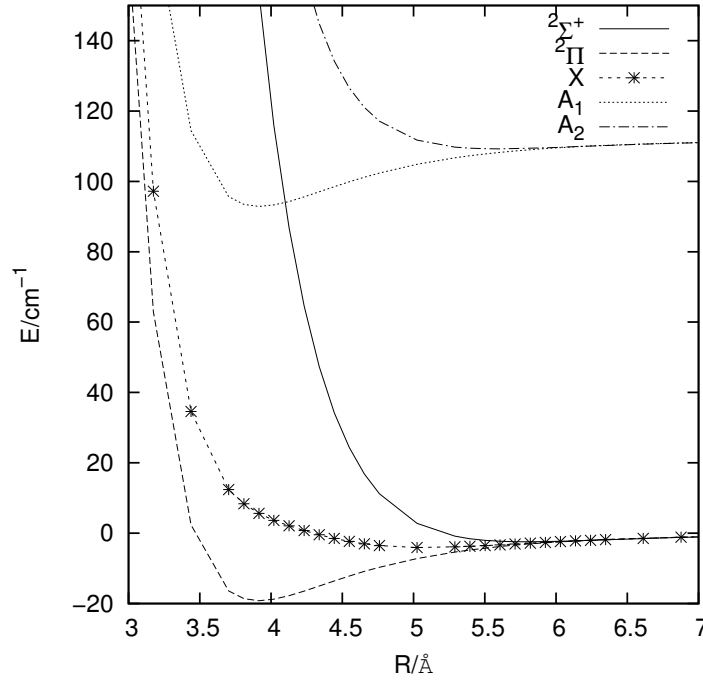
Coeff.	A	b	c	C_6	R.M.S.
	E_h	a_0^{-1}	a_0^{-2}	$a_0^6 E_h$	E_h
$^2\Sigma^+$	3.17	0.972	0.0185	35.6	2.3×10^{-5}
err.	0.05	0.006	0.0006	0.5	
$^2\Pi$	0.63	0.580	0.0904	24.6	1.1×10^{-6}
err.	0.01	0.007	0.0008	0.1	

R.M.S. du fit pour l'état $^2\Sigma^+$ est environ 5 cm^{-1} qui est deux fois plus grand que le puits potentiel dont la contribution vient principalement des points répulsifs. Le R.M.S. pour l'état $^2\Pi$ est environ $0,22\text{ cm}^{-1}$ qui est environ 2% du puits potentiel. Selon le fit, l'énergie de dispersion C_6/R^6 est la seule responsable de l'interaction attractive pour les deux états. Les paramètres pour la partie répulsive sont bien définis avec l'erreur maximale moins de 2%.

3 Couplage SO

Le couplage SO laisse l'état $^2\Pi_{3/2}$ inchangé comme l'état A_1 qui est la courbe de $^2\Pi$ shiftée ver le haut dans la figure (A.2). L'état A_2 est mélangé par les états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Sigma_{1/2}^+$ et pourssé vers le plus haut qui est très peu lié. Il partage la même asymptote avec l'état A_1 . Après le SOC, l'état X est très peu lié avec la distance d'équilibre augmentée et le puits potentiel correspondant moins profond par rapport à l'état $^2\Pi$. Les distance R_e et les énergies D_e sont resumées dans le tableau (A.5).

FIGURE A.1 – L'état $^2\Pi$ en haut et l'état $^2\Sigma^+$ en bas pour la molécule AlHe.

FIGURE A.2 – Le couplage SO entre les états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Sigma_{1/2}^+$ de la molécule AlHe.TABLE A.5 – Les constantes de la géométrie d'équilibre pour les états sans SOC $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$, et les états avec SOC X, A_1 et A_2 de la molécule AlHe.

	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi$	X	A_1	A_2
$R_e/\text{\AA}$	5.82	3.92	5.02	3.92	5.61
D_e/cm^{-1}	2.54	19.18	4.06	19.18	2.80

4 Constantes spectroscopiques

Nos calculs variationnels avec $\Omega = \frac{1}{2}$ pour les états X et A_2 et $\Omega = \frac{3}{2}$ pour l'état A_1 utilisent 200 fonctions de Laguerre qui saturent la limite de base. Les niveaux vibrationnels, les intervalles vibrationnels et les constantes rotationnelles pour les états avec SOC, X, A_1 et A_2 sont données dans le tableau (A.6). Il n'y a qu'un seul état vibrationnel lié pour tous les trois états.

TABLE A.6 – Des Constantes spectroscopiques pour les trois états plus bas de la molécule $^4\text{He}^{27}\text{Al}$.

	v	$G(v)/\text{cm}^{-1}$	B_v/cm^{-1}	$\langle r \rangle_0/\text{\AA}$
X	0	-0.85	0.1328	6.456
A_1	0	-7.30	0.2527	4.495
A_2	0	-0.15	0.08238	8.449

Annexe B

Unités atomiques

TABLE B.1 – Unités atomiques fondamentales [118]

Nom	Symbole	Valeur SI
electron rest mass	m_e	$9.1093826(16) \times 10^{-31} \text{kg}$
elementary charge	e	$1.60217653(14) \times 10^{-19} \text{ C}$
reduced Planck's constant	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.05457168(18) \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Coulomb force constant	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	$8,9875517873681 \times 10^9 \text{ kg.m}^3.\text{s}^{-2}.\text{C}^{-2}$

TABLE B.2 – Unités atomiques dérivées

Name	Symbol et Expression	Valeurs en unité SI
Bohr radius	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	$5.2917720859(36) \times 10^{-11} \text{m}$
Hartree energy	$E_h = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}$	$4.35974417(75) \times 10^{-18} \text{ J}$
time	$\frac{\hbar}{E_h}$	$2,418884326505(16) \times 10^{-17} \text{ s}$
velocity	$\frac{a_0 E_h}{\hbar} = \alpha c$	$2,1876912633(73) \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$
force	$\frac{E_h}{a_0}$	$8.2387225(14) \times 10^{-8} \text{ N}$
temperature	$\frac{E_h}{k_B}$	$3.1577464(55) \times 10^5 \text{ K}$
pressure	$\frac{E_h}{a_0^3}$	$2.9421912(19) \times 10^{13} \text{ Pa}$
electric field	$\frac{E_h}{ea_0}$	$5.1421 \times 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$

Dans la formule de la constante de force coulombienne, $\epsilon_0 = 8,854187 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité de vide ; dans la vélocité, $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ est

constante de structure fine, $c = 299792458 m/s$ est la vitesse de lumière, $k_B = 1,381 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Annexe C

Fonctions associées de Legendre

Un ensemble de fonctions $f_n(x)$ ($n=0, 1, 2, \dots$) est orthogonal avec un poids $\rho(x)$ dans l'intervalle $[a, b]$ si

$$\int_a^b \rho(x) f_m(x) f_n(x) dx = 0, \quad (C.1)$$

pour tous les cas $m \neq n$.

Les polynômes de Legendre sont définis par la formule de Rodrigues,

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (C.2)$$

L'expression générale pour le n -ième polynôme de Legendre est obtenue selon l'équation (C.2) en utilisant le développement binomial,

$$(x^2 - 1)^n = \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k n!}{k!(n-k)!} x^{2n-2k}, \quad (C.3)$$

qui conduit à l'expression suivante,

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^k (2n-2k)!}{2^n k!(n-k)!(n-2k)!} x^{n-2k}, \quad (C.4)$$

où le symbole $[n/2]$ signifie le plus grand nombre entier $\leq n/2$. Les polynômes de Legendre sont orthogonaux avec un poids 1 dans l'intervalle $[-1, 1]$,

$$\int_{-1}^1 P_m(x) P_n(x) dx = 0. \quad (C.5)$$

Mathématiquement, les fonctions associées de Legendre sont les solutions de l'équation générale de Legendre,

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] y = 0, \quad (C.6)$$

où les nombres entiers l et m donnent la degré et l'ordre du polynôme respectivement. Les solutions du premier type P_l^m sont non nulles et nonsingulières dans

l'intervalle $x \in [-1, 1]$ seulement si l et m sont entiers avec $0 \leq m \leq l$. Quand $m=0$, les solutions sont les polynômes de Legendre. Les solutions du premier type sont notées par $P_l^m(x)$ en fonction de polynômes de Legendre ordinaires $P_l(x)$,

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \quad (C.7)$$

avec $m \geq 0$. Le $P_l^m(x)$ peut être exprimé selon l'équation (C.2) par,

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, \quad (C.8)$$

qui peuvent étendre l'intervalle de m à $-l \leq m \leq l$ avec,

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x), \quad (C.9)$$

dont une notation alternative P_{lm} utilisée dans la thèse est,

$$P_{lm}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (C.10)$$

Les fonctions associées de Legendre satisfont les conditions de normation pour m fixé, ($0 \leq m \leq l$),

$$\int_{-1}^1 P_k^m P_l^m dx = \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} \delta_{k,l}, \quad (C.11)$$

et pour l fixé,

$$\int_{-1}^1 \frac{P_l^m P_l^n}{1-x^2} dx = \begin{cases} 0, & \text{si } m \neq n, \\ \frac{(l+m)!}{m(l-m)!}, & \text{si } m = n \neq 0, \\ \infty, & \text{si } m = n = 0. \end{cases} \quad (C.12)$$

Les premières fonctions associées de Legendre avec $l_{max} = 2$ sont,

$$\begin{array}{llll} P_0^0(x) = 1 & P_1^{-1}(x) = -\frac{1}{2}P_1^1(x) & P_2^{-2}(x) = \frac{1}{24}P_2^2(x) \\ P_1^0(x) = x & P_2^{-1}(x) = -\frac{1}{6}P_2^1(x) \\ P_1^1(x) = -(1-x^2)^{1/2} & P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1) \\ & P_2^1(x) = -3x(1-x^2)^{1/2} \\ & P_2^2(x) = 3(1-x^2). \end{array}$$

Si l'argument $x = \cos \theta$, les fonctions satisfont,

$$P_l^m(\cos \theta) = (-1)^m (\sin \theta)^m \frac{d^m}{d(\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta), \quad (C.13)$$

qui ont les premières fonctions avec $l_{max} = 2$ comme,

$$\begin{array}{llll} P_0^0(\cos \theta) = 1 & P_1^0(\cos \theta) = \cos \theta & P_2^0(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \\ P_1^1(\cos \theta) = -\sin \theta & P_2^1(\cos \theta) = -3 \cos \theta \sin \theta \\ & P_2^2(\cos \theta) = 3 \sin^2 \theta. \end{array}$$

Annexe D

Eléments matriciels du second polynôme de Legendre

Dans la base $\{(p_{-1}, p_0, p_1)\}$ [119],

$$\begin{aligned}
 P_2 &= \frac{1}{10} \begin{pmatrix} -2 + 3\sin(\theta)^2 & -3\sqrt{2}e^{-i\phi} \cos(\theta) \sin(\theta) & 3e^{-2i\phi} \sin(\theta)^2 \\ -3\sqrt{2}e^{i\phi} \cos(\theta) \sin(\theta) & 4 - 6\sin(\theta)^2 & 3\sqrt{2}e^{-i\phi} \cos(\theta) \sin(\theta) \\ 3e^{2i\phi} \sin(\theta)^2 & 3\sqrt{2}e^{i\phi} \cos(\theta) \sin(\theta) & -2 + 3\sin(\theta)^2 \end{pmatrix}, \\
 &= \frac{1}{10r^2} \{\mathbb{M}_{Re} + i\mathbb{M}_{Im}\}, \tag{D.1}
 \end{aligned}$$

avec les matrices réelle et imaginaire données par,

$$\mathbb{M}_{Re} = \begin{pmatrix} r^2 - 3z^2 & -3\sqrt{2}zx & 3x^2 - 3y^2 \\ -3\sqrt{2}zx & -2r^2 + 6z^2 & 3\sqrt{2}zx \\ 3x^2 - 3y^2 & 3\sqrt{2}zx & r^2 - 3z^2 \end{pmatrix}, \tag{D.2}$$

(D.3)

$$\mathbb{M}_{Im} = \begin{pmatrix} 0 & 3\sqrt{2}zy & -6xy \\ -3\sqrt{2}zy & 0 & -3\sqrt{2}zy \\ 6xy & 3\sqrt{2}zy & 0 \end{pmatrix}. \tag{D.4}$$

Annexe E

Matrice d'interaction spin-orbite $\hat{l} \cdot \hat{s}$ pour le cas 2P

L'opérateur spin orbit $\hat{l} \cdot \hat{s}$ est [119],

$$\hat{l} \cdot \hat{s} = \hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y + \hat{l}_z \hat{s}_z \quad (\text{E.1})$$

qui ont la forme matricielle suivante pour $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ et $\hat{l}_z$ dans la base $\{p_{-1}, p_0, p_1\}$ et $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$ et $\hat{s}_z$ dans la base $\{\alpha, \beta\}$,

$$l_x = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.2})$$

(E.3)

$$l_y = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.4})$$

(E.5)

$$l_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.6})$$

et

$$s_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.7})$$

(E.8)

$$s_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.9})$$

(E.10)

$$s_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.11})$$

par conséquent, $\hat{l} \cdot \hat{s}$ dans la base $\{p_{-1}\alpha, p_0\alpha, p_1\alpha, p_{-1}\beta, p_0\beta, p_1\beta\}$ donne,

$$l \cdot s = \left(\begin{array}{ccc|ccc} -1 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right). \quad (\text{E.12})$$

Annexe F

Eléments matriciels de $\langle \hat{H}^{el} \rangle$ pour le cas $^2P-^1S$

Les éléments matriciels réels pour $\langle \hat{H}^{el} \rangle = \langle V_0 + V_2 P_2 + A_{SO} \hat{L} \cdot \hat{S} \rangle$ du cas $^2P+^1S$ sont donnés par la matrice DIM 6×6 correspondante suivante dans la base $\{p_{-1}\alpha, p_0\alpha, p_1\alpha, p_{-1}\beta, p_0\beta, p_1\beta\}$,

$$\begin{pmatrix}
V_0 + \frac{V_2(r^2-3z^2)}{10r^2} - A_{SO} & \frac{-3\sqrt{2}zx}{10r^2} V_2 & \frac{3(x^2-y^2)}{10r^2} V_2 & 0 & \sqrt{2}A_{SO} & 0 \\
\frac{-3\sqrt{2}zx}{10r^2} V_2 & V_0 + \frac{V_2(-2r^2+6z^2)}{10r^2} & \frac{3\sqrt{2}zx}{10r^2} V_2 & 0 & 0 & \sqrt{2}A_{SO} \\
\frac{3(x^2-y^2)}{10r^2} V_2 & \frac{3\sqrt{2}zx}{10r^2} V_2 & V_0 + \frac{V_2(r^2-3z^2)}{10r^2} + A_{SO} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & V_0 + \frac{V_2(r^2-3z^2)}{10r^2} + A_{SO} & \frac{-3\sqrt{2}zx}{10r^2} V_2 & \frac{3(x^2-y^2)}{10r^2} V_2 \\
\sqrt{2}A_{SO} & 0 & 0 & \frac{-3\sqrt{2}zx}{10r^2} V_2 & V_0 + \frac{V_2(-2r^2+6z^2)}{10r^2} & \frac{3\sqrt{2}zx}{10r^2} V_2 \\
0 & \sqrt{2}A_{SO} & 0 & \frac{3(x^2-y^2)}{10r^2} V_2 & \frac{3\sqrt{2}zx}{10r^2} V_2 & V_0 + \frac{V_2(r^2-3z^2)}{10r^2} - A_{SO}
\end{pmatrix} \quad (F.1)$$

Eléments matriciels de $\langle \hat{H}^{el} \rangle$ du cas $^3P-^1S$

Pour le cas $^3P+^1S$, par exemple I^+-He , nous nous intéressons aux états du triplet plus bas où $l_{He}=0$, $s_{He}=0$; $l_{I^+}=\{1,0,-1\}$ et $s_{I^+}=\{-1,0,+1\}$, il y a au total 3×3 micro-états qui donnent $^3\Sigma^-$ et $^3\Pi$. Les fonctions d'onde correspondantes pour les deux électrons du cation I^+ sont (la fonction d'onde pour l'hélium est un facteur commun et n'est pas figurée ici),

$^3\Sigma^-$		m_s	
$m_l = 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{-1}p_1 - p_1p_{-1})\alpha_1\alpha_2$	1	(F.2)
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{-1}p_1 - p_1p_{-1})\beta_1\beta_2$	-1	(F.3)
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{-1}p_1 - p_1p_{-1}) \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \right]$	0	(F.4)
$^3\Pi$			
$m_l = -1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{-1}p_0 - p_0p_{-1})\alpha_1\alpha_2$	1	(F.5)
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{-1}p_0 - p_0p_{-1})\beta_1\beta_2$	-1	(F.6)
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{-1}p_0 - p_0p_{-1}) \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \right]$	0	(F.7)
$m_l = 1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1p_0 - p_0p_1)\alpha_1\alpha_2$	1	(F.8)
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1p_0 - p_0p_1)\beta_1\beta_2$	-1	(F.9)
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1p_0 - p_0p_1) \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \right]$	0	(F.10)

On sait que,

$$\begin{aligned} \hat{l}\hat{s} &= \hat{l}_x\hat{s}_x + \hat{l}_y\hat{s}_y + \hat{l}_z\hat{s}_z \\ &= \frac{1}{2}\hat{l}_+\hat{s}_- + \frac{1}{2}\hat{l}_-\hat{s}_+ + \hat{l}_z\hat{s}_z \end{aligned} \quad (F.11)$$

avec les opérateurs d'échelle $\hat{l}_{\pm} = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y$ et $\hat{s}_{\pm} = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y$. Ils ont les effets suivants sur les fonctions d'onde orbitales et du spin,

$$\hat{l}_{\pm}|l, m_l\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1) - m_l(m_l \pm 1)} |l, m_l \pm 1\rangle, \quad (F.12)$$

$$\hat{s}_{\pm}|s, m_s\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |s, m_s \pm 1\rangle, \quad (F.13)$$

$$\hat{l}_z |l, m_l\rangle = m_l\hbar |l, m_l\rangle, \quad (F.14)$$

$$\hat{s}_z |s, m_s\rangle = m_s\hbar |s, m_s\rangle. \quad (F.15)$$

dans le cas 3P , $s = 1$, $m_s = \pm\frac{1}{2}, 0$ et $l = 1$, $m_l = -1, 0, +1$. L'opérateur spin-orbite pour deux électrons

$$\hat{l}\hat{s} = \hat{l}_1\hat{s}_1 + \hat{l}_2\hat{s}_2$$

dans la base $\{ ^3\Pi_{-2}, ^3\Sigma_{-1}^-, ^3\Pi_{0-}, ^3\Pi_{-1}, ^3\Sigma_0^-, ^3\Pi_1, ^3\Pi_{0+}, ^3\Sigma_1^-, ^3\Pi_2 \}$ donne la matrice spin-orbite suivante,

$$\begin{array}{l}
 M_l = \begin{array}{c} -1, \quad 0, \quad +1, \\ -1, \quad 0, \quad +1 \\ {}^3\Pi_{-2}, {}^3\Sigma_{-1}^-, {}^3\Pi_{0-} \end{array} \left| \begin{array}{c} -1, \quad 0, \quad +1, \\ 0, \\ {}^3\Pi_{-1}, {}^3\Sigma_0^-, {}^3\Pi_1 \end{array} \right| \begin{array}{c} -1, \quad 0, \quad +1 \\ +1 \\ {}^3\Pi_{0+}, {}^3\Sigma_1^-, {}^3\Pi_2 \end{array} \\
 M_s = \begin{array}{c} -1, \quad 0, \quad +1, \\ -1, \quad 0, \quad +1 \\ {}^3\Pi_{-2}, {}^3\Sigma_{-1}^-, {}^3\Pi_{0-} \end{array} \left| \begin{array}{c} -1, \quad 0, \quad +1, \\ 0, \\ {}^3\Pi_{-1}, {}^3\Sigma_0^-, {}^3\Pi_1 \end{array} \right| \begin{array}{c} -1, \quad 0, \quad +1 \\ +1 \\ {}^3\Pi_{0+}, {}^3\Sigma_1^-, {}^3\Pi_2 \end{array}
 \end{array}$$

$$l \cdot s = \begin{pmatrix} \begin{array}{ccc|ccc|ccc} +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \end{array} \end{pmatrix}. \quad (F.16)$$

La matrice DIM peut être construite par,

$$V^{DIM} = V_0 \hat{1} + V_2 \left(\begin{array}{c|c|c} P_2 & 0 & 0 \\ \hline 0 & P_2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & P_2 \end{array} \right) + l \cdot s, \quad (F.17)$$

où le P_2 est la matrice 3×3 du second polynôme de Legendre dans la base $\{p_{-1}, p_0, p_{+1}\}$.

Annexe G

Polynômes de Laguerre

Les polynômes de Laguerre $L_n^\alpha(x)$ sont donnés par la formule de Rodrigues comme,

$$L_n^\alpha(x) = e^x \frac{x^{-\alpha}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+\alpha}), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{G.1})$$

le nombre réel $\alpha > -1$ est arbitraire. Selon la formule de Leibniz,

$$L_n^\alpha(x) = \sum_{k=0}^n \frac{\Gamma(n + \alpha + 1)}{\Gamma(k + \alpha + 1)} \frac{(-x)^k}{k!(n-k)!}. \quad (\text{G.2})$$

Les polynômes de Laguerre sont orthogonaux avec le poids $e^{-x} x^\alpha$ dans l'intervalle $x \in [0, \infty)$,

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\alpha L_m^\alpha(x) L_n^\alpha(x) dx = 0, \quad m \neq n, \quad (\text{G.3})$$

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\alpha [L_n^\alpha(x)]^2 dx = \frac{\Gamma(n + \alpha + 1)}{n!}, \quad m = n, \quad n = 0, 1, 2, \dots. \quad (\text{G.4})$$

Les polynômes de Laguerre généralisés $\tilde{L}_n^\alpha(x)$ sont orthogonaux avec le poids un,

$$\tilde{L}_n^\alpha(x) = \left[\frac{n!}{\Gamma(n + \alpha + 1)} \right]^{1/2} e^{-x/2} x^{\alpha/2} L_n^\alpha(x), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{G.5})$$

$$\delta_{mn} = \int_0^\infty \tilde{L}_m^\alpha(x) \tilde{L}_n^\alpha(x) dx, \quad \delta_{mn} = 1, \quad \text{si } m = n. \quad (\text{G.6})$$

Bibliographie

- [1] M. ELHIYANI, *Etude des agrégats d'hélium dopés par les métaux alcalino-terreux*, Thèse de doctorat, Université Marne-La-Vallée Paris-Est, Ecole doctorale ICMS N.431, 2009.
- [2] M. ROSSI, M. VERONA, D. E. GALLI et L. REATTO, *Phys. Rev. B* **69**, 212510 (2004).
- [3] V. MOZHAYSKIY, M. N. SLIPCHENKO, V. K. ADAMCHUK et A. F. VILESOV, *J. Chem. Phys.* **127**, 094701 (2007).
- [4] V. STAEMMLER, *Z. Für Phys. D-Atoms Mol. and Clust.* **16**, 167 (1990).
- [5] J. N. MURRELL, F. Y. NAUMKIN et C. R. GRIFFITHS, *Mol. Phys.* **99**, 115 (2001).
- [6] J. M. HUGHES et E. I. VON NAGY-FELSOBUKI, *J. Mol. Struct.(Theochem)* **459**, 67 (1999).
- [7] A. J. PAGE et E. I. VON NAGY-FELSOBUKI, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1285 (2008).
- [8] G. LÓPEZ, *J. Comput. Phys.* **16**, 758 (1995).
- [9] D. BELLERT et W. H. BRECKENRIDGE, *Chem. Rev.* **102**, 1595 (2002).
- [10] D. BLUME, M. LEWERENZ, F. HUISKEN et M. KALOUDIS, *J. Chem. Phys.* **105**, 8666 (1996).
- [11] S. PAOLINI, F. ANCILOTTO et F. TOIGO, *J. Chem. Phys.* **126**, 124317 (2007).
- [12] A. CARRINGTON, C. A. LEACH, A. J. MARR, A. M. SHAW, M. R. VIANI, J. M. HUTSON et M. M. LAW, *J. Chem. Phys.* **102**, 2379 (1995).
- [13] T. DÖPPNER, T. DIEDERICH, S. GÖDE, A. PRZYSTAWIK, J. TIGGESBÄUMKER et K.-H. MEIWES-BROER, *J. Chem. Phys.* **126**, 244513 (2007).
- [14] T. DÖPPNER, T. DIEDERICH, A. PRZYSTAWIK, N. TRUONG, T. FENNEL, J. TIGGESBÄUMKER et K. MEIWES-BROER, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4639 (2007).
- [15] K. R. ATKINS, *Phys. Rev.* **116**, 1339 (1959).
- [16] W. L. McMILLAN, *Phys. Rev.* **138**, 442 (1965).
- [17] F. F. DA SILVA, P. WALDBURGER, S. JAKSCH, A. MAURACHER, S. DENIFL, O. ECHT, T. D. MÄRK et P. SCHEIER, *Chemistry Eur. J.* **15**, 7101 (2009).
- [18] M. LEWERENZ, *Quantum Monte Carlo*, Helsinki, MSME/CT, UMR 8208 CNRS, Université Paris Est (Marne-la-Vallée), 2011.
- [19] A. BRAUN et M. DRABELS, *J. Chem. Phys.* **127**, 114303 (2007).

- [20] A. BRAUN et M. DRABELLS, *J. Chem. Phys.* **127**, 114304 (2007).
- [21] A. BRAUN et M. DRABELLS, *J. Chem. Phys.* **127**, 114305 (2007).
- [22] M. SHAPIRO, *J. Phys. Chem.* **90**, 3644 (1986).
- [23] Y. AMATATSU, K. MOROKUMA et S. YABUSHITA, *J. Chem. Phys.* **94**, 4858 (1991).
- [24] Y. AMATATSU, S. YABUSHITA et K. MOROKUMA, *J. Chem. Phys.* **104**, 9783 (1996).
- [25] A. B. ALEKSEYEV, H.-P. LIEBERMANN et R. J. BUENKER, *J. Chem. Phys.* **126**, 234102 (2007).
- [26] C. R. EVENHUIS et U. MANTHE, *J. Phys. Chem.* **115**, 5992 (2011).
- [27] A. BOATWRIGHT, J. JEFFS et A. J. STACE, *J. Phys. Chem.* **111**, 7481 (2007).
- [28] P. J. DAGDIGIAN et M. H. ALEXANDER, *J. Chem. Phys.* **135**, 064306 (2011).
- [29] V. AQUILANTI, D. CAPPELLETTI, V. LORENT, E. LUZZATTI et F. PIRANI, *J. Phys. Chem.* **97**, 2063 (1993).
- [30] A. A. BUCHACHENKO, T. V. TSCHERBUL, J. KLOS, M. M. SZCZĘŚNIAK, G. CHALASIŃSKI, R. WEBB et L. A. VIEHLAND, *J. Chem. Phys.* **122**, 194311 (2005).
- [31] C. LÉONARD, F. LE QUÉRÉ et K. A. PETERSON, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1694 (2005).
- [32] O. ZATSARINNY, K. BARTSCHAT, J. Y. ZHANG et J. MITROY, *Mol. Phys.* **107**, 2387 (2009).
- [33] G. J. HOFFMAN, *J. Chem. Phys.* **361**, 68 (2009).
- [34] H. SCHÖBEL, P. BARTL, C. LEIDLMAIR, M. DAXNER, S. ZÖTTL, S. DENIFL, T. D. MÄRK, P. SCHEIER, D. SPÅNGBERG, A. MAURACHER et D. K. BOHME, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 243402 (2010).
- [35] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, R. LINDH, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ et al., *MOLPRO, version 2008.1, a package of ab initio programs*.
- [36] A. W. K. LEUNG, R. R. JULIAN et W. H. BRECKENRIDGE, *J. Comput. Phys.* **111**, 4999 (1999).
- [37] X. BU et C. ZHONG, *J. Mol. Struct.(Theochem)* **726**, 99 (2005).
- [38] R. E. OLSON et B. LIU, *Chem. Phys. Lett.* **56**, 537 (1978).
- [39] D. STÄRK et S. D. PEYERIMHOFF, *Mol. Phys.* **59**, 1241 (1986).
- [40] B. GEMEIN et S. D. PEYERIMHOFF, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 7 (1990).
- [41] J. N. MURRELL, F. Y. NAUMKIN et C. J. GRIFFITHS, *Mol. Phys.* **99**, 115 (2001).
- [42] A. A. BUCHACHENKO, J. JAKOWSKI, G. CHALASIŃSKI, M. M. SZCZĘŚNIAK et S. M. CYBULSKI, *J. Chem. Phys.* **112**, 5852 (2000).
- [43] L. A. VIEHLAND, B. R. GRAY et T. G. WRIGHT, *Mol. Phys.* **107**, 2127 (2009).
- [44] A. SZABO et N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry, introduction to advanced electronic structure theory*, Dover, 1989.

- BIBLIOGRAPHIE 167

- [72] U. KLEINEKATHÖFER, M. LEWERENZ et M. MLADENović, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4717 (1999).
- [73] H. B. YU et W. F. VAN GUNSTEREN, *Computer Phys. Comm.* **172**, 69 (2005).
- [74] V. AQUILANTI et G. GROSSI, *J. Chem. Phys.* **73**, 1165 (1980).
- [75] J. MA et J. E. STRAUB, *J. Chem. Phys.* **101**, 533 (1994).
- [76] A. I. KRYLOV, R. B. GERBER et R. D. COALSON, *J. Chem. Phys.* **105**, 4626 (1996).
- [77] M. LEWERENZ, "VIBVAR" est un programme qui résoud l'équation de Schrödinger radiale d'un système à deux dimension. "marius.lewerenz@univ-mlv.fr", Université Paris-Est Marne-La-Vallée.
- [78] A. MESSIAH, *Quantum Mechanics*, Dover, 1999, ISBN 0486409244.
- [79] H. LEFEBVRE-BRION et R. W. FIELD, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, ELSEVIER, 2004.
- [80] M. H. KALOS et P. A. WHITLOCK, *Monte Carlo Methods*, Wiley-VCH, second, revised and enlarged edition edition, 2008.
- [81] M. LEWERENZ, *J. Chem. Phys.* **106**, 4596 (1997).
- [82] M. LEWERENZ, *J. Chem. Phys.* **104**, 1028 (1996).
- [83] D. BLUME, M. LEWERENZ et K. B. WHALEY, *J. Chem. Phys.* **107**, 9067 (1997).
- [84] D. BLUME, M. LEWERENZ et K. B. WHALEY, *Math. Comput. Simul.* **47**, 135 (1998).
- [85] D. BLUME, M. MLADENović, M. LEWERENZ et K. B. WHALEY, *J. Chem. Phys.* **110**, 5789 (1999).
- [86] F. PAESANI, F. A. GIANTURCO, M. LEWERENZ et J. P. TOENNIES, *J. Chem. Phys.* **112**, 2239 (1999).
- [87] P. SLAVÍČEK et M. LEWERENZ, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1152 (2010).
- [88] D. M. CEPERLEY, *An Overview of Quantum Monte Carlo Methods*, volume 71 of *Reviews in Mineralogy, Geochemistry*, MINERALOGICAL SOC AMER, 3635 CONCORDE PKWY STE 500, CHANTILLY, VA 20151-1125 USA, 2010.
- [89] B. L. HAMMOND, J. W.A. LESTER et P. J. REYNOLDS, *Monte Carlo Methods in Ab initio Quantum Chemistry*, World Scientific, 1994.
- [90] P. J. REYNOLDS, D. M. CEPERLEY, B. J. ALDER et W. A. LESTER, JR., *J. Chem. Phys.* **77**, 5593 (1982).
- [91] W. L. McMILLAN, *Phys. Rev.* **138**, A 442 (1965).
- [92] M. LEWERENZ, *Principle of Variational Quantum Monte Carlo*, Lecture.
- [93] J. E. VINCENT, *Quantum Monte Carlo Calculations of the electronic excitation of Ge atoms, molecules and nanoclusters using core-polarization potentials*, Thèse de doctorat, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2007.
- [94] N. BOGOLIUBOV et D. N. ZUBAREV, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **28**, 129 (1955).

- [95] D. BOHM, *Quantum Theory*, Dover, unabridged edition, 1989.
- [96] A. M. GARDNER, C. D. WITHERS, J. B. GRANEK, T. G. WRIGHT, L. A. VIEHLAND et W. H. BRECKENRIDGE, *J. Phys. Chem.* **114**, 7631 (2010).
- [97] D. E. WOON et T. H. DUNNING, JR., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [98] D. E. WOON et T. H. DUNNING, JR., *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- [99] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing, 3rd Ed.*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [100] H. PARTRIDGE, C. W. BAUSCHLICHER et S. R. LANGHOFF, *J. Phys. Chem.* **96**, 5350 (1992).
- [101] J. T. HOUGEN, *J. Mol. spect.* **42**, 381 (1972).
- [102] A. G. KHRAPAK, *JETP Lett.* **86**, 252 (2007).
- [103] A. G. KHRAPAK et W. F. SCHMIDT, *Int. J. Mass Spectrom.* **277**, 236 (2008).
- [104] T. DÖPPNER, T. DIEDERICH, J. TIGGESBÄUMKER et K. H. MEIWES-BROER, *Eur. Phys. J. D* **16**, 13 (2001).
- [105] MOLECULES, "Molecules" est un logiciel commercialisé qui visualise les structures moléculaires avec leurs configurations en format 3D. mob.sci@gmail.com.
- [106] J. HILL, S. MAZUMDER et K. A. PETERSON, *J. Chem. Phys.*, 054108 (2010).
- [107] S. F. BOYS et F. BERNARDI, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [108] J. DABROWSKI, G. HERZBERG et K. YOSHINO, *J. Mol. spect.* **89**, 491 (1981).
- [109] M. Z. LIAO, K. BALASUBRAMANIAN, D. CHAPMAN et S. H. LIN, *J. Chem. Phys.* **111**, 423 (1987).
- [110] R. E. OLSON et B. LIU, *Chem. Phys. Lett.* **56** (1978).
- [111] B. BRUNETTI, F. VECCHIOCATTIVI, A. AGUILAR-NAVARRO et A. SOLÉ, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 245 (1986).
- [112] D. HAUSAMANN et H. MORGNER, *Mol. Phys.* **54**, 1085 (1985).
- [113] T. M. KOJIMA, N. KOBAYASHI et Y. KANEKO, *Z. Für Phys. D-Atoms Mol. and Clust.* **22**, 645 (1992).
- [114] C. A. BRINDLE, M. R. PRADO, K. C. JANDA, N. HALBERSTADT et M. LEW-ERENZ, *J. Chem. Phys.* **123**, 064312 (2005).
- [115] K. A. PETERSON, B. C. SHEPLER, D. FIGGEN et H. STOLL, *Phys. Chem. A* **110**, 13877 (2006).
- [116] A. D. KOUTSELOS, E. A. MASON et L. A. VIEHLAND, *J. Chem. Phys.* **93**, 7125 (1990).
- [117] A. KRAMIDA, Y. RALCHENKO, J. READER et NIST ASD TEAM (2012), NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.0), [Online]., <http://physics.nist.gov/asd>, 2012.
- [118] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2.3.1 edition, 2012, <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>.
- [119] A. I. KRYLOV, *Reactions in Molecular Solids*, Thèse de doctorat, Hebrew University, 1996.